

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
JULIO DE MESQUITA FILHO
INSTITUTO DE QUÍMICA

VICENTE DE PAULO BORGES MARQUES

Propriedades elétricas e modelagem da barreira de potencial do sistema
varistor à base de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, com parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Mario Cilense.

Araraquara-SP

2005

VICENTE DE PAULO BORGES MARQUES

Propriedades elétricas e modelagem da barreira de potencial do sistema
varistor à base de SnO₂-TiO₂

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, com parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 14 de abril de 2005.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mario Cilense.
Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos
Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

Dr. Paulo Roberto Bueno
Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

Prof. Dr. Edson Roberto Leite.
Univ. Fed. de S. Carlos – UFSCar, São Carlos.

Prof^ª. Dr^ª. Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Sousa.
Univ. Fed. de S. Carlos – UFSCar, São Carlos.

Dedico aos meus pais José Carlos
Marques Maria Borges (in memoriam)
Pelo amor, carinho, compreensão e por
ter acreditado em mim.

A minha esposa Ângela e filhos,
Valeria, Roberto, Stephanie aos meus
netos Lucas e Gabriel por compreender
minha necessidade de buscar
conhecimento.

Há coisas na vida que nos fazem viver para vencer. Um sonho, talvez.
Um pequeno desejo do nosso coração ou até grandes planos a se realizar.
Contudo, aparecem situações em que abatem a nossa alma e deixamos de
sonhar, planejar e crer que um milagre pode acontecer. De repente encontramos
algo forte, sustentador, uma solução que faz levantar, sorrir e ajuda a caminhar.
Então começamos a ter outras visões e novos pensamentos. Os sonhos e planos,
agora, são maiores. E o porquê de tudo isso é simples, mas grandioso:
encontramos a solução e o motivo das vitórias em Deus!

Stephanie Marques

AGRADECIMENTOS

Ao professor Mário Cilense, pela oportunidade de ter desenvolvido este trabalho, pela confiança, incentivo, amizade, companheirismo e orientação.

Aos professores José Arana Varela e Elson Longo, pelo apoio, confiança, pelas discussões, sugestões. E por ter cedido seus laboratórios para o desenvolvimento do meu trabalho.

A professora Maria Aparecida Zaghete, sem a sua atenção e amizade não teria conseguido.

Ao professor Carlos de Oliveira (Carlão), obrigado pelo ensinamento em cristalografia e pelos refinamentos usando o método Rietveld.

Agradeço de coração as técnicas em raios X Neide e D. Maria do Lab. Tecnologia. Obrigado por ser tão especial e por ter colaborado para a realização de um sonho.

Aos amigos, Eder, Vegner e Marcio, às amigas Daniela e Selma. Obrigado por ter pela ajuda nos momentos de dificuldade..

Agradeço a todo o pessoal do Maranhão que estiveram comigo durante esses vinte meses. Siqueira, Parga, Denilson, Francisco, Delba, Adaci, Erica, Mirzia e Graça. Obrigado por estarem ao meu lado.

Agradeço a todos do LIEC de Araraquara e São Carlos que de uma forma indireta colaboram para a minha formação.

Ao CEFET-MA, pela liberação para cursar o doutorado.

Agradeço a todos que fazem parte desta cidade que me acolheu de forma carinhosa, com saudade e muita dor que a deixo.

Ti amo Araraquara.

RESUMO

Estudos preliminares foram realizados em cerâmicas com propriedades varistoras, à base, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$, com adições de Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 e Al_2O_3 , preparados por meio de misturas de óxidos em moinho de alta energia, sinterizados em forno tubular na temperatura de 1250°C durante 90 min em atmosfera de oxigênio, argônio e ambiente. Foram caracterizados quanto à densidade e propriedades elétricas. Terminada essa etapa, o sistema escolhido foi aquele que melhor se adaptou ao propósito do estudo desse trabalho. O sistema escolhido, $\text{SnO}_2\text{-}0,75\text{TiO}_2\text{-}0,1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Nb}_2\text{O}_5$ mol %, foi preparado nas mesmas condições que na fase preliminar, sinterizados em atmosfera ambiente, tratados termicamente a 900°C durante 60 min em atmosfera de oxigênio, e a pressão reduzida (10^{-2} torr). Em seqüência, essas amostras foram caracterizadas quanto as suas propriedades elétricas (medida tensão-corrente, espectroscopia de impedância e microscopia de força eletrostática) e microestruturais (difração de raios x, microscopia eletrônica de varredura, análise de EDX, análise de EDS, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios x). A medida da altura da barreira foi obtida por meio da técnica de microscopia de força eletrostática através de uma modelagem matemática.

Palavras-chaves: varistores; espectroscopia de impedância; microscopia de força eletrostática.

ABSTRACT

In the present thesis it was studied nonohmic electronic ceramics based on $\text{SnO}_2\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{Co}_2\text{O}_3$ ternary systems doped with Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 and Al_2O_3 . These systems were prepared using traditional ball milling oxide mixture process. The sintering was conducted using tubular furnace at $1250\text{ }^\circ\text{C}$ for 90 min in different atmospheres: oxygen, argon and ambient atmosphere. Structural, density and electrical properties were investigated in all of the systems. The system presenting superior electrical properties was chosen to be studied concerning relationship between microstructural features and electrical properties. Therefore, $\text{SnO}_2\text{-}0.75\text{TiO}_2\text{-}0.1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0.05\text{Nb}_2\text{O}_5$ % mol composition was thermal treated at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min at oxygen-rich and oxygen-poor (10-2torr) atmospheres. After this step, the system was characterized by using different electrical, structural and microstructural techniques (current-voltage, impedance spectroscopy and electronic force image, X-ray diffraction, scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray (EDX), energy dispersive spectroscopy (EDS) and transmission electron microscopy (TEM). The potential barrier was mathematical modeled according to electrostatic force images. The mathematical treatment is based on a matrix systems applied to each potential difference existing in the sample. From the solution of the matrix system it is possible to obtain the barrier height as a function of the applied potential.

Keywords: varistor; impedance spectroscopy; electrostatic force microscopy.

LISTA DE SIMBOLOS

α - coeficiente não linear

E_r – campo de ruptura

I_f – corrente de fuga

ϕ_b – altura da barreira.

ω - largura da barreira

φ - ângulo de fase

V_{ss} – volume da célula unitária

M_s - massa seca

M_u - massa úmida

M_i - massa imersa

ρ_{H_2O} = densidade da água na temperatura de medida.

ρ - desidade aparente

E – campo elétrico

J – densidade de corrente

V – diferença de potencial

L = altura da amostra

A = Área do eletrodo depositado na superfície da amostra.

\bar{n} – número médio de grão

V_r – tensão de ruptura.

Hz – freqüência.

$h\nu$ - energia de excitação

ac – corrente alternada

dc – corrente contínua

Q_e – carga de oscilação.

Q_s – carga estática.

$|Z|$ - módulo do vetor impedância

R – resistência elétrica

C – capacitância.

q – carga do eletrôn

V_{cg} – tensão no contorno de grão

d_m – tamanho médio do grão.

N_{IS} – densidade de estado

N_d – número de doadores

Z' – impedância do eixo real

Z'' – impedância no eixo imaginário.

ϕ - função trabalho.

LISTAS DE FIGURAS

- Figura.1.1. Determinação do “gap” de miscibilidade no binário SnO₂-TiO₂. Solução foi determinada usando uma composição simples de (50% mol TiO₂). Círculos abertos uma fase, fechados mistura mecânica e triângulos representam composição entre 20 e 80 % mol TiO₂. Triângulo aberto, uma fase. Triângulo, fechado duas fases. 21
- Figura 1.2. Célula unitária da estrutura do SnO₂, círculos grandes indica oxigênio, círculos pequenos indicam estanho (www.webelements.com). 25
- Figura 1.3. Diagrama da banda de energia para dois grãos semicondutores e região de contorno. (a) Esquema do contorno de dois grãos.(b) banda de ligação nos grãos e aumento do nível de Fermi no contorno, à tensão de zero “bias” (c) aplicação de uma tensão, causando um aumento na camada de depleção. 27
- Figura 1.4. Modelo da barreira de potencial proposto por Gupta et al., (1985). 30
- Figura 1.5. Modelo de Barreira de potencial proposto por Leite, (1990). 31
- Figura 1.6. Modelo da barreira de potencial nos varistores de SnO₂ proposto por Bueno et al., (1998). 32
- Figura 1.7. Gráfico de Arrhenius condutividade em função da temperatura. 39
- Figura 1.8. Figura de Lissajus. 41
- Figura 1.9. Gráfico de Nyquist mostrando o vetor de impedância, a frequência angular e o ângulo de fase. 43
- Figura 1.10. Circuito equivalente com uma constante de tempo 43
- Figura 1.11. Gráfico de Bode para uma constante de tempo. 43
- Figura 1.12. Diagramas de impedância para circuitos RC: a) em série, b) em paralelo, c) em paralelo associado a uma capacitância C₂ (WEST, 1984). 44
- Figura 1.13. Circuito elétrico com resistor R e EFC em paralelo (MACDONALD,1987). 48
- Figura 1.14. Representação micrográfica da interface entre dois grãos: (a) situação real, (b) situação ideal, (c) circuitos elétricos equivalentes segundo Bauerle, (1969) e (d) segundo Schouler, (1979) 51
- Figura 2.1. Fluxograma adotado para procedimento dos estudos preliminares (parte I). 56
- Figura 2.2.1. Gráficos de ensaios dilatométrico com razão de aquecimento de 5 °C.mim⁻¹ até 1400°C para análise da temperatura ótima de sinterização 64
- Figura 2.2.2. Difração de raios X para os sistemas: (a) Sn₂₅TiCo₂O₅Nb₀₅Al; (b) Sn₅TiCo₂O₅Nb₀₅Al; (c) Sn₇₅TiCo₂Nb₀₅Al; (d) Sn₂₅TiCo₂Nb₀₅Cr; (e) Sn₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr; (f) Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr. 65

Figura. 2.2.3. Curva característica densidade de corrente em função campo elétrico dos sistemas sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C com razão de aquecimento e esfriamento a 5°C.min⁻¹ (a) Sn₂₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al, (b) Sn₂₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (c) Sn₂₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (d) Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (e) Sn₂₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (f) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (g) Sn₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al, (h) Sn₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (i) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (j) Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al, (k) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr (l) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al 66

Figura. 2.2.4. Curva característica densidade de corrente em função campo elétrico dos sistemas sinterizados em atmosfera de oxigênio a 1250°C com razão de aquecimento e esfriamento de 5°C.min⁻¹. (a) Sn₂₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (b) Sn₂₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (c) Sn₂₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (d) Sn₂₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al 67

Figura. 2.2.5. Curva característica densidade de corrente em função campo elétrico dos sistemas sinterizados em atmosfera de argônio a 1250°C com razão de aquecimento e resfriamento de 5°C.min⁻¹. (a) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (b) Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (c) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (d) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (e) Sn₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al, (f) Sn₂₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (g) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (h) Sn₂₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al, (i) Sn₂₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr (j) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (k) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr (l) Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al. 67

Figura 2.2.6. Gráfico de Nyquist dos sistemas estudados a temperatura de 250°C, sinterizados em atmosfera (a) oxigênio, (b) ambiente, (c) argônio. 70

Figura 2.2.7. Curvas características experimental e calculada do diagrama de Nyquist ajustadas pelo programa Zveiw método (Boukamp) a 250°C dos sistemas (a) Sn₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (b) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (c) Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (d) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (e) Sn₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al, (f) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (g) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (h) Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al, (i) Sn₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (j) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (k) Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (l) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (m) Sn₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al, (n) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (o) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (p) Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al, (q) Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (r) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (s) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (t) Sn₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, (u) Sn₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al, (v) Sn₇₅TiCo₂₀5Ta₀₅Cr, (x) Sn₅TiCo₂₀5Ta₀₅Al, (z) Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Al 73

Figura 3.1. Fluxograma adotado para procedimento (Parte II). 75

Figura 3.2. Diagrama de um microscópio de força eletrostática (MFE) 79

Figura. 3.2.1. Difratoograma do sistema Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, tratado a 900°C por 60 min.(a) baixo vácuo e (b)atmosfera rica em oxigênio. 83

Figura. 3.2.2. Espectro XPS de longo alcance do sistema Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, tratada termicamente a 900°C, atmosfera rica em oxigênio, por 60 mim 84

Figura. 3.2.3. Espectro XPS de longo alcance do sistema Sn₇₅TiCo₂₀5Nb₀₅Cr, tratada termicamente a 900°C em baixo vácuo (10⁻² torr), por 60 mim. 85

- Figura 3.2.4. Espectro do XPS em alta resolução do pico de oxigênio do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr, tratada termicamente a 900°C, atmosfera rica em oxigênio, por 60 min. 85
- Figura 3.2.5. Espectro do XPS em alta resolução pico de oxigênio do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr, tratado termicamente a 900°C, em baixo vácuo (10⁻² torr), por 60 min. 86
- Figura 3.2.6. Micrografia característica do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr (a) sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min, (b) sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado a 900°C por 60 min, em baixo vácuo, (c) sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado a 900°C por 60 min em atmosfera rica de oxigênio. 88
- Figura 3.2.7. Espectro de raios x do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr, sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado a 900°C, por 60 min em atmosfera rica em oxigênio. 89
- Figura 3.2.8 Espectro de raios x do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr, sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado a 900°C, por 60 min em baixo vácuo. 89
- Figura 3.2.9. Espectro da análise dispersiva de raios x (EDS) para o sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr, sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado em atmosfera de oxigênio a 900°C por 60 min. (1) região do contorno de grão, (2) região do grão. 90
- Figura 3.2.10. Espectro da análise dispersiva de raios x (EDS) para o sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr, sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado em baixo vácuo a 900°C por 60 min. (1) e (2) região de contorno, (3) região do grão. 91
- Figura 3.2.11. Detalhes da micrografia e espectro do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min, (a) tratado em atmosfera de oxigênio, (b) tratado em baixo vácuo. 92
- Figura 3.2.12. Micrografia do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratada a 900°C (a) em oxigênio, (b) em baixo vácuo. 93
- Figura 3.2.13. Espectro do EDX do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr tratado a 900°C por 60 min em atmosfera, (a) de oxigênio (b) baixo vácuo. 94
- Figura 3.2.14. Curva de densidade de corrente em função do campo de ruptura do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr, sinterizado a 1250°C, por 90 minutos. (a) atmosfera ambiente, (b), (c) e (d) tratado a 900°C por 30, 60, 90 min de tratamento de oxigênio, respectivamente, (e) tratado a 900°C por 60 min em baixo vácuo. 95

- Figura 3.2.15. Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 150°C, 200°C, 250°C e 300°C do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente. 97
- Figura 3.2.16. Curva de ajuste, experimental e teórico, obtido pelo programa Zview na temperatura de 250°C em atmosfera ambiente. 97
- Figura 3.2.17. Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C e 300°C do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente, posteriormente em condições de baixo vácuo (10⁻² torr) tratado termicamente a 900°C durante 60 min. 98
- Figura 3.2.18. Curva de ajuste, experimental e teórico, obtido pelo programa Zview na temperatura de 250°C tratado em baixo vácuo a 900°C por 60 min. 98
- Figura 3.2.19. Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C e 300°C do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente, posteriormente sob atmosfera de oxigênio, tratado termicamente a 900°C durante 30 min. 99
- Figura 3.2.20. Curva de ajuste, experimental e teórico, obtido pelo programa Zview o na temperatura de 250°C tratado em atmosfera rica em oxigênio a 900°C por 30 min. 99
- Figura 3.2.21. Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C e 300°C do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente, posteriormente sob atmosfera de oxigênio, tratado termicamente a 900°C durante 60 min. 100
- Figura 3.2.22. Curva de ajuste, experimental e teórico, obtido pelo programa Zview na temperatura de 250°C tratado em atmosfera rica em oxigênio a 900°C por 60 min. 100
- Figura 3.2.23. Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C e 300°C do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente, posteriormente sob atmosfera de oxigênio, tratado termicamente a 900°C durante 90 min. 101
- Figura 3.2.24. Curva de ajuste, experimental e teórico, obtida pelo programa Zview na temperatura de 250°C tratado em atmosfera rica de oxigênio a 900°C por 90 min. 101
- Figura. 3.2.25. Diagrama de Bode na temperatura de 250°C, do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente, posteriormente tratado termicamente a 900°C (1) atmosfera rarefeita durante 60 min; (2) como sinterizado; (3) atmosfera de oxigênio durante 30, 60 e 90 min respectivamente. 102

- Figura 3.2.26. Curvas de Arrhenius, para o sistema Sn75TiCo₂05Nb05Cr. (a) como sinterizada a 1250°C por 90 mim, (b) tratada em baixo vácuo a 900°C por 60 mim, tratada em atmosfera de oxigênio à 900°C por; (c) 30 mim; (d) 60 mim; (e) 90 mim, 104
- Figura 3.2.27. Diagrama do comportamento Mott – Schottky para o sistema Sn75TiCo₂05Nb05Cr a temperatura ambiente. 106
- Figura 3.2.28. Curva $C'' = G / \omega$ em função da atmosfera, para o sistema Sn75TiCo₂05Nb05Cr, mostrando o processo de relaxação associada as armadilhas de estado no contorno de grão e o processo de condução a baixa frequência, para o sistema tratado em atmosfera de oxigênio e em baixo vácuo. 108
- Figura 3.2.29. Diagramas de impedância (Z^*) para o sistema Sn75TiCo₂05Nb05Cr sinterizada a 1250°C durante 90 min e tratado a 900°C por 60 mim, (a) em atmosfera de oxigênio, (b) em baixo vácuo. 109
- Figura 3.2.30 Representação do circuito equivalente do processo de relaxação (a) Debye (b) Cole-Cole, junto com a resistência no contorno de grão (R_{cg}). Em (b) a impedância do elemento Q_{c-c} é equivalente para $1/Q_{c-c}(i\omega)^\beta$, onde $0 \leq \beta \leq 1$. Quando $\beta=0$, $1/Q_{c-c} = R_t$ 110
- Figura 3.2.31. (a) Imagem topográfica NC-MFA do sistema Sn75TiCo₂05Nb05Cr sinterizadas a 1250°C e tratado em atmosfera de oxigênio a 900°C por 60mim. (b) Imagem MFE (microscopia de força eletrostática) adquirida através da imagem topográfica NC-MFA, os pontos pretos indicam as barreiras de potencial elétrico. 110
- Figura 3.2.32. (a) Imagem topográfica NC-MFA do sistema Sn75TiCo₂05Nb05Cr sinterizadas a 1250°C e tratado em baixo vácuo a 900°C por 60mim. (b) Imagem MFE (microscopia de força eletrostática) adquirida através da imagem topográfica NC-MFA, os pontos pretos indicam as barreiras de potencial elétrico. 111
- Figura 3.2.33. Gráfico obtido através da microscopia de força eletrostática (a) sistema tratado em atmosfera de oxigênio a temperatura de 900°C por 60 min. (b) sistema tratado a baixo vácuo em temperatura de 900°C por 60 min. 112

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1.1. Notação de Kröger-Vink para defeitos puntiformes	37
Tabela 1.2. Valores de capacitância e suas possíveis interpretações	50
Tabela 2.1. Origem e grau de pureza dos óxidos utilizados.	55
Tabela 2.2.1. Nomenclatura utilizada para os sistemas estudados. (em % molar).	61
Tabela 2.2.2. Relação das densidades para os sistemas estudados em relação a densidades do SnO ₂ puro.	62
Tabela 2.2.3. Valores do campo elétrico de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α) e corrente de fuga (I_f) em amostra sinterizadas a 1250°C com razão de aquecimento e esfriamento a 5°C.min ⁻¹ em atmosfera: oxigênio, argônio e ambiente	68
Tabela 2.2.4. Valores da resistência e capacitância analisados na temperatura de 250°C, sinterizados a 1250°C em diferentes atmosferas (oxigênio, argônio e ambiente).	74
Tabela 3.2.1. Resultados dos refinamentos usando método de Rietveld (programa GSAS).	84
Tabela 3.2.2. Valores obtidos no espectro de XPS do sistema Sn ₇₅ TiCo ₂₀ Nb ₀₅ Cr tratado a 900°C em atmosfera rica em oxigênio.	86
Tabela 3.2.3. Valores obtidos no espectro de XPS do sistema Sn ₇₅ TiCo ₂₀ Nb ₀₅ Cr tratado a 900°C em baixo vácuo (10 ⁻² torr).	87
Tabela 3.2.4. Valores obtidos coeficiente não linear (α), campo de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f), tamanho médio de grão (TGM) e tensão no contorno de grão (V_{cg}).	79
Tabela 3.2.5. Energias de ativação calculadas através das curvas de Arrhenius para região de um semicírculo.	104
Tabela 3.2.6. Valores da barreira de potencial tipo Schottky do sistema varistor Sn ₇₅ Co ₂₀ Nb ₀₅ Cr, sendo: (ϕ_b) altura da barreira; (N_d) numero de doadores; (N_{IS}) numero de aceitadores e (ω) largura da barreira.	107
Tabela 3.2.7 Valores obtidos para altura da barreira (ϕ_b) por análises complexas Mott-Schottky e microscopia de força eletrostática (EFM).	112

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Propriedades físicas do SnO₂	25
1.2. Barreira de potencial	26
1.3. Condutividade elétrica	36
1.3.1. Estrutura e formação de defeitos	36
1.3.2. Mobilidade e condutividade	37
1.4. Espectroscopia de impedância	40
1.4.1. Análise dos diagramas de impedância	42
1.4.2. Análise de circuitos elétricos equivalentes	44
1.4.3. Cálculo da constante dielétrica	49
1.4.4. Modelo de bloqueio	50
1.4.4.1. Modelo de Bauerle	51
1.4.5. Funções relacionadas à impedância	52
1.5. OBJETIVO	52
2. PARTE I	54
2.1. MATERIAIS E METODOS	55
2.1.1. Materiais utilizados	55
2.1.2. Preparação das amostras	56
2.1.2.1. Mistura dos pós	56
2.1.2.2. Conformação dos pós	56
2.1.2.3. Dilatometria	57
2.1.2.4. Sinterização	57
2.1.3. Caracterização física	57
2.1.3.1. Densidade de Arquimedes	57
2.1.3.2. Difração de raios X	58
2.1.4. Caracterização elétrica	58
2.1.4.1. Determinação do coeficiente não linear e tensão de ruptura	58
2.1.4.2. Espectroscopia de impedância	60
2.2. RESULTADO E DISCUSSÃO	61

SUMÁRIO

2.2.1. Análise das densidades	61
2.2.2. Dilatometria	62
2.2.3. Análise de difração de raios X	64
2.2.4. Medidas de tensão-corrente	66
2.2.5. Espectroscopia de impedância	69
3. PARTE II	75
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	75
3.1.1. Preparação das amostras	76
3.1.1.1. Sinterização	76
3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura	76
3.1.3. Análise de energia dispersiva de raios X	77
3.1.4. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X	77
3.1.5. Microscopia de força eletrostática	78
3.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão	81
3.2. RESULTADO E DISCUSSÃO	82
3.2.1. Difração de raios X	82
3.2.2. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X	84
3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura	87
3.2.4. Análise de energia dispersiva de raios X	89
3.2.5. Espectroscopia de dispersão de raios X	90
3.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão	93
3.2.7. Caracterização elétrica	95
3.2.7.1. Medida de tensão-corrente	95
3.2.7.2. Espectroscopia de impedância	96
3.2.7.2.1. Gráfico de Arrhenius	102
3.2.7.3. Modelo de barreira	104
3.2.7.3.1. Microscopia de força eletrostática	110
4. CONCLUSÕES.	113
5. REFERÊNCIAS.	115

1. INTRODUÇÃO.

Os varistores são dispositivos cerâmicos empregados na proteção de circuitos elétricos e eletrônicos. Estes dispositivos são sensíveis às variações elétricas e sua principal função é limitar a tensão transiente dentro de uma faixa de interesse, sem atingir sua autodestruição. A característica importante dos varistores é sua elevada capacidade de absorção de energia.

A primeira publicação sobre materiais com propriedades varistoras data de 1957, quando Valeev e Mashkovich descobriram que o sistema binário ZnO-TiO₂ possuía propriedades não ôhmicas. Outros estudos em sistemas binários ZnO-Bi₂O₃ e ZnO-Al₂O₃ realizados por M.S. Kosman e colaboradores 1961, mostraram que esses sistemas poderiam ser utilizados como varistores.

Em 1971, Matsuoka e colaboradores obtiveram varistores cerâmicos multicomponentes, (97ZnO-Sb₂O₃-0,5MnO-0,5CoO-0,05Cr₂O₃, mol%) com coeficiente não linear ($\alpha=50$) com propriedades melhores que aquelas obtidas para sistemas binários.

O sistema binário SnO₂-TiO₂, além das propriedades sensoras de gases, pode apresentar propriedades elétricas como: varistores, resistores e capacitores, dependendo das características do aditivo adicionado.

Varistores com base no dióxido de estanho (SnO₂) e dióxido de titânio (TiO₂) possuem um grande potencial tecnológico. Estudos estão sendo realizados no CMDMC-LIEC de São Carlos e de Araraquara, visando otimizar as propriedades dos varistores a base de SnO₂, em alta tensão e a base de (Sn.Ti)O₂, em de baixa tensão.

O TiO₂ tem despertado grande interesse por apresentar propriedades muito semelhantes às do SnO₂ quando sinterizado, possuindo aplicações varistoras de baixa tensão. (SANTOS et al., 1998), sensores de gases (ZAKRZEWSKA et al., 1997),

(RADECKA., 1998), (SERMON et al., 1997), dispositivo ótico (YE et al., 1997), células solares (KOCEMBA et al., 1996), catalizadores (LIM et al, 1997).

Yan e Rhodes em (1987) foram os primeiros a apresentar o dióxido de titânio como uma cerâmica eletrônica com propriedades varistoras. Utilizando este sistema, dopado com os óxidos de Nb e Ba, conseguiram obter varistores de baixa tensão e com coeficiente de não linearidade entre 3 e 4.

Na tentativa de obter uma cerâmica eletrônica à base de TiO_2 , com características varistoras tão promissoras quanto as obtidas pelos trabalhos citados na literatura, foi analisado a adição de nióbio e cromo na cerâmica à base de TiO_2 . O Nb_2O_5 promove um aumento de condutividade eletrônica, devido à substituição de Ti^{+4} por Nb^{+5} na rede, (BUENO et al., 1996). Fenômeno inverso ocorre com a presença de Cr^{+3} na rede do TiO_2 , que leva à formação de uma pequena segregação no contorno de grão proporcionando um aumento na resistividade do sistema.

Estes aditivos induzem defeitos na rede cristalina, sendo responsáveis pelas propriedades varistoras do TiO_2 , podendo ser explicado pela formação das barreiras de potenciais do tipo Schottky nos contornos dos grãos.

Sousa et al., (2002), estudaram o efeito do Ta_2O_5 e Cr_2O_3 nas propriedades elétricas do varistor a base de TiO_2 . No sistema (99,71 TiO_2 .-0,25 Ta_2O_5 .-0,02 MnO_2 .-0,025 Cr_2O_3 , mol %) foi obtido coeficiente de não linearidade (α) igual a 8 e campo de ruptura (E_r) igual a 34 (V/cm). Após, tratamento térmico em atmosfera de oxigênio houve aumento do coeficiente de não linearidade (α), para 11 e campo de ruptura (E_r), para 110 (V/cm). Estes resultados conduzem a hipóteses que houve adsorção de espécies de oxigênio na região do contorno do grão. O Cr'_{Ti} , aumenta a adsorção destas espécies na interfase do contorno de grão, promovendo uma diminuição da condutividade nos referidos contornos.

O emprego do BaO, MnO₂, Nb₂O₅, Cr₂O₃ e Bi₂O₃ como aditivos, aumenta a quantidade de defeitos na rede cristalina, favorecido o processo de densificação do TiO₂ formando solução sólida ou fase líquida (SANTHOSH, KARAT e DATE., 1996). Elementos químicos com valência +5 tem sido usado como agente densificante do TiO₂, para reduzir a pressão parcial do oxigênio, modificando a concentração de vacâncias, portanto, aumenta a condutividade elétrica do TiO₂ (SOUSA et al., 2004).

Em estudo recente, verificou-se um coeficiente de não linearidade, 900 para o sistema, CaCu₃Ti₄O₁₂ (SUNG et al., 2004).

A boa estabilidade das propriedades sensoras do SnO₂ para gases redutores, combinados com a boa estabilidade química do TiO₂, a baixas temperaturas, estimularam estudos de soluções sólidas de SnO₂-TiO₂.

Em uma solução sólida entre SnO₂ e TiO₂, a variação de entalpia da mistura é quase nula, conseqüentemente a equação de volume da célula unitária pode ser escrita como:

$$V_{ss} = X_{SnO_2} V_{SnO_2} + X_{TiO_2} V_{TiO_2} \quad (1.1)$$

onde, V_{ss} é o volume da célula unitária da solução sólida do sistema, X_{SnO_2} e X_{TiO_2} são as frações em mol de SnO₂ e TiO₂, respectivamente. V_{SnO_2} e V_{TiO_2} são os volumes das células unitárias do SnO₂ e TiO₂, respectivamente, (BUENO et al., 2003).

A termodinâmica e as propriedades cinéticas estruturais entre solução sólida SnO₂-TiO₂, tem sido estudado exhaustivamente. Entretanto, propriedades relevantes para aplicações do binário (Sn,Ti)O₂ tem sido pouco investigada, (BUENO et al., 2003).

A figura 1.1 ilustra uma representação esquemática do diagrama de fase para a composição binária no estado sólido SnO₂-TiO₂. Neste diagrama mostra as regiões do “gap” de miscibilidade, e da solução sólida tal como proposto por (STUBICAN et al., 1970) e (PARK et al., 1975).

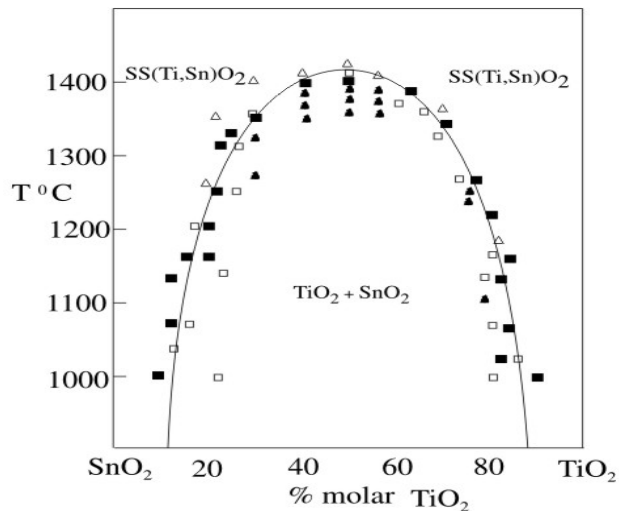
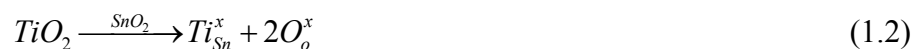


Figura.1.1. Determinação do “gap” de miscibilidade no binário SnO₂-TiO₂. Solução foi determinada usando uma composição simples de (50% mol TiO₂). Círculos abertos uma fase, fechados mistura mecânica e triângulos representam composição entre 20 e 80 % mol TiO₂. Triângulo aberto, uma fase. Triângulo, fechado duas fases.

O TiO₂, assim como o SnO₂, possui estrutura tetragonal do tipo rutilo, sendo um semicondutor *tipo-n*, ambos formam solução sólida. O TiO₂ diferencia-se do SnO₂ no seu comportamento durante a sinterização, apresentando altos níveis de densificação mesmo na ausência de aditivos, contrários às cerâmicas à base de SnO₂, as quais, sem a presença de aditivos, apresenta mínima densificação após sinterização, independente da temperatura e atmosfera de tratamento, (CERRI et al., 1996). A adição de pequenas concentrações de TiO₂ ao SnO₂ proporciona um aumento na densidade, em substituição do Sn⁺⁴ por Ti⁺⁴ (ou Ti⁺⁴ por Sn⁺⁴ na rede do SnO₂, formando uma solução sólida. Entretanto, no sistema binário (Sn, Ti)O₂ não há formação de vacância de oxigênio conforme a equação (1.2):



O SnO₂ é particularmente interessante em aplicações como sensor de gases devido a sua elevada área superficial (9,2 m². g⁻¹), quando sinterizado, o que permite uma elevada sensibilidade à adsorção de gases, os quais podem ser obtidos em temperaturas de operações relativamente baixas, (BARRADO et al., 2000).

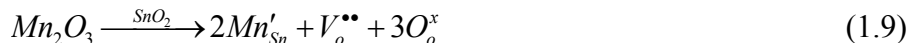
A utilização de alguns aditivos, com finalidade de controlar as propriedades elétricas e a sinterização em alguns óxidos semicondutores são responsáveis pelas modificações de parâmetros específicos das cerâmicas eletrônicas. O tipo e a quantidade do aditivo são estabelecidos em função das propriedades desejadas para cerâmica. Os estudos sobre a formação de solução sólida entre o aditivo e o SnO₂, demonstram que pode haver mudança da condutividade elétrica, devida a densificação desta cerâmica na presença de determinados aditivos. Este controle é importante para obtenção de varistores com alto desempenho. Cerri et al., (1996), propôs que aditivos atuem no sentido de aumentar a concentração de defeitos intrínsecos ao dióxido de estanho (SnO₂), como vacâncias de oxigênio, provocando um aumento no coeficiente de difusão dos íons. Desta forma, promovem, a sinterização antes que pressão de vapor seja elevada. Obtiveram cerâmicas a base de SnO₂ aditivadas com CoO ou MnO₂, de acordo com as equações (1.3 a 1.9).



O óxido de manganês possui dois processos de redução entre a temperatura de aquecimento e a temperatura de sinterização, de acordo com as reações (1.6 e 1.7).



Deste modo na rede do SnO₂, tem-se:



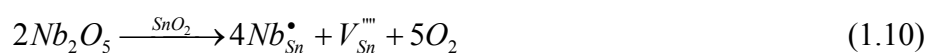
Entretanto, adição acima de 2 mol % de CoO forma uma segunda fase no contorno do grão identificada por Co_2SnO_4 , (VARELA et al., 1999).

A maioria dos sistemas varistores à base de SnO_2 , tem sido apresentado como um sistema monofásico para ampla variedade de aditivos, contrário aos sistemas à base de ZnO. Os sistemas à base de SnO_2 apresentam, coeficientes de não linearidade superior a 40, alta resistência à degradação e tensões de ruptura menores que aquelas exibidas pelos sistemas multicomponentes à base de ZnO, (PIANARO et al., 1995, 1997), (SANTOS et al., 1998), (BUENO et al., 1998).

Pianaro et al., (1995), partindo da cerâmica densa a base de $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}$, analisaram a influência do Cr_2O_3 sobre a microestrutura e as propriedades elétricas deste sistema. Foi verificado que a microestrutura e as propriedades elétricas das cerâmicas, são fortemente dependentes da quantidade de Cr_2O_3 adicionado. A adição deste aditivo promove alterações na barreira de potencial, levando a um aumento do coeficiente de não linearidade e tensão de ruptura do material.

O Cr_2O_3 utilizado, em baixas concentrações proporciona a criação de sítios de adsorção de espécies de oxigênio, na região de contorno do grão (BUENO et al., 1998).

Antunes et al., (1998), mostraram que aditivos de estado de oxidação (+5), tais como Nb_2O_5 ou Ta_2O_5 , alteram significativamente as propriedades elétricas do sistema cerâmico policristalino a base de SnO_2 . Tal como proposto por Pianaro et al., (1997), a presença destes aditivos estaria aumentando a densidade de aceitadores na “banda proibida”, proporcionando o aumento da condutividade eletrônica, (equações 1.10 e 1.11).



Pizarro em (1997), descreveu a influencia de aditivos na degradação do varistor à base de SnO_2 . Sua degradação é um aspecto importante a ser considerado, uma vez que esse dispositivo inserido em um circuito elétrico ou eletrônico permanece constantemente energizado ficando sujeito a um “desgaste natural”, o que o induz a um estado deletério de suas propriedades operacionais. Este processo é observado na região de baixa corrente (região linear) pelo aumento da corrente de fuga do material. Esta corrente esta associada com as características fisico-químicas da barreira de potencial, a qual influencia diretamente no mecanismo de transporte eletrônico. Quanto mais resistiva for a barreira, menores são os valores da corrente de fuga, conseguintemente, mais lento o processo de degradação.

Antunes et al., (2000) observou o efeito do Ta_2O_5 nas propriedades elétricas do sistema $0,99\text{SnO}_2 - 0,01\text{CoO}$ e verificou que, aumentando a concentração de 0,05 mol % para 0,075 mol % de Ta_2O_5 , diminui o tamanho do grão, tensão de ruptura e o coeficiente de não linearidade, aumentando a corrente de fuga.

Santos et al., (2001), estudaram o efeito da atmosfera no sistema $(0,9895-x) \text{SnO}_2 - 0,1\text{CoO} - x\text{Ta}_2\text{O}_5 - 0,005\text{Cr}_2\text{O}_3$, sendo x variando, 0,010, 0,035, 0,050 e 0,065 (mol %). Verificou-se que a amostra contendo 0,05 Ta_2O_5 (mol %) sinterizada em atmosfera ambiente, obteve um coeficiente não linear (α) igual a 41. A mesma amostra tratada a 900°C em uma atmosfera de oxigênio obteve um coeficiente não linear (α) igual a 65. Entretanto, quando a referida amostra foi tratada na mesma condição anterior em atmosfera de nitrogênio o coeficiente não linear (α) diminuiu para 21. Refazendo o mesmo tratamento em atmosfera de oxigênio o (α) aumentou para 54. Este efeito é similar ao varistor a base de ZnO , observado por Sonder et al., (1983).

A procura de novos materiais tem sido uma busca constante dos pesquisadores, alguns estudos já foram realizados, por exemplo, $0,25\text{SnO}_2-0,75\text{TiO}_2-0,05\text{Nb}_2\text{O}_5$. Esse sistema apresentou campo elétrico de ruptura médio 420 V.cm^{-1} , tensão média por barreira de $0,46 \text{ V}$ e coeficiente de não linearidade 9. A presença da barreira de tipo Schottky é deduzida da dependência da tensão em função da capacitância (BUENO et al., 2002). Os valores de N_{is} e N_d obtidos para este sistema, são típicos de uma barreira de potencial observada em sistemas varistores de baixa tensão. O comportamento não linear deste sistema à base de $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ deve estar relacionado à presença de uma fase segregada na região do contorno de grão. A adição de Nb_2O_5 na matriz de $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ conduz ao aumento da condutividade eletrônica na rede, devido à substituição do Sn^{4+} ou Ti^{4+} por Nb^{5+} (SANTOS et al., 2001).

1.1. Propriedades físicas do SnO_2 .

O SnO_2 é um semicondutor do tipo-n com estrutura cristalina tetragonal similar à estrutura do rutilo com grupo espacial [P42/MNM], (BOLZAN, et al., 1997). A célula unitária contém dois átomos de estanho e quatro de oxigênio como ilustrado na figura 1.2

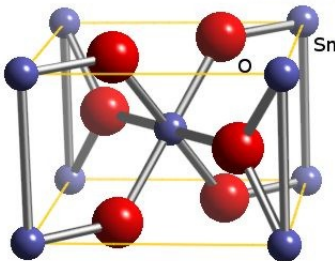


Figura 1.2. Célula unitária da estrutura do SnO_2 , círculos grandes indica oxigênio, círculos pequenos indicam estanho (www.webelements.com).

Cada átomo de estanho é rodeado por um octaédrico distorcido de seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três estanhos como vizinhos mais próximos, nos

vértices de um triângulo aproximadamente equilátero. Assim, esta é uma estrutura de coordenação 6:3 (JARZEBESKI, et al., 1976). O parâmetro de rede determinado por Bolzan, (1997) $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ e $c = 3,186 \text{ \AA}$. A relação $c/a = 0,673$. Os raios iônicos do O^{2-} e Sn^{4+} são equivalente a 0,140 e 0,071 nm (JARZEBESKI, MARTON, 1976).

Sua “banda proibida” está em torno de 3,6 eV, embora na prática, as vacâncias intrínsecas formam níveis de doadores com energias na faixa de 0,03 a 0,15 eV abaixo da banda de condução (JARZEBESKI, MARTON, 1976).

Os sistemas cerâmicos com características varistoras são utilizados como dispositivos para proteção contra sobrecarga de tensão em circuitos eletrônicos ou descarga elétrica na rede de distribuição de energia. Um conceito essencial para se compreender a ação dos varistores cerâmicos policristalinos é o da não linearidade entre a corrente-tensão (I-V), a qual é controlada pela existência de uma barreira de potencial eletrostática no contorno de grão, conhecida por barreira de potencial.

1.2. Barreira de potencial.

O modelo de formação da barreira de potencial é importante, e extremamente necessário à compreensão dos fenômenos físico-químicos responsáveis pela origem das propriedades elétricas no sistema varistor.

É possível modelar e estabelecer mecanismos responsáveis pela propriedade elétrica de um sistema varistor, compreendendo a formação da barreira de potencial, o mecanismo de condução eletrônica pela barreira, a dependência com a formação de defeitos estruturais e eletrônicos, a relação entre altura e largura com temperatura e tensão aplicada, e a relação de condutividade/resistividade.

A origem da barreira de potencial em semicondutores foi estudada por Pike et al., (1979), figura 1.3. Pike considera a existência de uma diferença no potencial químico entre

o interior do grão e seu contorno, tendo menor potencial químico para os elétrons no contorno que no “bulk”. A barreira tem origem no aprisionamento de elétrons como cargas negativas no contorno de grão, levando a formação de uma camada de sítios doadores de cargas positivas, criando assim, um campo eletrostático, ou seja, uma barreira de potencial. Para resolver a altura da barreira em $x = 0$, devemos primeiro determinar a quantidade de cargas negativas na região da barreira para o potencial eletrostático Ψ .

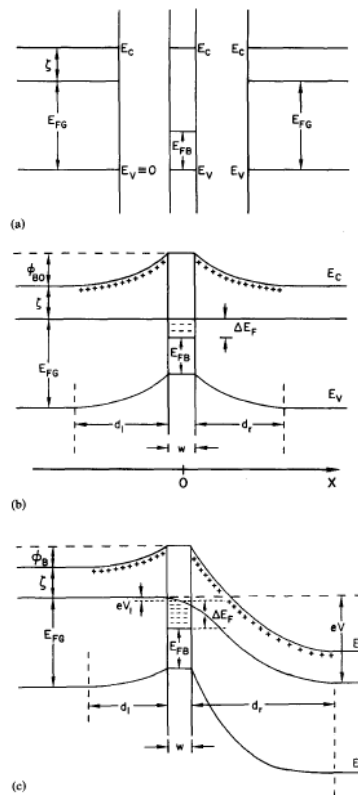


Figura 1.3. Diagrama da banda de energia para dois grãos semicondutores e região de contorno. (a) Esquema do contorno de dois grãos.(b) banda de ligação nos grãos e aumento do nível de Fermi no contorno, à tensão de zero “bias” (c) aplicação de uma tensão, causando um aumento na camada de depleção.

Resolvendo a equação de Poisson (equação 1.12), dentro de uma estrutura simples do modelo de dupla barreira de Schottky (i.é negligenciando os efeitos devidos a buracos e processos de interface), para uma dimensão.

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{eN}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.12)$$

onde N é a densidade de carga em x .

A solução simplificada desta equação segue abaixo:

$$Q = \left(\frac{\phi_B}{4\gamma} \right)^{1/2} + \left(\frac{\phi_B + eV}{4\gamma} \right)^{1/2} \quad (1.13)$$

Sendo, Q é a densidade de carga total negativa em duas dimensões na região da barreira (em unidades de m^{-2}), ϕ_B é a altura da barreira em $x = 0$ e $\gamma = e^2/8\epsilon\epsilon_0N_d$, onde N_d é a densidade de doadores no grão e e a carga do elétron. Q pode ser determinado por números de estados ocupados na região da barreira para densidade de estados $N_S(E)$ perto do nível de Fermi E_F . Esta pode ser escrita como:

$$Q = \omega \int_0^{E_g} N_S(E) f(E, E_F) dE - \omega \int_0^{E_g} N_S(E) f(E, E_{FB}) dE \quad (1.14)$$

onde, $f(E, E_F)$ é a função de Fermi E_{FB} , como indicado na figura 1.3. A segunda integral é consequência, somente do numero de elétron no contorno de grão, armadilhas de estado diante do excesso de densidade de carga.

$$E_{FB} = E_{FB} + \Delta E_F \quad (1.15)$$

onde, ΔE_F é a variação do nível de Fermi induzida no contorno por excesso de carga. Na figura 1.3 (c), veremos:

$$\Delta E_F = E_{FG} - E_{FB} - \phi_B - eV_1 \quad (1.16)$$

eV_1 , é a diferença entre os níveis de Fermi no contorno e os grãos mais negativos. Assim:

$$E_F = E_{FG} - \phi_B - eV_1 \quad (1.17)$$

Se V_1 for conhecido como função de V então podemos solucionar ϕ_B usando E_F da equação (1.17) na equação (1.14) e igualando o resultado para equação (1.13).

Para encontrar V_1 usou-se o argumento de Mueller, (1961), o mecanismo mais importante pelo o qual o fluxo de corrente atravessa o contorno, quando uma tensão é aplicada,

geralmente consistente com o processo de emissão termiônica. Uma correlação entre a tensão e a densidade de corrente, neste processo, pode ser dada pela relação:

$$J_{in} = cA \exp[-(\xi + \phi_B)/kT] + cA \exp[-(\xi + \phi_B + eV)/kT] \quad (1.18)$$

sendo A constante de Schottky-Richardson e c é uma fração incidente de portadores no qual se torna armadilha no contorno. Similarmente mostra-se que essas correntes de elétrons podem ser emitidas das armadilhas de forma:

$$J_{out} = B \exp[-(\xi + \phi_B + eV_1)/kT] \quad (1.19)$$

sendo, ξ a diferença entre a energia de Fermi e banda de condução para $x = 0$. Se equacionarmos as equações (1.18) e (1.19) para o caso especial $V = 0$, encontramos $B = 2cA$. Assim, em geral conduz para:

$$eV_1 = -kT \ln\left(\frac{1 + \exp(-eV/kT)}{2}\right) \quad (1.20)$$

Combinando a equação (1.18) com a equação (1.19), temos:

$$J = A \exp[-(\xi + \phi_B)/kT] [1 - \exp(-eV/kT)] \quad (1.21)$$

Fazendo “zero-bias” podem-se inserir parâmetros específicos nesta expressão deduzidos em experimentos, neste caso teremos:

$$\lim_{V \rightarrow 0} (J/V) \equiv G_0 = A' \exp[-(\xi + \phi_{BO})/kT] \quad (1.22)$$

sendo, $\phi_{BO} \equiv \phi_B(V=0)$ e A' corresponde um fator de $1/T$ absorvido para negligenciar a variação de temperatura. O procedimento mais comum para tentar deduzir $(\xi + \phi_{BO})$, é fazer um gráfico $\ln G_0$ em função $1/T$. A inclinação será:

$$E_{act}(V=0) \equiv -\frac{k \partial \ln(G_0)}{\partial (1/T)} \cong \xi + \phi_{BO} - T \frac{\partial (\xi + \phi_{BO})}{\partial T} \quad (1.23)$$

Sendo, $\xi = bt$, onde b é uma constante (SHOCKLEY, 1950) e (BLAKMORE, 1962). Para um semiconductor do *tipo-n*, $b = k \ln(N_c / N_d)$, onde N_c é a densidade efetiva de estados na banda de condução (BLAKEMORE, 1962). Resolvendo a equação (1.23), temos:

$$E_{act}(V=0) = \phi_{Bo} - T \frac{\partial \phi_{Bo}}{\partial T} \quad (1.24)$$

Embora, ξ e E_{FB} não apareçam explicitamente nesta equação, se qualquer uma dessas quantidades de cargas mudar com a temperatura também mudará a carga de ϕ_{Bo} . O segundo termo da equação não é considerado, por não ter um valor significativo (para o silício alguns décimos de eV). Isso significa que a inclinação de G_o no gráfico de Arrhenius, em geral não se obtém a altura da barreira a zero volt. O mesmo argumento pode ser feito para mostrar que no gráfico de Arrhenius da condutância a uma dada tensão fixa não se obtém a altura da barreira.

Os primeiros estudos e modelos de barreira de potencial para o sistema varistor a base de ZnO foram propostos por Gupta et al., (1985). No modelo proposto a barreira de potencial do tipo Schottky é formada por uma camada intergranular rica em defeitos atômicos. Esta barreira é formada por uma densidade de estado de cargas negativas aprisionadas no contorno de grão, induzidas pelas adições de elementos como Bi, Co, Pr, Mn, etc. Esta densidade de cargas negativas é compensada por uma densidade de cargas positivas na camada de depleção (camada pobre em oxigênio), como visto na figura 1.4.

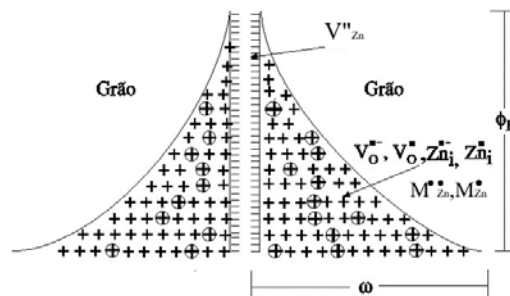


Figura 1.4. Modelo da barreira de potencial proposto por Gupta et al., (1985).

Leite et al., (1990) propuseram uma modificação no modelo proposto por Gupta et al., (1985), para a formação da barreira de potencial, ao estudar os mecanismos de degradação nos varistores de ZnO. Neste modelo, têm-se a presença da camada intergranular rica em defeitos atômicos, contudo com uma pequena alteração, existência da espécies de oxigênio adsorvidos nos contornos dos grãos (O_{ads}''), que juntamente com as vacâncias de zinco (V_{Zn}'') formam as cargas negativas na região de interface do contorno. Este modelo pode ser observado na figura 1.5.

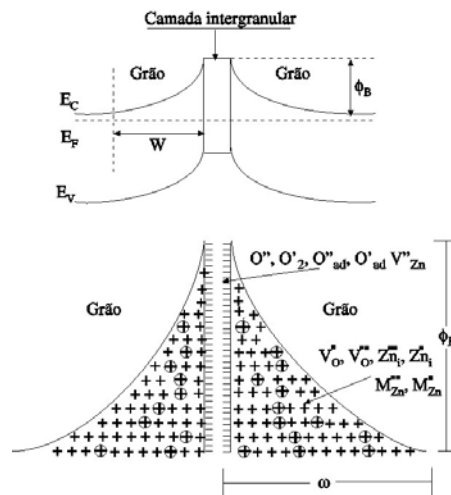


Figura 1.5. Modelo de barreira de potencial proposto por Leite, (1990).

Pianaro et al., (1995) ao estudar os fatores determinantes nas propriedades elétricas dos varistores de ZnO, propôs que as propriedades ôhmicas deste material é devido à formação de defeitos, originados principalmente pelas reações de óxido-redução, que levam à formação da barreira de potencial tipo Schottky.

Um modelo de formação da barreira de potencial nos varistores a base de SnO_2 foi proposto por Bueno et al., (1998). É feita uma analogia com o modelo proposto por Gupta et al., (1985) e Leite et al., (1990). Porém, nos varistores à base de SnO_2 não ocorre

formação de uma camada intergranular tal como nos varistores à base de ZnO, uma vez que estes sistemas, a princípio, não apresentam 2ª fase em sua microestrutura. A formação desta barreira de potencial é atribuída à presença de espécies de oxigênios nos contornos de grão junto à interface entre grãos. Estas espécies de oxigênios criam defeitos tais como: Cr_{Sn}' e Co_{Sn}' . No modelo da figura 1.6, a adsorção destas espécies ocorre diante os mecanismos representados nas equações (1.25 a 1.29).

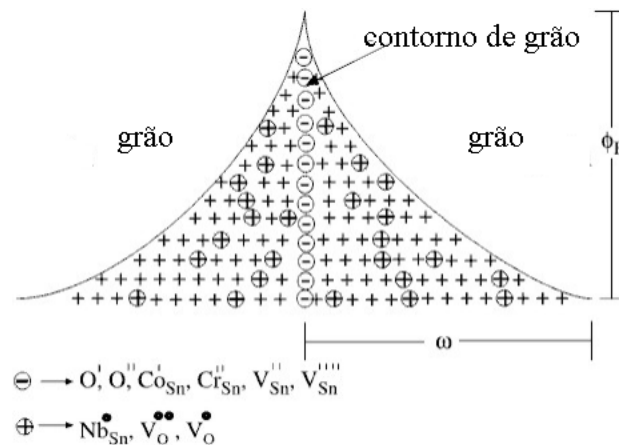
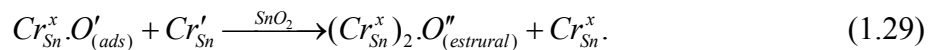
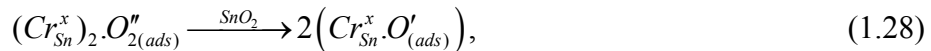
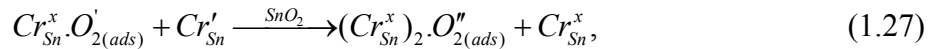


Figura 1.6. Modelo da barreira de potencial nos varistores de SnO₂ proposto por Bueno et al., (1998).

A formação da barreira de potencial nos sistemas quaternários, SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Nb₂O₅, de acordo com Santos, (1999), é sensivelmente dependente de espécies de oxigênio adsorvidas na região de contorno de grão, tais como O_2^-, O^-, O^{2-} . Observou que a não-

linearidade do sistema e campo de ruptura aumenta significativamente após tratamento térmico em atmosfera de O₂ e diminui proporcionalmente com tratamento térmico em atmosfera de N₂, o que demonstra claramente a importância das espécies de oxigênio neste sistema.

Pariona e Pianaro, (2000), estudaram a dependência da barreira de potencial nos contornos de grão do varistor a base de SnO₂ em função da temperatura aplicada. A emissão dos elétrons segundo o modelo de Schottky é dada através da barreira de potencial que se formam nos contornos dos grãos sob a ação da temperatura e do campo elétrico. O modelo de Schottky é representado pela equação:

$$J_S = AT^2 \exp\left[-\left(\phi_S - \beta_S \sqrt{E}\right) / kT\right] \quad (1.30)$$

A equação de Poole-Frenkel assume a formação de receptores eletrônicos, controlado pelo fenômeno da difusão através da barreira de potencial das cargas, devido a um potencial colombiano gerado no contorno do grão. O modelo de Poole-Frenkel é representado pela equação:

$$J_F = cE \exp\left[-\left(\phi_F - \beta_F \sqrt{E}\right) / kT\right] \quad (1.31)$$

De acordo com as equações (1.30) e (1.31), a equação de Schottky é mais influenciada pela temperatura, enquanto a equação de Poole-Frenkel é mais influenciada pela ação do campo elétrico externo. Eles utilizaram os modelos propostos por Schottky e Pooli-Frenkel para ajustar a parte linear das curvas experimentais de tensão-corrente. E através do resultado do ajuste encontraram uma equação diferencial para a barreira de potencial em função da temperatura. Observaram que a altura da barreira de potencial das amostras sinterizadas em atmosfera de oxigênio era muito maior que as amostras sinterizadas em atmosfera ambiente e argônio.

A dependência da tensão aplicada com a capacitância pode ser obtida usando a aproximação de Mukae et al., (1979):

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_o}\right)^2 = \frac{2}{q\epsilon N_d}(\phi + V) \quad (1.32)$$

onde,
$$\frac{1}{C_o} = 2\left(\frac{2\phi}{q\epsilon N_d}\right)^{1/2} \quad (1.33)$$

e
$$V = V_1 + V_2 \approx V_2 \quad (1.34)$$

$$N_{IS} = \left(\frac{2N_d\epsilon\phi}{q}\right)^{1/2} \quad (1.35)$$

Bueno et al., (2000) discutiu características da capacitância-tensão (C–V) em varistores de SnO₂, usando análise no plano complexo. Foi observada uma significativa dispersão da admitância do metal oxido varistor com a frequência *ac* dada, para um aumento da resposta Mott-Shottky complexa. A interpretação proposta por Alim, (1989) foi aplicada neste estudo para caracterizar C–V sem incorporar outro fenômeno dependente da frequência. A presença da barreira de potencial tipo Schottky é determinada por uma dependência da tensão com a capacitância.

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_o}\right)^2 = \frac{2n^2}{q\epsilon_r\epsilon_o N_d A^2}\left(\phi_b + \frac{V}{n}\right) \quad (1.36)$$

onde *q* a carga do elétron ou carga elementar, ϵ_r a permissividade relativa (aproximadamente 14 para SnO₂), ϵ_o a permissividade no vácuo, *N_d* a concentração de dopantes, ϕ_b a altura da barreira do sistema, *C_o* e *C*, são capacitâncias do contorno de grão, *A* área do eletrodo, *n* número de grão entre eletrodos e *V* a tensão “bias”. A densidade dos estados *N_{IS}* entre interface de grão do SnO₂ e na camada intergranular é estimada por:

$$N_{is} = \left(\frac{2N_d \epsilon_r \epsilon_0 \phi_b}{q} \right)^{1/2} \quad (1.37)$$

Bueno et al., (2001), estudou o papel do oxigênio como mecanismo de formação da barreira de potencial do metal óxido varistor. O seu propósito foi mostrar que, a origem química da barreira de potencial em cerâmicas policristalinas depende da quantidade de oxigênio presente no contorno de grão. Além disso, o papel principal do metal óxido como aditivo é o controle da concentração de oxigênio no contorno de grão. Baseado nesta evidência, haveria um mecanismo químico de formação da barreira para explicar a origem física das armadilhas de estado na interface do grão.

Aditivando o material com óxidos semicondutor *tipo-p*, aumenta a quantidade de espécies de oxigênio na região do contorno do grão em relação ao grão, isto quando consistir de uma matriz com características *tipo-n*. Os óxidos semicondutores do *tipo-p*, tais como, CoO, MnO, Cr₂O₃ e Pr₂O₃ são exemplos de alguns aceitadores utilizados para aumentar a quantidade de oxigênio no contorno de grão (OLIVEIRA et al, 2001). O mecanismo de enriquecimento de oxigênio no contorno de grão foi discutido por (BUENO et al, 2000; BUENO et al, 2001; OLIVEIRA et al, 2001; CASSIA-SANTOS et al, 2001; BUENO et al, 2002). Este mecanismo é ativado pela otimização da propriedade não ôhmica, por excesso de espécies de oxigênios e átomos de metais aceitadores (precipitados ou segregados) no contorno de grão. A presença de excesso de oxigênio no contorno do grão é causada por semicondutores com características *tipo-p*. Esses átomos aceitadores segregam o metal ou precipitam fases na interface do contorno de grão (BUENO et al, 2004)

Em todos estes modelos propostos tem-se que a barreira de potencial é caracterizada por uma região extremamente rica em defeitos. A presença destes defeitos altera

significativamente a energia da “banda proibida”. Em consequência, o contorno de grão possuirá um nível de Fermi diferente do exibido pelos grãos e, portanto, uma densidade de estados eletrônicos, diferentes dos grãos. Os defeitos eletrônicos e as vacâncias de oxigênio presentes no contorno de grão do SnO₂ estão relacionados entre si, e têm sido exaustivamente estudados.

1.3. Condutividade elétrica.

As configurações eletrônicas da camada externa dos átomos de estanho e oxigênio são $5s^2 5p^2$ e $2s^2 2p^4$, respectivamente. Portanto, na formação do SnO₂ sólido, elétrons 5s e 5p do átomo de estanho são transferidos para o oxigênio. Segundo Loch, (1963), um modelo simples da estrutura de bandas do SnO₂ consiste de uma banda de condução 5s e uma banda de valência 2p separada por um intervalo de energias proibidas. Com base na observação de mobilidade, energia de ativação e massa efetiva Kohnke, (1962) concluiu que o SnO₂ comporta-se como um semiconductor de banda larga na região de condutividade intrínseca com um intervalo de banda proibida de 3,6 eV e apresenta a condutividade elétrica devido a formação de defeitos puntiformes intrínsecos ou extrínsecos, os quais atuam como doadores ou aceitadores.

1.3.1. Estrutura e formação de defeitos.

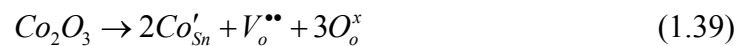
Todos os sólidos reais contêm defeitos, ou imperfeições de estrutura ou composição. Os defeitos são importantes porque influenciam propriedades como força mecânica, condutividade elétrica e reatividade química. Os diferentes tipos de defeitos iônico e eletrônico que podem estar presentes em um sólido são convencionalmente representados pela notação de Kröger-Vink, que especifica a natureza, posição e carga efetiva do defeito. A tabela 1.1 apresenta alguns defeitos puntiformes representados pela notação de Kröger-

Vink, na qual (\cdot) significa uma carga negativa, (\cdot) significa uma carga efetiva positiva, (e^x) significa uma carga efetiva neutra.

Tabela 1.1. Notação de Kröger-Vink para defeitos puntiformes. (BOTTELBERGS, 1978).

Símbolo	Descrição
e'	elétron livre.
V_o^x	vacância de oxigênio neutra.
$V_o^{''}$	vacância duplamente ionizada
O_o^x	oxigênio normal da rede
M_M^x	cátion normal da rede
Me_M'	aditivo com carga efetiva negativa
Me_M''	aditivo com carga efetiva dupla negativa

Os defeitos predominantes em óxidos com estrutura do tipo cassiterita são as vacâncias de oxigênio. Quando óxidos do tipo MO ou Co_2O_3 , são incorporados, por exemplo, a uma matriz de SnO_2 , pode-se escrever as equações que descrevem as reações de defeitos como:



A formação de vacâncias de oxigênio leva a um aumento no processo de difusão na rede do SnO_2 , favorecendo a densificação.

1.3.2. Mobilidade e condutividade.

A densidade de corrente elétrica j para uma i -ésima partícula é dada por:

$$j_i = n_i z_i e v \quad (1.40)$$

onde n_i, z_i, e e v representam a concentração, valência, carga eletrônica e velocidade dos defeitos, respectivamente.

A condutividade elétrica é definida pela seguinte relação:

$$\sigma = \frac{j}{E} \quad (1.41)$$

onde E é o campo elétrico aplicado.

A condutividade elétrica é diretamente relacionada com a concentração e mobilidade dos defeitos eletrônicos, de acordo com a equação (1.40) Assim, a condutividade pode ser representada por:

$$\sigma_i = (n_i z_i e) \frac{v}{E} \quad (1.42)$$

v é diretamente proporcional à ação do campo elétrico local e esta relação pode ser definida pela mobilidade:

$$\mu_i = \frac{v_i}{E_i} \quad (1.43)$$

A condutividade, então, pode ser escrita como o produto da concentração e mobilidade de portadores de carga:

$$\sigma_i = (n_i z_i e) \mu_i \quad (1.44)$$

Para um material eletricamente isolante considera-se que a concentração de defeitos, elétrons livres e buracos são desprezíveis. Por outro lado, em materiais semicondutores, a concentração de elétrons ou buracos é comparativamente grande.

Em cerâmicas semicondutoras a condutividade eletrônica é dada pela seguinte relação:

$$\sigma_{el} = |e| (n\mu_e + p\mu_h) \quad (1.45)$$

onde n e p representam a concentração de elétrons e buracos, respectivamente, μ_e e μ_h suas respectivas mobilidades e $|e|$ a carga elementar.

Em um composto puro estequiométrico exprime-se a condutividade pela seguinte relação:

$$\sigma_{el} = 2 |e| \left(\frac{2\pi kT}{h} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} (\mu_e + \mu_h) \exp\left(-\frac{E_g}{2kT} \right) \quad (1.46)$$

m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente, h constante de Planck, k constante de Boltzmann e E_g energia da banda proibida.

A maior parte dos óxidos semicondutores torna-se não estequiométricas em determinadas condições de tratamento ou por aditivos. Isto resulta na criação de novos níveis de energia entre a banda de condução e banda de valência. Quando os níveis são vazios e próximos à banda de valência, estes são ocupados, excitando os elétrons desta banda, sendo denominados de níveis aceitadores. A semicondução resultante é do *tipo-p*. Quando os níveis eletrônicos ocupados estão próximos à banda de condução, estes são denominados de níveis doadores. Os elétrons excitados na banda de condução contribuem para a condutividade eletrônica do sistema e a semicondução resultante é do *tipo-n*.

Podemos representar em gráfico do tipo Arrhenius a variação da condutividade em função da temperatura, no qual, é possível calcular a energia de ativação (E_a) do processo de condução, pois em geral, a energia de ativação obedece à equação (1.47).

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT), \quad (1.47)$$

em que k a constante de Boltzmann ($k = 8,614 \times 10^{-5} \text{ eV/T}$) e T a temperatura em Kelvin. O gráfico de Arrhenius é ilustrado na figura 1.7.

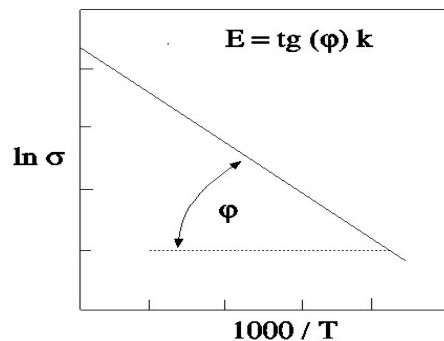


Figura 1.7. Gráfico de Arrhenius condutividade em função da temperatura.

1.4. Espectroscopia de impedância.

A espectroscopia de impedância no estudo das propriedades elétricas de cerâmicas teve o seu início em por Baurle, (1969). A condutividade elétrica de cerâmica a base de óxido depende das características das amostras, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microstrutural, distribuição e volume dos poros e tamanhos dos grãos. Nestes materiais policristalinos a condutividade total se dá pela soma das contribuições intergranulares e intragranulares. Medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações separadas da contribuição do grão nem sobre os efeitos do eletrodo. Com o interesse de superar essas limitações, as medidas de impedância são efetuadas em corrente alternada (*ac*) com sua representação no plano complexo (ATASHBAR et al.,1997).

A técnica da espectroscopia de impedância é normalmente medida em amostras cerâmicas, aplicando um potencial de excitação senoidal, geralmente pequeno, a resposta para este potencial é uma corrente *ac*. Esta corrente pode ser analisada como uma soma de funções senoidais (uma série de Fourier).

A excitação do sinal é expressa como função do tempo:

$$E_t = E_o \text{sen}(\omega t) \quad (1.48)$$

E_t é o potencial no momento t , E_o é a amplitude do sinal, e ω é a freqüência radial. A relação entre freqüência radial ω (expresso em rad/seg) e a freqüência f (expresso em hertz) é dada por:

$$\omega = 2\pi f \quad (1.49)$$

Em um sistema linear, o sinal de resposta, I_t em fase (ϕ) e tem uma amplitude diferente, I_o .

$$I_t = I_o \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (1.50)$$

Uma expressão análoga à lei de Ohm nos permite calcular a impedância do sistema como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (1.51)$$

Portanto, a impedância é expressa em termos de uma magnitude, Z_0 , e uma fase ϕ .

Nos primórdios dos estudos de impedância, os ensaios eram realizados com auxílio de um osciloscópio, aplicando um sinal senoidal em um dos canais e obtendo a resposta senoidal $I(t)$ em outro, uma figura de forma oval, obtida na tela conhecida como “figura de Lissajous” (figura 1.8).

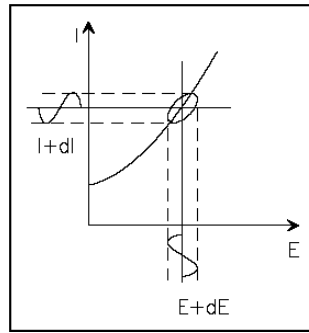


Figura 1.8. Figura de Lissajus

Aplicando a relação de Euler obtemos,

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \text{sen} \phi \quad (1.52)$$

É possível expressar a impedância como uma função complexa, cujo potencial é descrito como:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (1.53)$$

E a resposta da corrente por:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (1.54)$$

A impedância é representada como um número complexo,

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \text{sen} \phi) \quad (1.55)$$

1.4.1. Análise dos diagramas de impedância.

Na equação (1.55) o termo $Z(\omega)$ é composto de uma parte real e uma parte imaginária, que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo $|Z|$ e a fase φ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação:

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) = Z' + iZ'' \quad (1.56)$$

onde $\text{Re}(Z)$ é a parte real, $\text{Im}(Z)$ a parte imaginária da impedância Z e j é o operador imaginário $\sqrt{-1}$.

Assim temos:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \varphi \quad (1.57)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \text{sen } \varphi \quad (1.58)$$

Com ângulo de fase:

$$\varphi = \text{arctg} \frac{Z''}{Z'} \quad (1.59)$$

e o módulo de Z dado por,

$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (1.60)$$

Na figura 1.9, a ordenada representa a parte imaginária com sinal negativo, e a cada ponto da curva de impedância corresponde à determinada frequência, cujos valores aumenta da direita para a esquerda, e a abscissa a parte real.

No gráfico de Nyquist a impedância pode ser representada como um vetor de comprimento $|Z|$. O ângulo entre este vetor e a abscissa é $\varphi = (\arg Z)$.

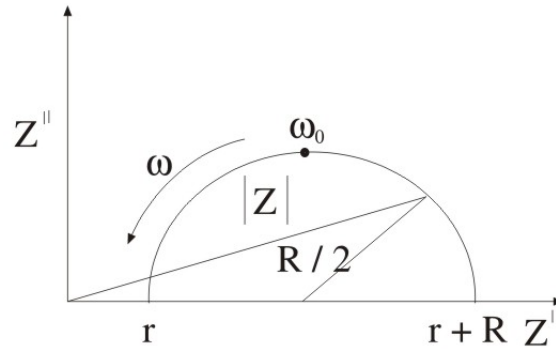


Figura 1.9. Gráfico de Nyquist mostrando o vetor de impedância, a frequência angular e o ângulo de fase.

Na figura 1.9, esta representada um semicírculo mostrando a existência de uma única constante de tempo. Existem ensaios onde aparecem mais de um semicírculo. O circuito elétrico equivalente ao gráfico da figura 1.9 está ilustrado na figura 1.10.

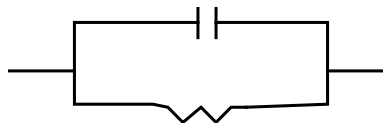


Figura 1.10. Circuito equivalente com uma constante de tempo.

Outra forma de apresentação da impedância é através do gráfico de Bode, onde na abscissa representa-se o log da frequência e na ordenada o valor absoluto da impedância juntamente com o ângulo de fase.

A figura 1.11 representa o gráfico de Bode para um semicírculo.

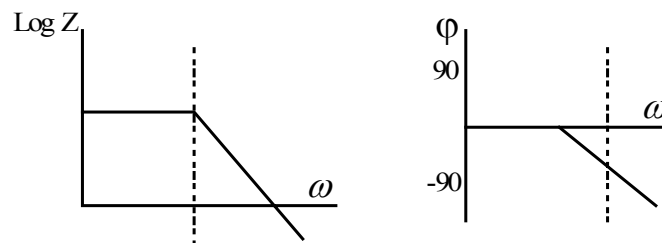


Figura 1.11. Gráfico de Bode para uma constante de tempo.

Nesta figura podemos obter a frequência de forma direta, o que não ocorre no gráfico de Nyquist.

A principal dificuldade associada às medidas por espectroscopia de impedância é a interpretação dos dados obtidos. A resposta *ac* para um determinado sistema em estudo é definida pela relação entre a tensão aplicada e a corrente através do sistema em função da frequência. Assim, a natureza dos sistemas: monocristal, policristal, eletrodo, condutores iônicos, condutores eletrônicos, condutores mistos, ferroelétricos, etc devem ser consideradas. A representação destas propriedades bem como a modelagem dos dados obtidos pode ser realizada através de circuitos elétricos equivalentes. Estes circuitos equivalentes devem corresponder a critérios de simplicidade e de consistência com os processos físicos presentes no sistema.

1.4.2. Análise de circuitos elétricos equivalentes elementares.

A figura 1.12 apresenta alguns circuitos elétricos equivalentes simples e os diagramas de impedância correspondente.

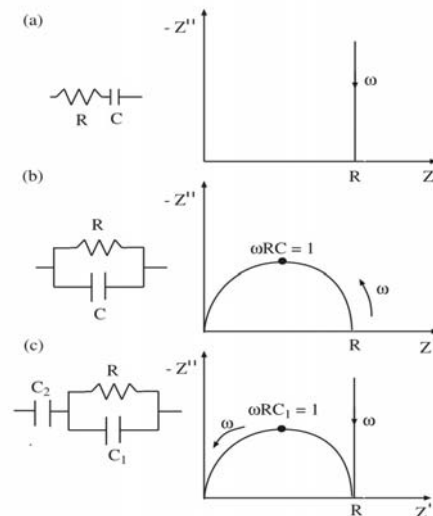


Figura 1.12. Diagramas de impedância para circuitos RC: a) em série, b) em paralelo, c) em paralelo associado a uma capacitância C_2 (WEST, 1984)

Os elementos constituintes de um circuito, como resistores e capacitores podem ser ordenados em série ou em paralelo de acordo com a ocorrência dos fenômenos físicos no sistema.

Para um circuito em série a impedância total é representada pela soma das impedâncias individuais dos elementos constitutivos:

$$Z_T^* = Z_1^* + Z_2^* + \dots \quad (1.61)$$

Neste caso a impedância total do circuito apresentado na figura 1.12a é escrito segundo:

$$Z^* = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (1.62)$$

Para o circuito RC em paralelo a soma dos elementos constitutivos é dada pela admitância:

$$Y_T^* = Y_1^* + Y_2^* + \dots \quad (1.63)$$

A impedância é obtida através da recíproca de Y^* , segundo:

$$Z^* = Y^{*-1} = \left(\frac{1}{R} + j\omega C \right)^{-1} \quad (1.64)$$

$$Z^* = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (1.65)$$

$$Z^* = \frac{R(1 - j\omega RC)}{(1 + j\omega RC)(1 - j\omega RC)} \quad (1.66)$$

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - R \frac{j\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \quad (1.67)$$

Separando-se em partes real e imaginária tem-se:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad Z'' = \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \quad (1.68)$$

As equações podem ser representadas em impedância ou admitância, para qualquer circuito constitutivo dos elementos RC. No entanto, as equações tornam-se cada vez mais complexas à medida que o número de elementos do circuito aumenta. Para circuito ilustrado na figura 1.12c, o qual pode representar um eletrólito sólido monocristalino entre eletrodos bloqueantes, a impedância pode ser escrita como:

$$Z^* = \left(\frac{1}{R} + j\omega C_1 \right)^{-1} + \frac{1}{j\omega C_2} \quad (1.69)$$

e por admitância:

$$Y^* = \left[\left(\frac{1}{R} + j\omega C_1 \right)^{-1} + \frac{1}{j\omega C_2} \right]^{-1} \quad (1.70)$$

Os diagramas de impedância são geralmente representados no plano complexo com Z'' em função de Z' . Quando representados em escala linear os dados tem forma de semicírculos ou retas. Por exemplo, para o circuito de figura 1.12a a reta obtida no plano complexo Z^* mostra os valores de Z' fixos, que neste caso são iguais a R , e a diminuição de Z'' com o aumento de ω . Contudo, as equações para o circuito RC paralelo, ilustrado na figura 1.12c, apresentam um semicírculo no plano Z^* . O semicírculo corta o eixo dos reais em R e o ponto máximo da parte imaginária é dado pela relação: $\omega RC = 1$. No circuito da figura 1.12c os elementos R e C_1 representam um semicírculo e a capacitância C_2 , uma reta. Os valores de R são obtidos com os interceptos do semicírculo e da reta com o eixo dos reais.

Cada ponto do semicírculo ou da reta corresponde a uma determinada freqüência, mostra ser de grande importância trabalhar as varias freqüências. Quando as medidas são realizadas em uma única freqüência não é possível determinar uma reta, bem como, deduzir o circuito elétrico equivalente de uma célula ou eletrólito sólido. No diagrama de

impedância da figura 1.12c ilustra a baixa frequência no plano complexo Z^* , indicando a presença de uma capacitância em série, é característica de eletrodo bloqueante. Neste caso, a condução eletrônica no eletrólito sólido é pequena comparada com a magnitude da condutividade iônica.

Os exemplos mostrados na figura 1.12 com representação em impedância podem, no entanto, ser representados pelos quatro formalismos básicos (Tabela 1.3).

Em cada circuito RC, os diferentes formalismos correspondem a diferentes formas de escrever as equações para o circuito, contendo basicamente as mesmas informações. Entretanto, a escolha dos diferentes formalismos será vinculada a diferentes características do circuito e ao que se deseja estudar. Para circuitos mais complexos os dados podem ser representados em diferentes formalismos, com intuito de se obter todas as informações possíveis através dos resultados. Como por exemplo, o formalismo da impedância é proeminente para elementos mais resistivos em um circuito equivalente. Assim, em materiais policristalinos que possuem relativamente elevada resistência do contorno de grão e pequena resistência do grão, as resistências do contorno dominam a resposta *ac*, na impedância podem mascarar completamente o efeito da resistência do grão. Para o formalismo do módulo elétrico, no entanto, são proeminentes para elementos que possuem pequena capacitância. Neste caso, a resposta do grão é predominante, mascarando o efeito do contorno de grão.

Porém, a utilização de circuitos equivalentes compostos por componentes ideais, nem sempre descreve adequadamente um dado sistema físico. Por outro lado foi verificado experimentalmente por vários autores que alguns sistemas não podem ser relacionados de forma exata a um circuito equivalente composto somente por elementos ideais. Estes sistemas são descritos corretamente quando se inclui no circuito equivalente um Elemento

de Fase Constante (denominado em inglês por (CPE)) (MACDONALD, 1987), onde a admitância é escrita por:

$$Y_{EFC}^* = Y_o(j\omega)^n \quad (1.71)$$

onde Y_o é uma constante independente da frequência e n possui valores entre zero e um.

A equação (1.71) representa diferentes elementos de circuitos para diferentes valores de n .

A Figura 1.13 ilustra como exemplo um circuito elétrico composto de um resistor em paralelo com um Elemento de Fase Constante (EFC)

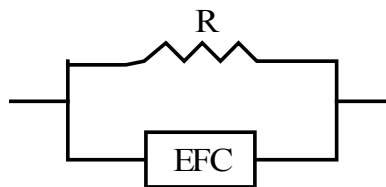


Figura 1.13. Circuito elétrico com resistor R e EFC em paralelo (MACDONALD,1987).

Para este circuito a impedância pode ser escrita por:

$$Z^* = \frac{R}{1 + RY_o(j\omega)^n} \quad (1.72)$$

Quando $n=0$, o (EFC) representa uma resistência ideal e quando $n=1$, uma capacitância ideal ($C = Y_o$). Quando $n=0,5$, (EFC) representa um elemento de Warburg.

Esta relação é escrita como:

$$Z_{\omega}^* = B(j\omega)^{-0,5} \quad (1.73)$$

onde B é representado por um parâmetro que depende dos coeficientes de difusão dos íons envolvidos. Esta relação representa uma reação de eletrodo controlada pelo transporte de matéria, (GABRIELLI, 1995).

Partindo-se da definição da equação (1.71) para a admitância do EFC, a expressão de Cole e Cole, (1941) para ε pode ser escrita pela equação:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{[1 + (j\omega\tau_o)^{1-\gamma}]} \quad (1.74)$$

onde ε_s e ε_{∞} correspondem aos valores limites da constante dielétrica à baixa e alta frequência, respectivamente e γ o parâmetro que descreve a largura da distribuição dos tempos de relaxação no domínio da frequência. Esta relação é uma modificação da expressão de Debye para a constante dielétrica complexa ε , admitindo-se uma distribuição de tempos de relaxação.

1.4.3. Cálculo da constante dielétrica.

A partir dos parâmetros da resistência (R) e frequência de relaxação (f_o) pode-se calcular a constante dielétrica através das equações (1.75) e (1.76).

$$RC = \tau = \frac{1}{\omega_o}, \quad (1.75)$$

$$\omega_o = 2\pi f_o, \quad (1.76)$$

em que ω_o é a frequência de relaxação angular e f_o a frequência de relaxação.

Substituindo a equação (1.76) na equação (1.75), teremos:

$$RC = \frac{1}{2\pi f_o} \quad (1.77)$$

A capacitância de uma dada amostra é descrita como:

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_o A}{L} \quad (1.78)$$

onde, ε_o e ε_r representam permissividade do vácuo e permissividade relativa ou constante dielétrica do material, respectivamente. Substituindo a equação (1.78) na equação (1.77) obtemos:

$$\frac{\varepsilon_o \varepsilon_r A}{L} = \frac{1}{2\pi f_o R} \quad (1.79)$$

$$\varepsilon_o \varepsilon_r = \frac{L}{2\pi f_o R A} \quad (1.80)$$

Valores da capacitância e suas possíveis interpretações são mostrados na tabela 1.2. Assim, pequenos valores de capacitância (10^{-12} F cm^{-1}) são associados às frações volumétricas grandes, “bulk” do material, e capacitância maiores, (10^{-9} a 10^{-6} F cm^{-1}) são associadas com pequenas frações volumétricas ou com a resposta do “bulk” de materiais ferroelétricos com elevados valores de permissividade. Valores desta ordem de grandeza permitem uma correlação entre as propriedades elétricas observadas e as várias regiões dentro de um sistema eletrodo-material.

Tabela 1.2. Valores de capacitância e suas possíveis interpretações (IRVINE et al, 1990).

Capacitância (F cm^{-1})	Fenômenos Responsáveis
10^{-12}	Bulk
10^{-11}	Segunda fase
$10^{-11} \sim 10^{-8}$	Contorno de grão
$10^{-10} \sim 10^{-9}$	Bulk ferroelétrico próximo à temperatura de Curie
$10^{-9} \sim 10^{-7}$	Camada da superfície
$10^{-7} \sim 10^{-5}$	Interface amostra eletrodo
10^{-4}	Reações eletroquímicas

A constante dielétrica do contorno de grão é diferente dos grãos, em muitos materiais sua condutividade intrínseca é inferior à componente intragranular. Por isso, às vezes é conveniente interpretar o semicírculo de frequência intermediária, como um bloqueio exercido pelos contornos de grão ao processo de migração dos portadores de carga.

1.4.4. Modelos de bloqueio.

Em sólidos policristalinos as propriedades de transporte são fortemente afetadas pela microestrutura, e o diagrama de impedância normalmente contém características que

podem estar diretamente relacionadas à microestrutura. Muitos trabalhos foram desenvolvidos relacionando microestrutura e propriedades elétricas. Bauerle em (1969), observou que os contornos de grão em zircônia estabilizada resultam em uma resistência adicional, pelo menos para temperaturas relativamente baixas. Alguns modelos foram feitos para explicar este efeito prejudicial à condutividade do material.

1.4.4.1. Modelo de Bauerle.

No modelo de Bauerle o bloqueio aos íons oxigênio é atribuído à precipitação de impurezas no contorno de grão, como está esquematizado na figura 1.14.

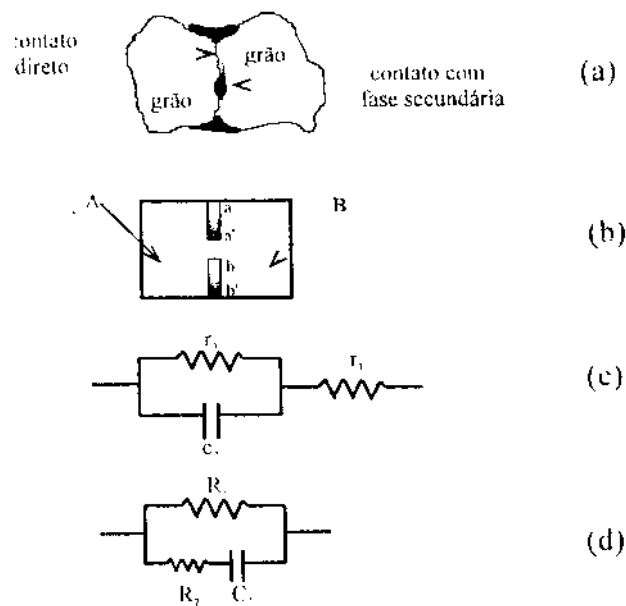


Figura 1.14. Representação micrográfica da interface entre dois grãos: (a) situação real, (b) situação ideal, (c) circuitos elétricos equivalentes segundo Bauerle, (1969) e (d) segundo Schouler, (1979)

No esquema da figura 1.14 os domínios **A** e **B** representam dois grãos de zircônia em contato, limitados pela interface **a a'** e **b b'**, os segmentos **a a'** e **b b'** são as frações desta interface ocupadas pela fase intermediária segregada e **a'b** a região da interface sem fase intermediária. O circuito elétrico equivalente deduzido por Bauerle está representado

na figura 1.14c, onde r_1 representa a resistência do eletrólito no interior dos grãos, r_2 a resistência de contato entre os grãos que não estão separados pela fase intermediária (interface $a'b$), c_2 é a capacitância associada à fase intermediária presente nos contornos de grão e suposta menos condutora que a matriz.

Este modelo tem sido bastante utilizado para explicar o bloqueio exercido por impurezas segregadas nos contornos de grão. Entretanto, em alguns casos não foram observadas quaisquer fases precipitadas ao longo dos contornos de grão e, ainda assim, o semicírculo intergranular foi detectado.

Outra crítica a este modelo é que o efeito de condução ao longo dos contornos não é considerado (MACDONALD, 1987).

1.4.5. Funções relacionadas à impedância.

A impedância é uma grandeza vetorial que pode ser definida como um número complexo:

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (1.81)$$

onde Z' e Z'' representam a parte real e a parte imaginária respectivamente.

Outros três formalismos complexos podem ser medidos ou derivados da impedância:

a) Admitância, Y^* ou (A^*) , é definida como o inverso da impedância, Z^* :

$$Y^* = (Z^*)^{-1} = Y' + iY'' \quad (1.82)$$

a componente real Y^* é denominada de condutância.

b) Módulo elétrico M^* é relacionado com a impedância através da equação:

$$M^* = i\omega C_o Z^* = M' + iM'' \quad (1.83)$$

onde $C_o = \varepsilon_o A/L$ é capacitância no vácuo A área do eletrodo e L a distancia de separação dos eletrodos. A permissividade no vácuo $\varepsilon_o = 8,854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$.

c) A permissividade ε^* pode ser definida como o inverso do módulo elétrico complexo M^* :

$$\varepsilon^* = (M^*)^{-1} = Y^* (i\omega C_o)^{-1} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (1.84)$$

a componente real ε' é a constante dielétrica.

Portanto, os quatros formalismos básicos estão inter-relacionados, e podem ser subdivididos em dois conjuntos (Z^*, M^*) e (Y^*, ε^*) a partir das equações acima. O principal efeito de transformação de cada conjunto é a multiplicação da componente real e imaginária por ω , como mostrado acima. Assim, os quatro formalismos são válidos devido às suas diferentes dependências com a frequência.

Os vários processos de polarização e transferência de carga que ocorrem em sistemas eletrodo-material, sobre um intervalo de frequência medida, são visualizados pelos diferentes formalismos, os quais proporcionam à técnica de espectroscopia de impedância grande versatilidade no estudo das propriedades elétricas dos sistemas eletrodo-material e material.

A relação entre os quatro formalismos está apresentada na tabela 1.3.

Tabela 1.3. Relação entre os formalismos derivados da impedância (MACDONALD, 1987).

	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^{-1}	ε^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \varepsilon$
ε	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ε

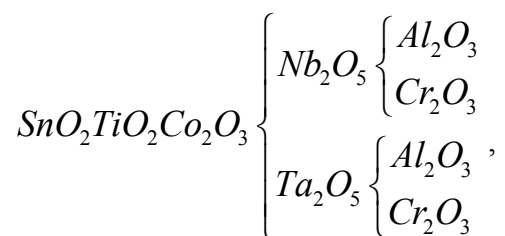
$\mu = j\omega C_o$, C_o é a capacitância da amostra a zero "bias" em vácuo.

Do ponto de vista científico, estas medidas também permitem a identificação dos diferentes tipos de portadores de carga responsáveis pelo transporte elétrico em um material. As condutividades eletrônica e iônica variam de maneira diferente com a temperatura e a composição da amostra em equilíbrio com o material. Além de diferenciar eventuais contribuições parciais de diferentes tipos de portadores de carga em um material, estas medidas possibilitam também identificar a natureza dos portadores de carga, por exemplo, a determinação dos portadores em um semicondutor (*tipo p* ou *n*) (STEIL, et al, 2002). Portanto, este tipo de caracterização elétrica pode ser muito útil no estudo de condutores mistos (materiais que apresentam condução elétrica eletrônica e iônica) e de novos condutores.

1.5. OBJETIVO.

O desenvolvimento desse trabalho teve como objetivo:

Parte I – Caracterizar quanto às propriedades não ôhmicas, densidades, difatometria, dilatometria e espectroscopia de impedância os sistemas constituído a base de $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$ com adições de Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 e Al_2O_3 , de acordo com o esquema abaixo:



Escolher o sistema que tiver melhor propriedade não-ôhmica e maior resistividade.

Parte II - Caracterizar o sistema escolhido quanto às propriedades elétricas, microestruturais. Por microscopia de força eletrostática (MFE), medir a altura da barreira através de um modelagem matemática.

Considerações gerais.

Aqui descrevemos a preparação dos pós-cerâmicos, a sinterização nas diferentes condições de atmosferas, caracterização quanto às propriedades elétricas, (tensão-corrente e espectroscopia de impedância), microestruturais (difratometria de raios X), densidade aparente e dilatométrica para a escolha do sistema que melhor se adapta ao estudo da barreira de potencial.

2.1. MATERIAIS E METODOS

2.1.1. Materiais Utilizados.

A procedência dos materiais utilizados tem grau de pureza aceitável (acima de 98%), a níveis não prejudiciais nas propriedades elétricas. A tabela 2.1 apresenta informações sobre os reagentes utilizados.

Tabela 2.1. Origem e grau de pureza dos óxidos utilizados.

Reagentes	Fornecedores	Grau de pureza
SnO ₂	Merk	99,90%
TiO ₂	Vetec	98,98%
Co ₂ O ₃	Vetec	98,90%
Nb ₂ O ₅	Alfa Aesar	99,99%
Ta ₂ O ₅	Alatich	99,90%
Cr ₂ O ₃	Vetec	98,97%
Al ₂ O ₃	Cerac	99,98%

O fluxograma do procedimento da primeira parte desse estudo esta representada na figura. 2.1.

2.1.2. Preparação das amostras.

2.1.2.1. Mistura dos pós.

As amostras foram preparadas por método não convencional, (misturas de óxidos), homogeneizadas em moinho de alta energia, MIXER/MILL SEPEX, modelo 8000-115, em jarro e esferas de zircônia estabilizada com ítria, via a seco. Em seguida, desagregadas em almofariz e granulada em peneira de 200 mesh.

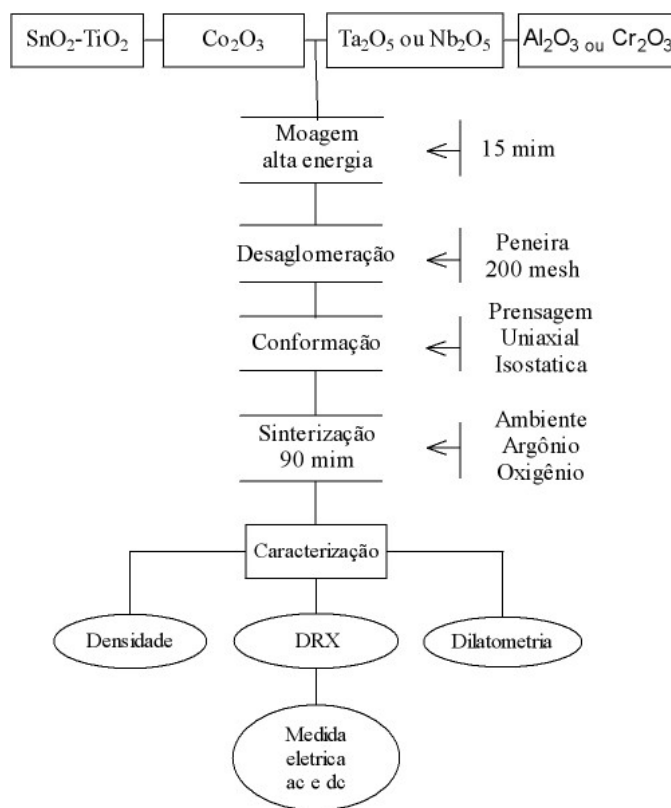


Figura 2.1. Fluxograma adotado para procedimento dos estudos preliminares (parte I).

2.1.2.2. Conformação dos pós

Os pós foram compactados em forma de discos com 12mm de diâmetro e 1,2mm de altura. Inicialmente, submetidos à prensagem uniaxial sob pressão de 10 Mpa, seguida de prensagem isostática sob pressão de 210 MPa, durante 30 segundos, colocadas em dedeiras e imersas em etanol destilado, com o objetivo de aumentar a densidade à verde.

Da mesma forma foram preparadas amostras dos sistemas em questão com 6 mm de diâmetro e 5 mm de altura para estudos dilatométricos.

2.1.2.3. Dilatometria.

Uma das principais aplicações da análise térmica dilatométrica é o acompanhamento e determinação dos parâmetros cinéticos de sinterização, tais como, temperatura inicial e final da sinterização e temperatura ideal para ensaios isotérmicos. Os compactos a verde com 6 mm de diâmetro e 5 de altura foram submetidos aos ensaios dilatométricos, com razão de aquecimento 5°C por minuto em atmosfera ambiente, utilizando um dilatômetro NETZSCH modelo 402E. Esses ensaios foram realizados com razão de aquecimento constante para a determinação da temperatura ótima de sinterização.

2.1.2.4. Sinterização.

As condições para a sinterização foram estabelecidas com base nos resultados obtidos nos estudos de dilatometria dos sistemas (descritos na tabela 2.2.2), tendo-se estabelecido as seguintes condições, 1250° C por 90 minutos, razão de aquecimento e esfriamento de 5° C min⁻¹, em atmosfera de oxigênio, argônio e ambiente. A densidade final dos compactos foi determinada pelo método de Arquimedes.

2.1.3. Caracterização física.

2.1.3.1. Densidade de Arquimedes.

Densidade (aparente) determinada pelo método de Arquimedes foi realizada com o objetivo de verificar a real densificação das amostras sinterizadas no forno tubular em relação á densidade teórica do SnO₂, 6,95 g/cm⁻³.

Calculo da densidade aparente (ρ) é feito utilizando-se a seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_s}{M_u - M_i} \rho_{H_2O} \quad (2.1)$$

na qual: M_s = massa seca, M_u = massa úmida, M_i = massa imersa e ρ_{H_2O} = densidade da água na temperatura de medida.

A massa seca é determinada logo após a sinterização, a massa imersa com a amostra imersa em água. A temperatura da água é obtida durante a análise. Em seguida, retira-se o excesso da água da amostra e determina-se a massa úmida. A determinação da massa foi obtida por intermédio de uma balança analítica Mettler modelo AG245, com precisão de 10^{-5} g. Para a obtenção da densidade relativa das cerâmicas empregou-se a razão da densidade aparente pela densidade teórica do SnO_2 ($6,95 \text{ g. cm}^{-3}$).

2.1.3.2. Difração de raios x. (DRX).

As amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios x (Rigaku modelo 18VB2), na faixa 20° a 100° , com o objetivo de identificar as fases presentes e verificar a existência de fase secundária.

2.1.4. Caracterização Elétrica.

2.1.4.1. Determinação do coeficiente não linear (α) e tensão de ruptura.

Para determinação das características I x V, em corrente **dc**, na temperatura ambiente, utilizou-se uma fonte de tensão pulsada estabilizada (Keithley 237).

Para se obter as medidas elétricas, as amostras foram desbastadas (lixa n° 400 e 600), em seguida, cobertas com uma dispersão de secagem rápida de prata coloidal e submetidas à temperatura de 80°C durante 60 min. (eletrodo).

O campo elétrico (E) e a densidade de corrente (J), foram obtidos pela medida de corrente (I) gerada quando a amostra foi submetida a uma diferença de potencial (V), cujas relações são mostradas a seguir:

$$E = \frac{V}{L} \qquad J = \frac{I}{A},$$

sendo:

L = altura da amostra.

A = Área do eletrodo depositado na superfície da amostra.

Os valores dos coeficientes de não linearidade (α) foram determinados entre os pontos 1 mA. e 10 mA, através da equação:

$$\alpha = \frac{\log J_{10mA} - \log J_{1mA}}{(\log E_{10mA} - \log E_{1mA})} \quad (2.2)$$

O campo elétrico de ruptura (E_r) foi obtido como sendo o campo elétrico referente à densidade de corrente igual a 1 mA.

A corrente de fuga (I_f) foi determinada como o valor da corrente no ponto onde o campo elétrico atingisse 70% do campo de ruptura da amostra.

A tensão efetiva por barreira foi determinada usando as equações (2.3 a 2.6)

$$V_r = \bar{n}.V_{cg} \quad (2.3)$$

$$\bar{n} = \frac{L}{d_m} \quad (2.4)$$

$$V_r = \frac{L.V_{cg}}{d_m} \quad (2.5)$$

$$E_r = \frac{V_{cg}}{d_m} \quad \Rightarrow \quad V_{cg} = E_r.d_m \quad (2.6)$$

2.1.4.2. Espectroscopia de impedância.

As medidas elétricas pela técnica da espectroscopia de impedância foram realizadas com a auxílio de analisador de impedância (HP modelo 4192A), com varredura de frequência variando de 5 Hz a 13 MHz, a uma amplitude de sinal de 1 V. O intervalo de temperatura analisado nas amostras foi de 100°C a 300°C, em atmosfera ambiente, e as curvas foram ajustadas pelo programa ZVIEW dos dados na temperatura de 250°C, para obtenção de medida da energia de ativação.

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Os sistemas preliminares estudados estão apresentados na tabela 2.2.1, com a nomenclatura a ser usada.

Tabela 2.2.1. Nomenclatura utilizada para os sistemas estudados. (em % molar).

Sistema	Nomenclatura
$\text{SnO}_2\text{-}0,25\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Cr}_2\text{O}_3$	Sn25TiCo205Nb05Cr
$\text{SnO}_2\text{-}0,5\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Cr}_2\text{O}_3$	Sn5TiCo205Nb05Cr
$\text{SnO}_2\text{-}0,75\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Cr}_2\text{O}_3$	Sn75TiCo205Nb05Cr
$\text{SnO}_2\text{-}0,25\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Al}_2\text{O}_3$	Sn25TiCo205Nb05Al
$\text{SnO}_2\text{-}0,5\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Al}_2\text{O}_3$	Sn5TiCo205Nb05Al
$\text{SnO}_2\text{-}0,75\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Al}_2\text{O}_3$	Sn75TiCo205Nb05Al
$\text{SnO}_2\text{-}0,25\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Cr}_2\text{O}_3$	Sn25TiCo205Ta05Cr
$\text{SnO}_2\text{-}0,5\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Cr}_2\text{O}_3$	Sn5TiCo205Ta05Cr
$\text{SnO}_2\text{-}0,75\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Cr}_2\text{O}_3$	Sn75TiCo205Ta05Cr
$\text{SnO}_2\text{-}0,25\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Al}_2\text{O}_3$	Sn25TiCo205Ta05Al
$\text{SnO}_2\text{-}0,5\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Al}_2\text{O}_3$	Sn5TiCo205Ta05Al
$\text{SnO}_2\text{-}0,75\text{TiO}_2\text{-}1\text{Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Al}_2\text{O}_3$	Sn75TiCo205Ta05Al

Foram preparadas nove amostras para cada sistema. Essas nove amostras foram divididas em três lotes, sinterizadas em atmosfera de oxigênio, ambiente e argônio respectivamente.

2.2.1. Análise das densidades.

Os sistemas foram sinterizados em um forno tubular a uma razão de aquecimento e esfriamento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, apresentaram boa densificação (acima de 95%), estando de acordo com outros resultados apresentados na literatura em sistemas similares (PIANARO et al., 1995), (NASCIMENTO, 1996). Um dos pré-requisitos para que uma cerâmica tenha propriedades elétrica característica de um varistor é a densificação.

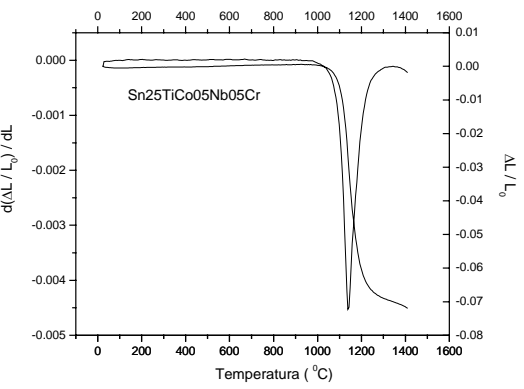
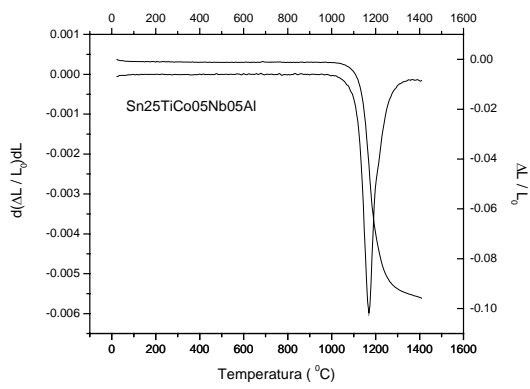
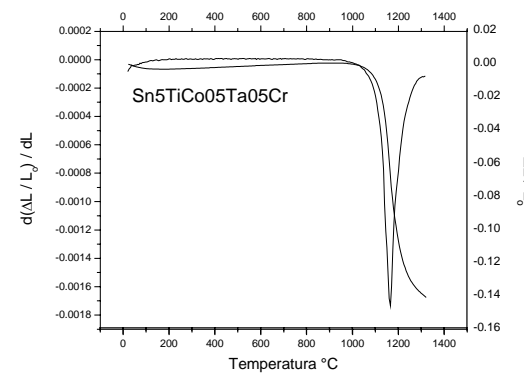
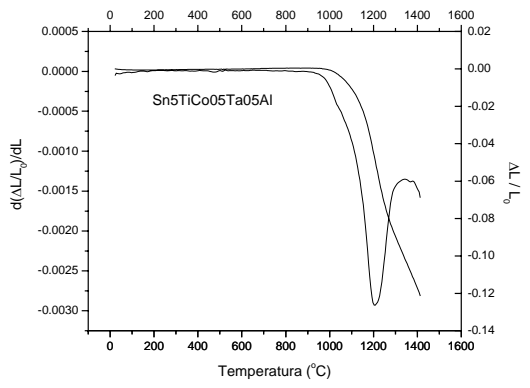
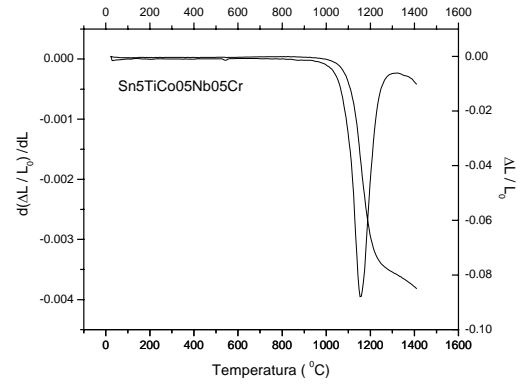
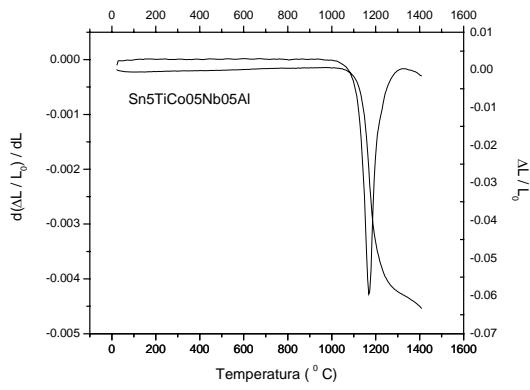
As amostras após a sinterização em cada uma das atmosferas em estudo foram obtidas as densidades aplicando o método de Arquimedes, e relacionadas com a densidade teórica do SnO₂ ($\rho_{\text{teórico}} = 6,95 \text{ g.cm}^{-3}$), cujos resultados estão disponíveis na tabela 2.2.2.

Tabela 2.2.2. Relação das densidades para os sistemas estudados em relação a densidades do SnO₂ puro.

Sistema	Densidade (%)		
	Oxi	Arg	Atm
Sn25TiCo ₂ 05Nb05Cr	99	99	97
Sn25TiCo ₂ 05Nb05Al	97	99	97
Sn25TiCo ₂ 05Ta05Cr	98	98	97
Sn25TiCo ₂ 05Ta05Al	98	98	99
Sn5TiCo ₂ 05Nb05Cr	99	98	97
Sn5TiCo ₂ 05Nb05Al	97	98	99
Sn5TiCo ₂ 05Ta05Cr	96	97	96
Sn5TiCo ₂ 05Ta05Al	98	98	98
Sn75TiCo ₂ 05Nb05Cr	98	98	98
Sn75TiCo ₂ 05Nb05Al	99	98	97
Sn75TiCo ₂ 05Ta05Cr	96	98	99
Sn75TiCo ₂ 05Ta05Al	94	94	96

2.2.2. Dilatometria.

Foram feitos ensaios dilatométrico dos sistemas estudados, com razão de aquecimento e esfriamento de $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Figura 2.2.1 ilustra a variação da retração linear e da razão de retração para cada sistema estudado. Observa-se que a temperatura de sinterização ficou entorno de 1200°C . A razão na qual foram realizados esses ensaios foi determinar, qual a temperatura ótima de sinterização. Pois, este é um dado importante para desenvolvimento deste trabalho. Optou-se por usar uma temperatura de sinterização de 1250°C .



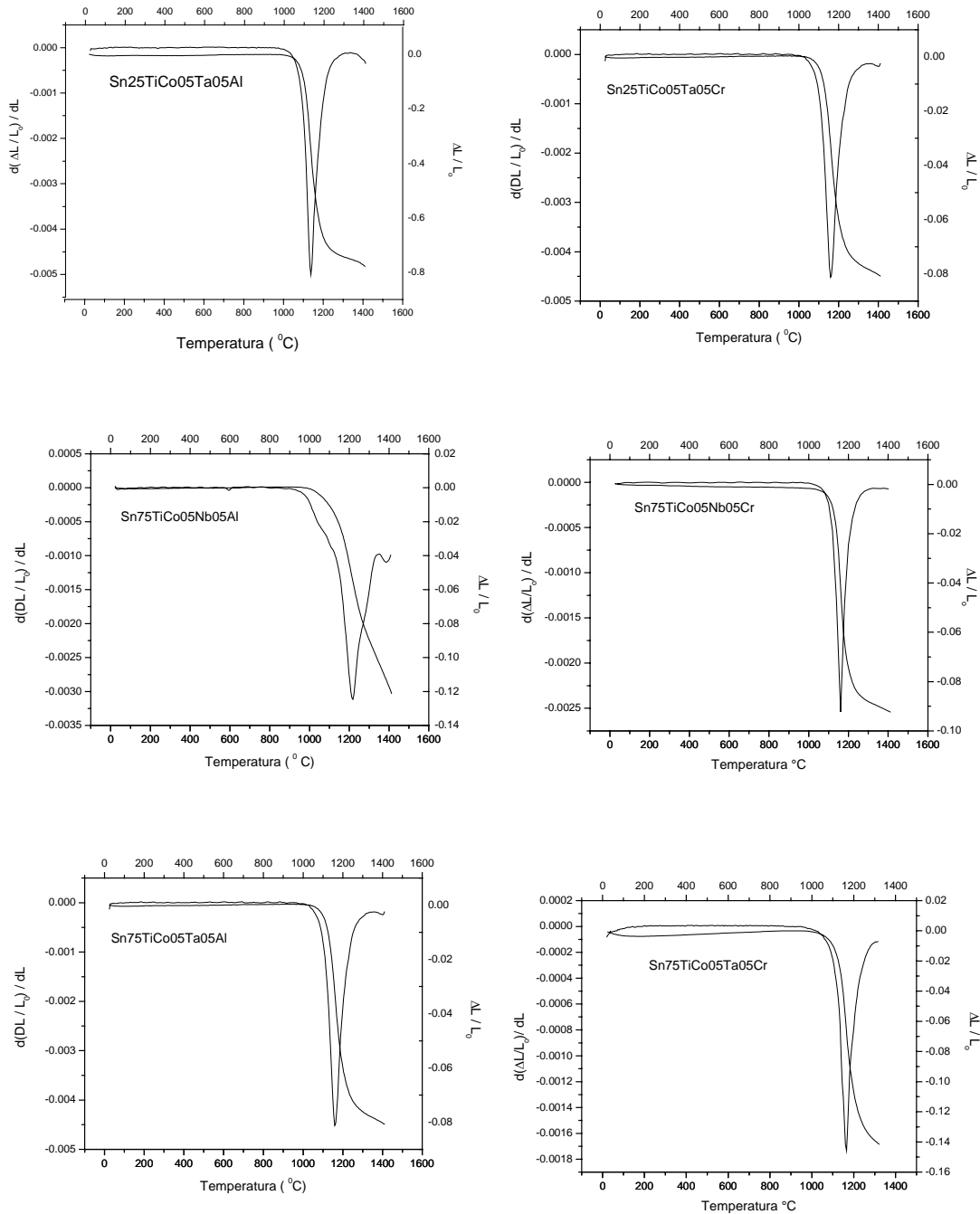


Figura 2.2.1. Gráficos de ensaios dilatométrico com razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 1400°C para análise da temperatura ótima de sinterização.

2.2.3. Análise de difração de raios X (DRX).

A análise de difração de raios x dos sistemas estudados em diferentes atmosferas, oxigênio, argônio e ambiente mostraram que, nos doze sistemas, houve a formação de fase

secundária Co_2SnO_4 (ficha ICDD-PDF, 2002), além da fase cassiterita SnO_2 , como pode ser visto na figura 2.2.2. A figura ilustra apenas alguns sistemas, os demais são semelhantes a estes.

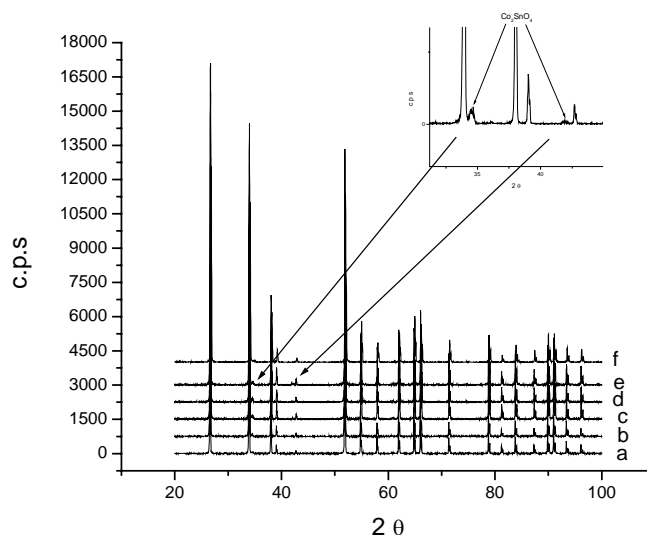


Figura 2.2.2. Difração de raios x para os sistemas: (a) $\text{Sn}_{25}\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_{05}\text{Al}$; (b) $\text{Sn}_{5}\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_{05}\text{Al}$; (c) $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_2\text{Nb}_{05}\text{Al}$; (d) $\text{Sn}_{25}\text{TiCo}_2\text{Nb}_{05}\text{Cr}$; (e) $\text{Sn}_{5}\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_{05}\text{Cr}$; (f) $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_{05}\text{Cr}$.

Cerri et al., (1996), por meio da difração de raios x, confirmado por Varela et al., (1999), utilizando a técnica MET, em um sistema binário, $\text{SnO}_2\text{-CoO}$, observaram a fase Co_2SnO_4 para concentrações acima de 2 % CoO , neste trabalho com cinco componentes observou-se essa fase com apenas 1% Co_2O_3 . A ocorrência desta fase em concentrações menores que 2% pode ser devido a diferença do raio atômico dos outros elementos do sistema (aditivos), são maiores que do cobalto dessa forma competindo espaços na rede da matriz. Outro fato pode ser devido ao processamento das cerâmicas, ambas foram obtidas por mistura de óxidos, porém, no caso da literatura foi realizada por via úmida em moinho convencional e nesse trabalho foi processado a seco em moinho de alta energia.

A formação da fase secundária (precipitada), pode ser deletéria na formação das barreiras efetivas, devido ao fato dos seqüestros de espécies de oxigênio no contorno de grão.

2.2.4. Medidas de tensão-corrente.

Como as propriedades elétricas varistoras são atribuídas a fenômenos do contorno de grão, foram realizadas medidas de corrente-tensão ($I \times V$), para a determinação do coeficiente de não linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f). Nas figuras 2.2.3, 2.2.4 e 2.2.5 são ilustradas as curvas características densidade de corrente em função do campo elétrico dos sistemas estudados, em atmosfera, ambiente, oxigênio e argônio, respectivamente.

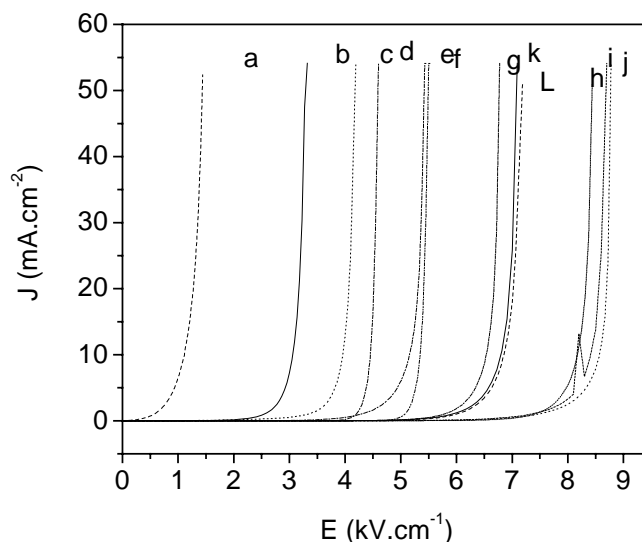


Figura. 2.2.3. Curva característica densidade de corrente em função campo elétrico dos sistemas sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C com razão de aquecimento e esfriamento a 5°C.min⁻¹ (a) Sn25TiCo₂05Nb05Al, (b) Sn25TiCo₂05Nb05Cr, (c) Sn25TiCo₂05Ta05Cr, (d) Sn75TiCo₂05Nb05Cr, (e) Sn25TiCo₂05Ta05Al, (f) Sn75TiCo₂05Ta05Cr, (g) Sn5TiCo₂05Nb05Al, (h) Sn5TiCo₂05Nb05Cr, (i) Sn75TiCo₂05Ta05Al, (j) Sn75TiCo₂05Nb05Al, (k) Sn5TiCo₂05Ta05Cr (l) Sn5TiCo₂05Ta05Al.

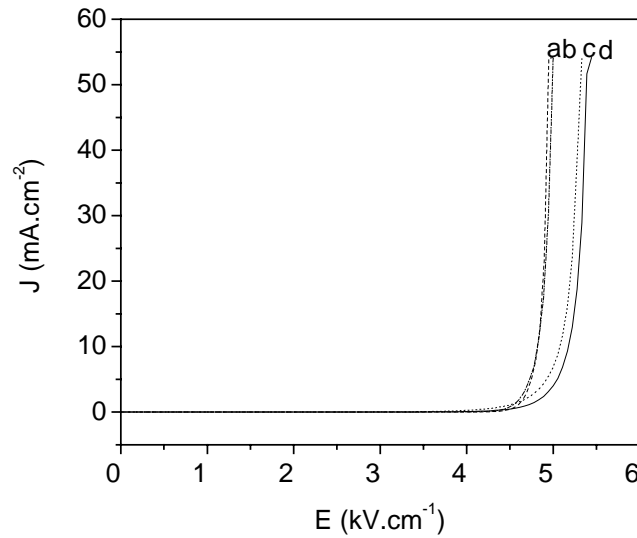


Figura. 2.2.4. Curva característica densidade de corrente em função campo elétrico dos sistemas sinterizados em atmosfera de oxigênio a 1250°C com razão de aquecimento e esfriamento de 5°C.min⁻¹. (a) Sn25TiCo₂05Nb05Cr, (b) Sn25TiCo₂05Ta05Cr, (c) Sn25TiCo₂05TaAl, (d) Sn25TiCo₂05Nb05Al

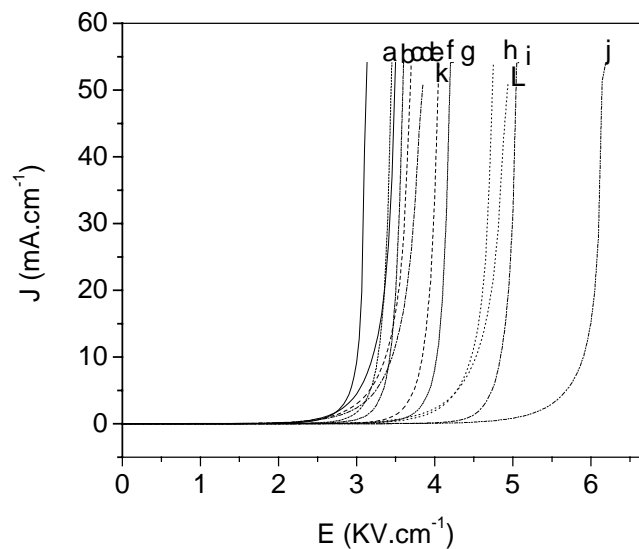


Figura. 2.2.5. Curva característica densidade de corrente em função campo elétrico dos sistemas sinterizados em atmosfera de argônio a 1250°C com razão de aquecimento e resfriamento de 5°C.min⁻¹. (a) Sn75TiCo₂05Ta05Al, (b) Sn75TiCo₂05Nb05Cr, (c) Sn5TiCo₂05Ta05Al, (d) Sn75TiCo₂05Ta05Al, (e) Sn5TiCo₂05Nb05Al, (f) Sn25TiCo₂05Nb05Cr, (g) Sn75TiCo₂05Ta05Cr, (h) Sn25TiCo₂05Nb05Al, (i) Sn25TiCo₂05Ta05Cr (j) Sn5TiCo₂05Ta05Cr, (k) Sn5TiCo₂05Ta05Cr (l) Sn75TiCo₂05Nb05Al.

Na tabela 2.2.3 são mostrados os valores de (α), (E_r) e (I_f) obtidos dos sistemas estudados, em atmosfera ambiente, oxigênio e argônio.

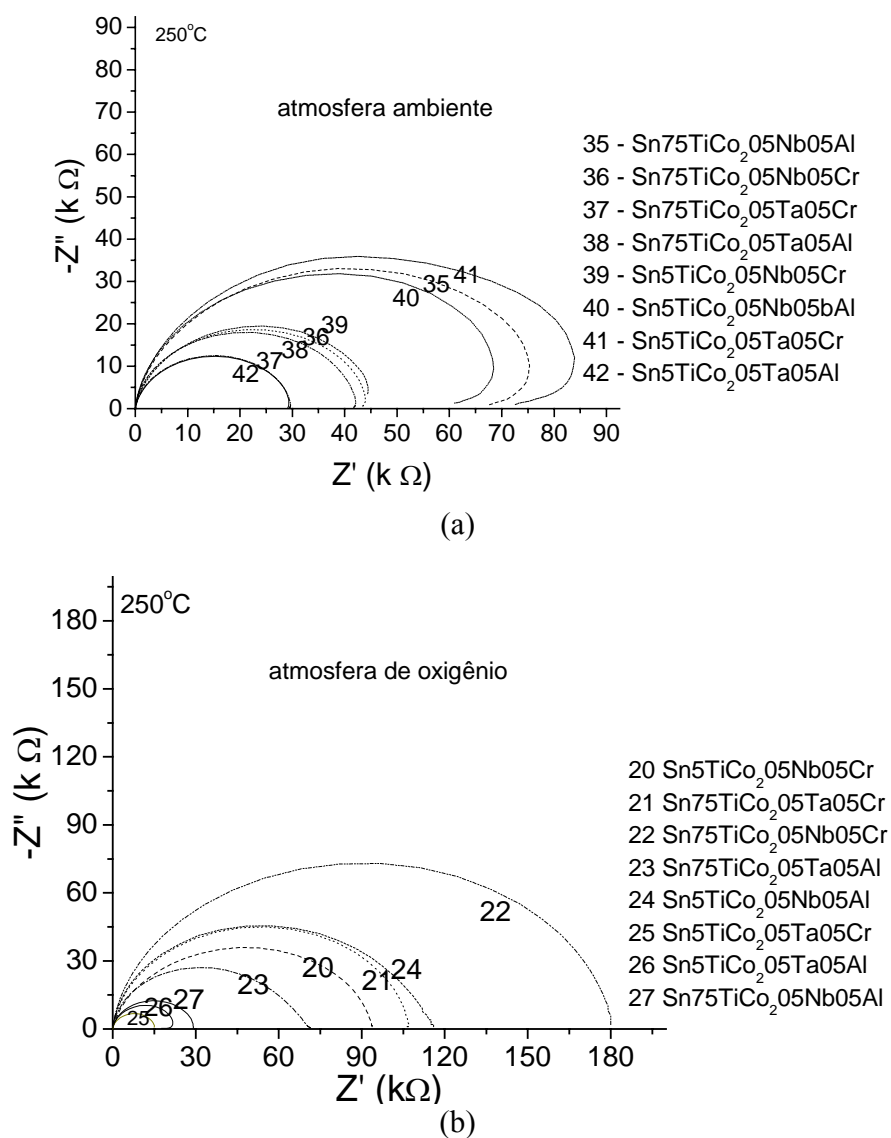
Tabela 2.2.3. Valores do campo elétrico de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α) e corrente de fuga (I_f) em amostra sinterizadas a 1250°C com razão de aquecimento e esfriamento a 5°C.min⁻¹ em atmosfera: oxigênio, argônio e ambiente.

Sistema	α			E_r (V.cm ⁻¹)			I_f (μA)		
	Oxi	Arg	Atm	Oxi	Arg	Atm	Oxi	Arg	Atm
Sn25TiCo ₂ 05Nb05Cr	47	13	20	4595	2563	3437	1,0	17,0	3,0
Sn25TiCo ₂ 05Nb05Al	16	11	13	4398	1989	3765	4,0	20,0	5,0
Sn25TiCo ₂ 05Ta05Cr	37	16	31	4529	3443	4488	1,0	40,0	2,0
Sn25TiCo ₂ 05Ta05Al	23	13	15	4708	4349	5109	1,0	10,0	5,0
Sn5TiCo ₂ 05Nb05Cr		9	23		2992	7402		20,0	3,0
Sn5TiCo ₂ 05Nb05Al		10	15		2709	5782		20,0	3,0
Sn5TiCo ₂ 05Ta05Cr		8	17		2626	6023		20,0	4,0
Sn5TiCo ₂ 05Ta05Al		11	18		2628	6018		10,0	5,0
Sn75TiCo ₂ 05Nb05Cr		24	50		3105	4194		9,0	0,5
Sn75TiCo ₂ 05Nb05Al		11	15		3725	7395		10,0	5,0
Sn75TiCo ₂ 05Ta05Cr		22	36		3637	5026		6,0	1,0
Sn75TiCo ₂ 05Ta05Al		15	18		2611	7473		7,0	4,0

Observou-se que para concentrações 0,5 e 0,75 mol % de TiO₂, sinterizadas em atmosfera de oxigênio, as amostras estão fora do limite de detecção do equipamento de medida disponível em nosso laboratório. Tal fato ocorre provavelmente pela afinidade entre titânio e oxigênio. Observa-se, também que em atmosfera inerte, 0,75Ti, apresenta um coeficiente não linear e campo de ruptura menor que as amostras sinterizadas em atmosfera de oxigênio e atmosfera ambiente. Supõe que seja por causa da menor quantidade de espécies de oxigênios adsorvidos no contorno do grão. Desta forma, optou-se em trabalhar com o sistema Sn75TiCo₂05Nb05Cr, por apresentar maior resistência, melhor (α), tanto em atmosfera ambiente, quanto em atmosfera inerte (argônio) elétrica para atingir o objetivo principal do trabalho, ou seja, modelagem da barreira de potencial através dos oxigênios adsorvidos nos contornos dos grãos.

2.2.5. Espectroscopia de Impedância

A figura 2.2.6 (a, b, c) é relativa às respostas obtidas por espectroscopia de impedância, para os sistemas com as composições $\text{Sn}_x\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_05\text{Cr}$, $\text{Sn}_x\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_05\text{Al}$, $\text{Sn}_x\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Ta}_05\text{Al}$ e $\text{Sn}_x\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{TaCr}$, sendo $x = 0,5$ e $0,75$ (mol %) sinterizados em atmosfera ambiente, oxigênio e argônio respectivamente a 1250°C , com patamar 90 minutos, razão de aquecimento e esfriamento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As respostas elétricas obtidas por impedância são semelhantes às obtidas por (BUENO et al, 1998).



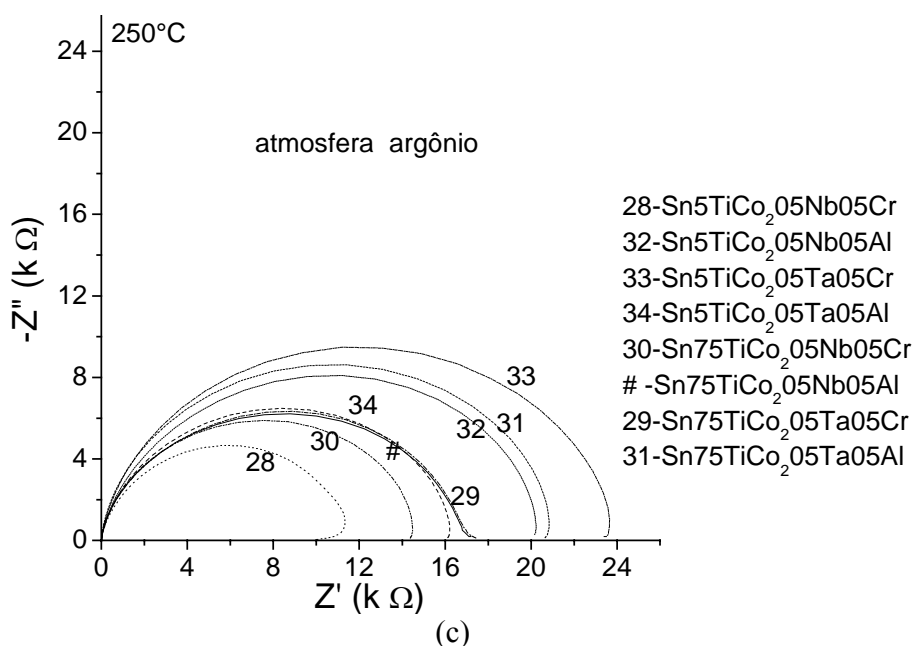
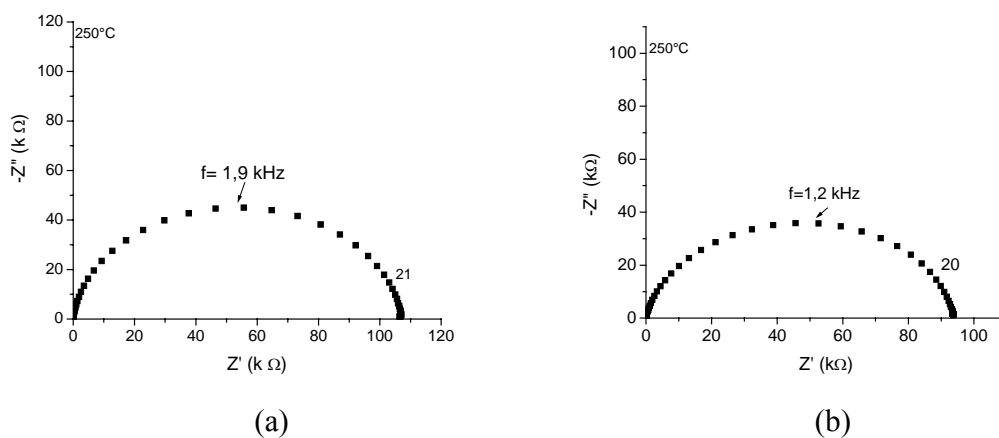
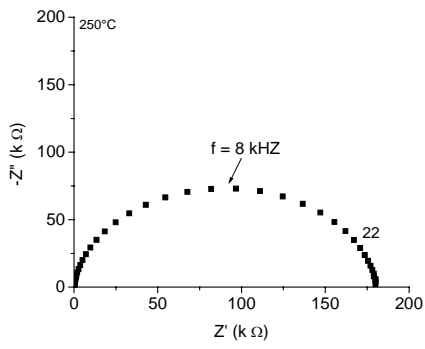


Figura 2.2.6. Gráfico de Nyquist dos sistemas estudados a temperatura de 250°C, sinterizados em atmosfera (a) oxigênio, (b) ambiente, (c) argônio.

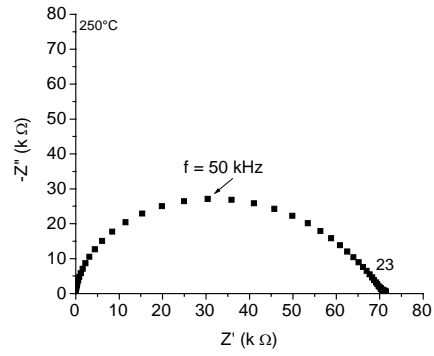
A impedância é maior nas amostras sinterizadas em atmosfera de oxigênio, devido à adsorção de espécies de oxigênio nos contornos de grãos, dessa forma, aumentando a barreira de potencial.

Os valores obtidos da resistência elétrica e capacitância nos sistemas com 0,5 e 0,75 mol % de TiO₂, na temperatura de 250° C, foram ajustados por meio do programa ZVIEW, mostrados na figura 2.2.7 (a,b,c,d,e,f,g,h,i,j,l,m,n,o,p,q,r,s,t,u,v,x,z).

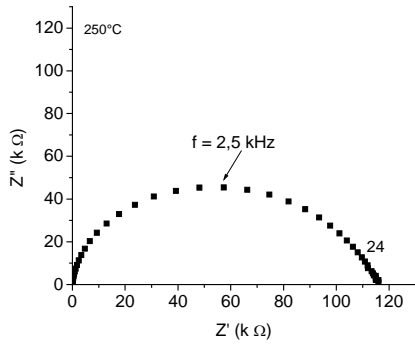




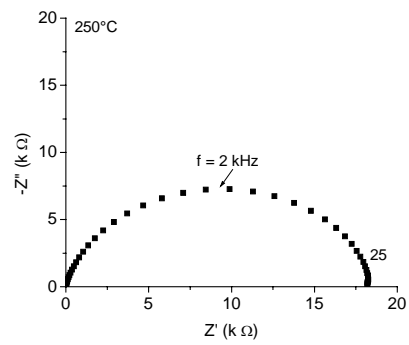
(c)



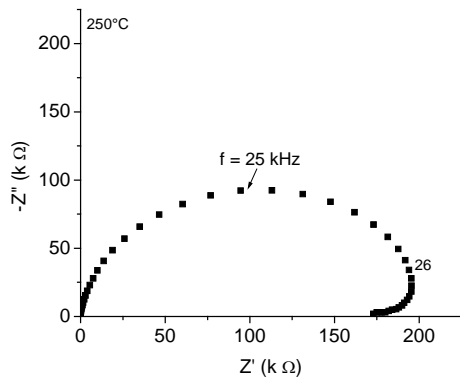
(d)



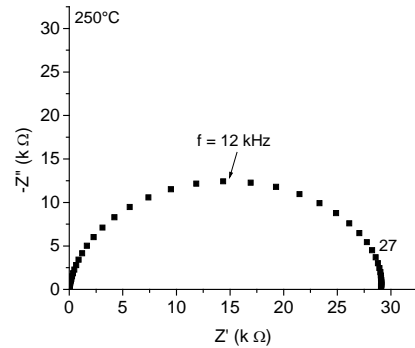
(e)



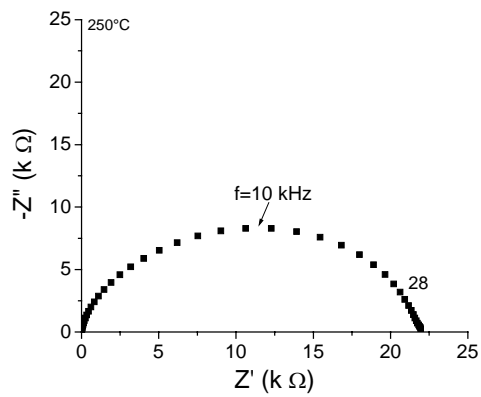
(f)



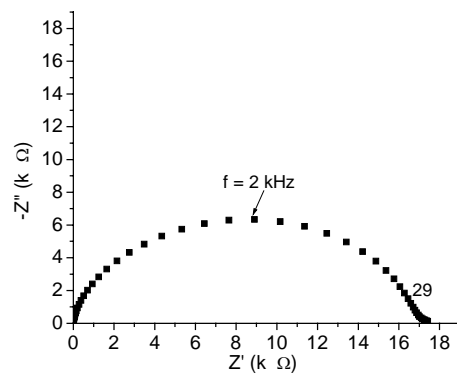
(g)



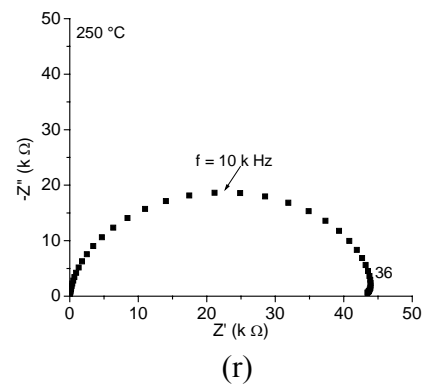
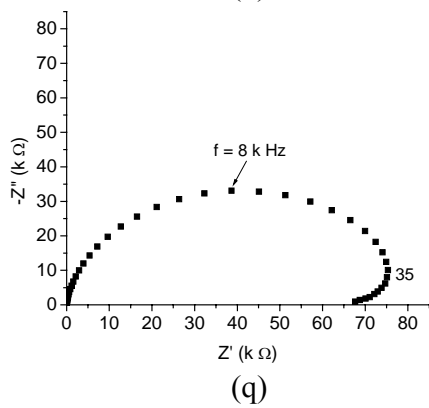
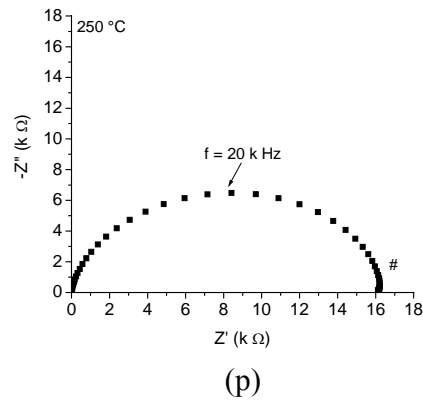
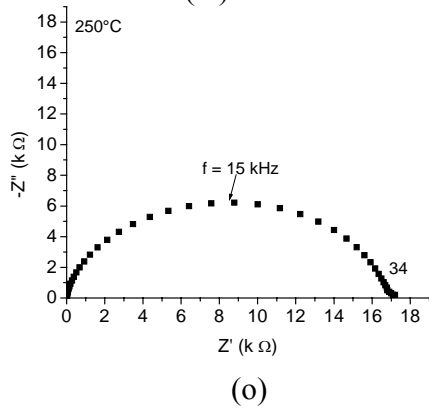
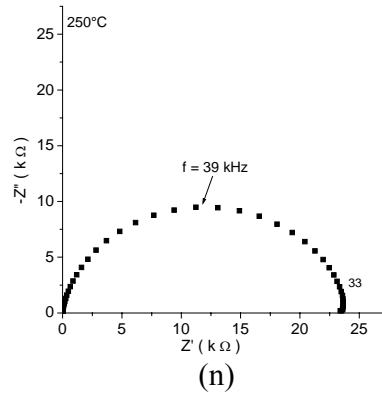
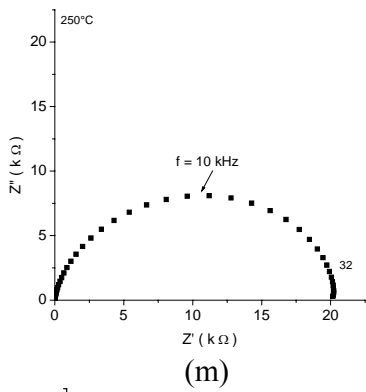
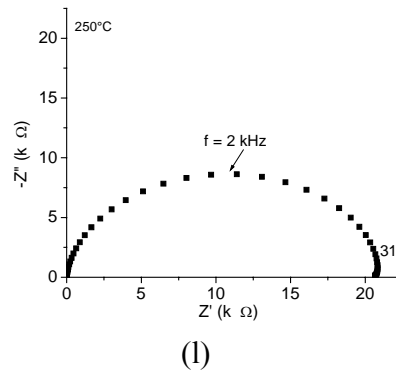
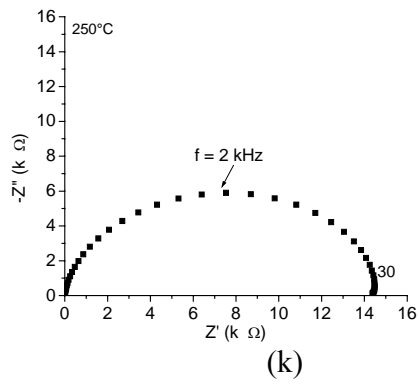
(h)



(i)



(j)



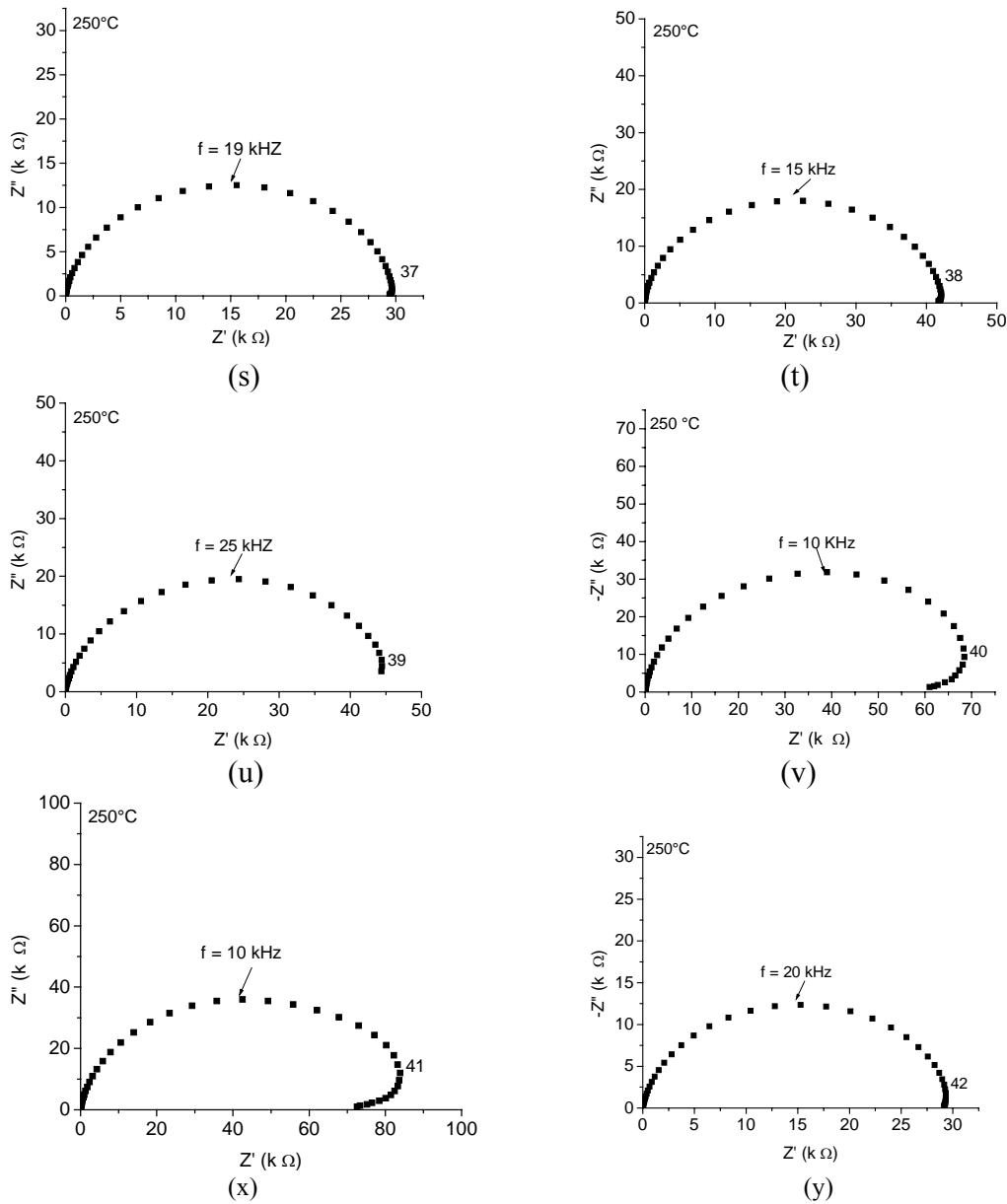


Figura 2.2.7. Curvas características experimental e calculada do diagrama de Nyquist ajustadas pelo programa Zveiw método (Boukamp) a 250°C dos sistemas (a) Sn5TiCo₂05Nb05Cr, (b) Sn75TiCo₂05Ta05Cr, (c) Sn75TiCo₂05Nb05Cr, (d) Sn5TiCo₂05Ta05Al, (e) Sn5TiCo₂05Nb05Al, (f) Sn5TiCo₂05Ta05Cr, (g) Sn5TiCo₂05Ta05Al, (h) Sn75TiCo₂05Nb05Al, (i) Sn5TiCo₂05Nb05Cr, (j) Sn75TiCo₂05Ta05Cr, (k) Sn75TiCo₂05Nb05Cr, (l) Sn75TiCo₂05Ta05Al, (m) Sn5TiCo₂05Nb05Al, (n) Sn5TiCo₂05Ta05Cr, (o) Sn5TiCo₂05Ta05Al, (p) Sn75TiCo₂05Nb05Al, (q) Sn75TiCo₂05Nb05Cr, (r) Sn75TiCo₂05Ta05Cr, (s) Sn75TiCo₂05Ta05Al, (t) Sn5TiCo₂05Nb05Cr, (u) Sn5TiCo₂05Nb05Al, (v) Sn75TiCo₂05Ta05Cr, (x) Sn5TiCo₂05Ta05Al, (z) Sn75TiCo₂05Nb05Al.

Na tabela 2.2.4, são apresentados valores da resistência elétrica e capacitância para os sistemas $\text{Sn}_x\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_05$, $\text{Sn}_x\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_05\text{Al}$, $\text{Sn}_x\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Ta}_05\text{Al}$ e $\text{Sn}_x\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Ta}_05\text{Cr}$, sendo $x = 0,5$ e $0,75$ (mol %) à temperatura de 250°C sinterizados em atmosfera ambiente, oxigênio e argônio respectivamente.

Tabela 2.2.4. Valores da resistência e capacitância analisados na temperatura de 250°C , sinterizados a 1250°C em diferentes atmosferas oxigênio, argônio e ambiente.

Sistema	Oxigênio		Argônio		Ambiente	
	R (k Ω)	C (nF)	R (k Ω)	C (nF)	R (k Ω)	C (nF)
$\text{Sn}_5\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_05\text{Cr}$	96	1,0	2,2	5,5	47	54
$\text{Sn}_5\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_05\text{Al}$	1,1	26	21	4,5	74	1,3
$\text{Sn}_5\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Ta}_05\text{Cr}$	15	1,6	24	1,2	93	1,0
$\text{Sn}_5\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Ta}_05\text{Al}$	90	10	17	4,6	30	1,1
$\text{Sn}_75\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_05\text{Cr}$	184	44	15	3,5	45	1,4
$\text{Sn}_75\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_05\text{Al}$	30	1,6	17	3,4	83	1,4
$\text{Sn}_75\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Ta}_05\text{Cr}$	1,1	26	17	3,6	30	1,1
$\text{Sn}_75\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Ta}_05\text{Al}$	67	27	22	2,0	43	77

Dos doze sistemas escolhidos para o estudo preliminar foram separados oito deles com os percentuais molares de 0,5 e 0,75 de TiO_2 e abandonado àqueles sistemas com o percentual de 0,25mol % de TiO_2 pelo motivo dos resultados obtidos não ser de interesse para o trabalho proposto, ou seja, modelar a barreira de potencial em função dos oxigênios adsorvidos nos contornos de grãos. Dentre os oito sistemas, foi eleito um deles SnO_2 -0,75 TiO_2 - Co_2O_3 -0,05 Nb_2O_5 -0,05 Cr_2O_3 , (mol %) por apresentar uma alta resistência elétrica no contorno de grão, em relação aos demais, quando sinterizado em atmosfera de oxigênio.

Considerações gerais

Sendo o objetivo do nosso estudo um modelo da barreira de potencial, o sistema $\text{SnO}_2\text{-}0,75\text{TiO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-}0,05\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}0,05\text{Cr}_2\text{O}_3$, (mol %) foi o mais adequado para o propósito em questão. Esse sistema apresentou maior resistência elétrica (tabela 2.2.4) quando sinterizado em atmosfera de oxigênio revelando uma boa adsorção de espécies de oxigênio pelos contornos de grãos condição essencial para obter o modelo da barreira.

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS.

A cerâmica em estudo foi preparada por mistura de óxidos da mesma forma que na parte I desse trabalho, e caracterizada de acordo com o fluxograma abaixo.

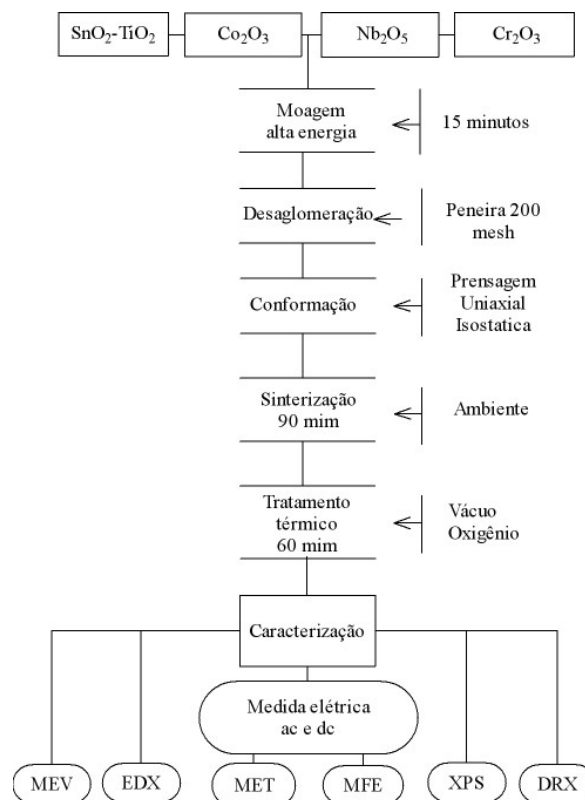


Figura 3.1. Fluxograma adotado para procedimento (Parte II).

3.1.1. Preparação das amostras

3.1.1.1. Sinterização.

Uma vez escolhido o sistema, os pós foram misturados e conformados como já descritos na parte I. As amostras foram sinterizadas em atmosfera ambiente em um forno tubular a 1250°C com razão de aquecimento e esfriamento de 5°C min⁻¹ com patamar de 90 minutos.

Foram preparados quatro lotes de três amostras cada, um deles foi mantido como sinterizado, e os demais, submetidos a tratamento térmico em atmosfera rarefeita, baixo vácuo, (aproximadamente 10⁻² torr), à 900°C durante 60 min. As amostras submetidas ao tratamento térmico em atmosfera rarefeita, em seguida foram tratadas termicamente na temperatura de 900°C em atmosfera rica em oxigênio durante o tempo de 30, 60 e 90 min respectivamente, e esfriadas com razão de 5° C/min. Em seguida as amostras foram submetidas à caracterização das propriedades elétricas e microstructural. Os resultados indicam que no tempo de 60 min ocorre a máxima adsorção de espécies de oxigênio nos contornos dos grãos.

3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura. (MEV)

As amostras devem ter uma das faces planas, polidas e atacadas termicamente para a análise de sua microestrutura. As mesmas são desbastadas (0,5 mm) com lixas de grana grossa (220), seguido de polimento com lixas até (2000), e posteriormente com alumina até 0,06 µm. Para revelar os contornos de grãos, após o polimento essas amostras são submetidas a um ataque térmico a 1200°C por 15 minutos.

O tamanho médio de grão, homogeneidade da microestrutura das cerâmicas foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (TOPCON SM300) equipada com um analisador de energia dispersiva de raios x (EDX).

O tamanho médio de grão foi obtido utilizando o método dos interceptos de acordo com a norma ASTM E112. O objetivo dessa medida é determinar o número de interfaces por unidade de comprimento e obter a tensão efetiva por barreira.

3.1.3. Análise de energia dispersiva de raios X (EDX)

Esta técnica usada em conjunto com MEV não é uma técnica de ciência da superfície. O elétron incide na superfície da amostra interagindo e produzindo vários efeitos. A energia emitida na faixa de 0 a 20 keV, produz radiações características de cada elemento contido na amostra. Dessa forma, podemos fazer uma análise qualitativa dos elementos constituintes em cada ponto escolhido na amostra (grão, contornos de grão e segregados).

3.1.4. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS).

O princípio da técnica está baseada no fato de que os fotoelétrons emitidos a partir das primeiras monocamadas da superfície (<5nm), com energias cinéticas entre zero eV e a energia ($h\nu$) de excitação (Al/Mg K_{α} : 1486,6/1253,6 eV ou sincrotron) formam um espectro de intensidade proeminentes (picos elásticos da fotoionização) com energias de ligação, $E_B = h\nu - E_C - \phi$ característica para cada elemento constituinte do material.

A partir do espectro obtido representando a estrutura eletrônica, é possível determinar:

- todos os elementos presentes no material a partir de Li ($Z > 2$);
- a composição do material com concentração de elementos acima de 0,5 at%;
- estrutura das ligações químicas a partir dos deslocamentos químicos dos picos.

Essa técnica foi usada para fazer uma análise qualitativa (identificação dos elementos) e quantitativa e estrutural (determinação do percentual atômico do oxigênio).

3.1.5. Microscopia de força eletrostática (MFE)

Um microscópio para detectar força elétrica, (MFE) ou a sigla em inglês EFM (Electrostatic Force Microscope) é uma modificação do microscópio de força atômica utilizado no modo de operação de não contato. A microscopia de força eletrostática permite pesquisar as propriedades elétricas na superfície da amostra. O princípio é simples: considerando o sistema amostra-cantilever. Se houver alguma carga na superfície, ele induzirá outra igual e de sentido contrário numa ponteira metálica. Isto terá como consequência que, uma força atrativa, proporcional à carga, (e inversamente proporcional ao quadrado da distância), que faz o cantilever sofrer uma deflexão no sentido da superfície, como se houvesse um buraco nela. Fazendo varreduras, por camadas, a qual representa diferente distância ponteira-amostra, pode-se determinar a sua topografia, ou de carga já que a força elétrica é dominante para distâncias entre 30 a 300nm.

A experiência de detecção de cargas na superfície foi realizada pela primeira vez por Martin et al,(1988), Stern et al, (1988) e Terris et al, (1989).

Aplica-se uma tensão ac , $V_0 \sin(\omega_2 t)$ entre a ponteira e um eletrodo localizado embaixo da amostra dielétrica. A tensão ac produz uma carga de oscilação Q_e sobre o eletrodo, e uma carga igual e de sinal contrário sobre a ponteira. A carga estática local Q_s

sobre a superfície da amostra induzira adicionalmente uma carga imagem igual e de sinal contrário sobre a ponteira, de modo que a carga total seja $Q_t = -(Q_e + Q_s)$. Supondo um modelo simples de carga pontual, Terris e colaboradores, derivaram uma expressão para a força resultante entre a ponteira e o eletrodo e, conseqüentemente, para o gradiente de força que é medido experimentalmente. Devemos lembrar que no modo de não-contato, medimos gradientes, variação da amplitude a gradiente de força constante ou variação do gradiente devida à mudança da frequência de oscilação do cantilever.

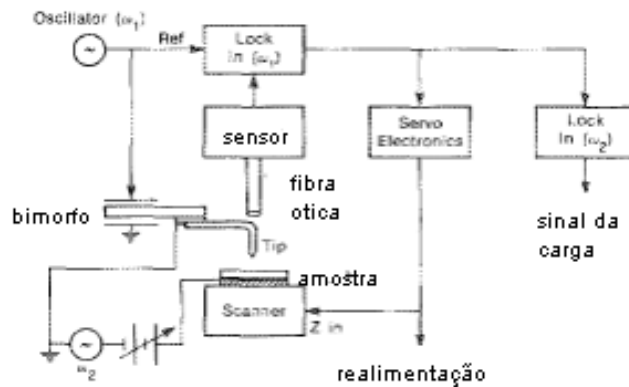


Figura 3.2. Diagrama de um microscópio de força eletrostática (MFE).

Para calcular a capacitância, supõe-se uma esfera de raio R sobre um plano metálico cuja capacitância é dada por,

$$C = 4\pi\epsilon_0 R \operatorname{senh}\alpha \sum (\operatorname{senh} n\alpha)^{-1},$$

onde a soma é de $n = 1$ até infinito, $\alpha = \cosh^{-1}(L/R)$ e $L = R + z$ é a distância da superfície ao centro da esfera carregada. Os dois parâmetros, R e z , foram encontrados igualando o gradiente da força correspondente a esta capacitância, com o gradiente de força medido no microscópio.

Podemos também medir capacitâncias com alta resolução através da técnica de microscopia de força eletrostática, graças à alta sensibilidade com que o equipamento faz imagens das propriedades elétricas superficiais de uma amostra, detectando forças eletrostáticas da ordem de 10^{-10} N.

Quando se aplica uma tensão à ponteira, aparece uma força devida à capacitância que depende da separação ponteira-amostra, e que é dada por,

$$f = (\frac{1}{2})V^2 \partial C / \partial z.$$

Mede-se então C detectando a variação da amplitude de oscilação em função de z, através do gradiente f' .

A sensibilidade destas medidas deve-se a que o MFE pode detectar um gradiente de força de até 3×10^{-16} N/m, que corresponde a uma segunda derivada mínima detectável dada por $\partial^2 C_m / \partial z^2 = 2f'_{\min} / V^2$. Em um capacitor de placas paralelas, de área A e constante dielétrica ϵ , o gradiente de força é dado por $f' = C^3 V^2 / (\epsilon A)^2$. Logo, resolvendo a equação para a mínima capacitância detectável, temos

$$C_{\min} = \{f'_{\min} (\epsilon A / V)^2\}^{1/3}.$$

Para um modelo de uma esfera e um plano condutor, chega-se à mesma expressão da capacitância em função da distância z, sendo que z deve ser muito maior que o diâmetro da ponteira.

Um método mais conveniente para medir a capacitância entre a ponteira e a amostra é aplicar uma tensão alternada de frequência ω_1 à ponteira, e detectar a oscilação induzida. À distância z, é fixada pela realimentação e ajustada mudando o “set point” que determina a

amplitude de oscilação à frequência de ressonância ω_0 , aumentando a estabilidade da medida.

3.1.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As amostras foram preparadas utilizando-se um cortador sônico da marca SBT modelo Sonicut 380 para se obter um disco de 3 mm de diâmetro. Em seguida, as amostras foram polidas até a uma espessura de aproximadamente 60 μm , feita uma concavidade na sua região central de 15 a 30 μm , com auxílio de um equipamento marca SBT modelo 515, seguido do bombardeio com átomos de argônio (BAL-TEC modelo RES 010) até um pequeno orifício a ser formado.

As amostras foram analisadas em um microscópio (PHILIPS, modelo SEM 200), equipado com EDX, (PGT) para a observar a existência de precipitados e/ou segunda fase.

3.2. RESULTADOS e DISCUSSÃO.

3.2.1. Difração de raios X. (DRX).

As análises por difração de raios x para o cálculo dos parâmetros da célula unitária do sistema (Sn₇₅TiCo₂₀Nb₀₅Cr), em atmosferas de oxigênio e baixo vácuo respectivamente estão ilustradas no difratograma da figura 3.2.1.

Através do refinamento pelo método de Rietveld foi confirmada a formação de uma segunda fase (Co₂SnO₄), ficha ICSD (PDF 2) 2002, em acordo os dados da literatura (CERRI et al, 1996) e (VARELA et al, 1999), para a amostra tratada em atmosfera de oxigênio, entretanto tal fato não ocorreu na amostra tratada em atmosfera rarefeita (baixo vácuo 10⁻² torr).

Assim, em atmosfera de oxigênio o SnO₂ com pequenas adições de Co₂O₃ cria-se vacância adicionais de oxigênio a qual aumenta a taxa de difusão dos íons de oxigênios modificando a sinterização do SnO₂, resultado em acordo com Yuan et al,(1993). Dessa forma, sua microestrutura deixa de ser homogênea, ocasionada pela presença de átomos segregados no contorno, conforme ilustra a figura (3.2.6c) e (3.2.11) confirmado por (3.2.7), (3.2.9).

A amostra tratada termicamente em atmosfera rarefeita, apresentou o volume da célula unitária maior que amostra tratada em atmosfera de oxigênio, conforme mostrado na tabela 3.2.1.

Essa diferença no volume da célula unitária pode ser atribuída às características dos óxidos de estanho, *tipo-n*, doador de oxigênio e do cobalto, *tipo-p*, aceitador de oxigênio. O tratamento térmico em atmosfera pobre em oxigênio, (atmosfera rarefeita), provoca a migração do cobalto em excesso dos contornos de grãos para o “bulk”, levando a uma micro deformação na matriz aumentado dessa forma o volume da célula unitária, conforme

pode ser observado através da análise de XPS, tabela 3.2.2 e 3.2.3 e análise pelo método de Rietveld.

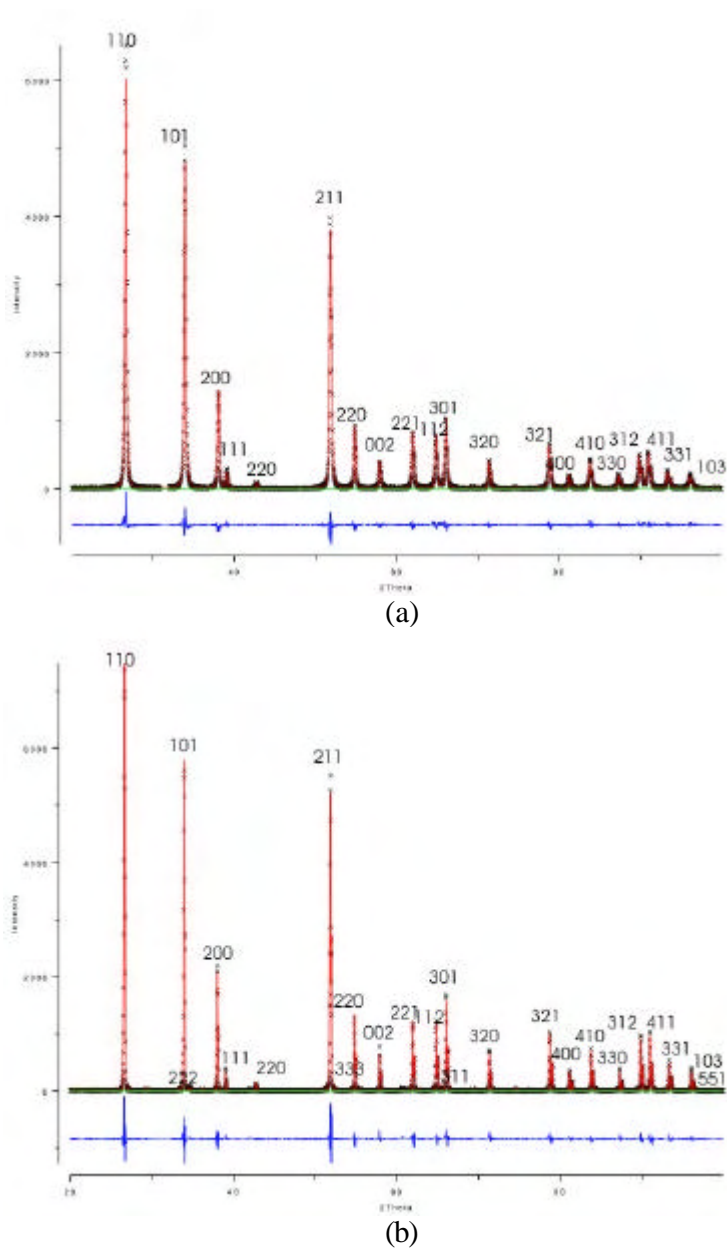


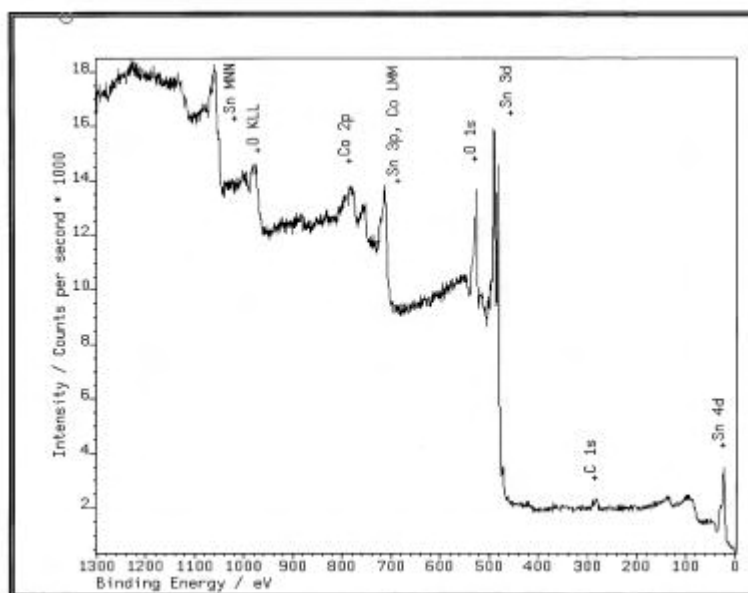
Figura. 3.2.1. Difratograma do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$, tratado a 900°C por 60 min.(a) baixo vácuo e (b)atmosfera rica em oxigênio.

Tabela 3.2.1. Resultados dos refinamentos usando método de Rietveld e os programas GSAS.

Sist. Trat. Atm	Dim.Cel.Unit (Å)		Vol.Cel.Unit.
	a	c	
Oxigênio	4,7364(0)	3,1853(0)	71,46(0)
Baixo vácuo	4,738(0)	3,1869(0)	71,54(0)

3.2.2. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS).

Os percentuais de oxigênio das amostras submetidas aos diferentes tratamentos foram obtidas através da análise de XPS. As figuras 3.2.2 e 3.2.3 ilustram os espectros XPS de longo alcance do sistema em estudo, tratados termicamente em atmosfera de oxigênio e baixo vácuo (10^{-2} torr) respectivamente.

Figura. 3.2.2. Espectro XPS de longo alcance do sistema Sn75TiCo_{2.05}Nb_{0.5}Cr, tratada termicamente a 900°C, atmosfera rica em oxigênio, por 60 min

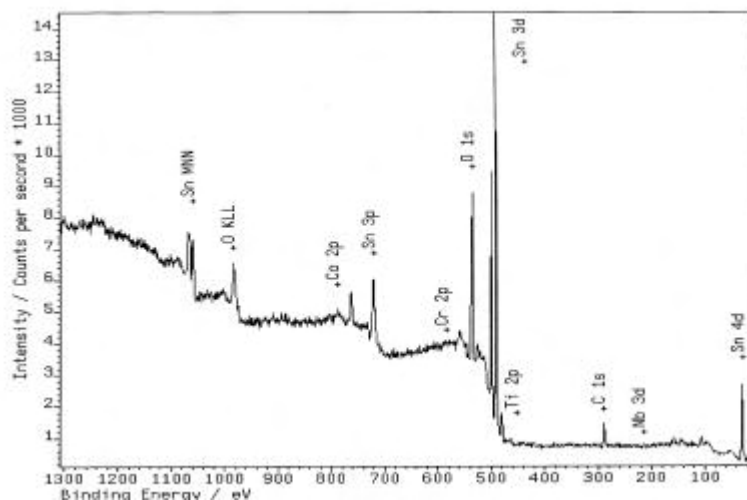


Figura. 3.23. Espectro XPS de longo alcance do sistema Sn75TiCo_{2.05}Nb0.5Cr, tratada termicamente a 900°C em baixo vácuo (10^{-2} torr), por 60 mim.

A figura 3.24 e 3.25 ilustra o espectro XPS do pico de oxigênio em alta resolução para o sistema em estudo tratado termicamente em atmosfera rica em oxigênio e baixo vácuo (10^{-2} torr), respectivamente.

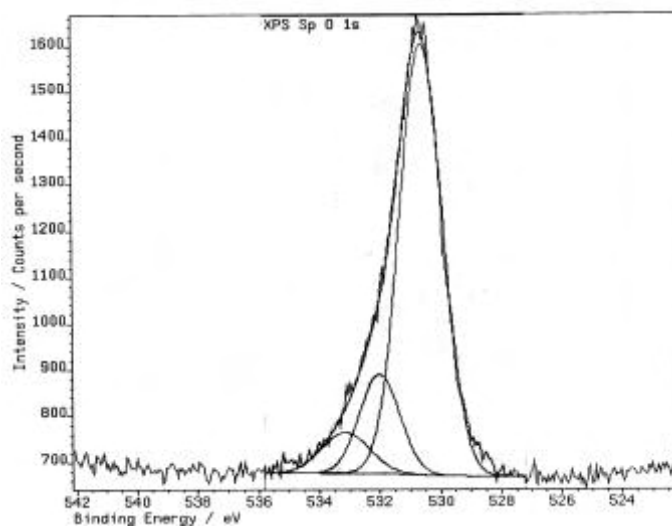


Figura 3.24. Espectro do XPS em alta resolução do pico de oxigênio do sistema Sn75TiCo_{2.05}Nb0.5Cr, tratada termicamente a 900°C, atmosfera rica em oxigênio, por 60 mim.

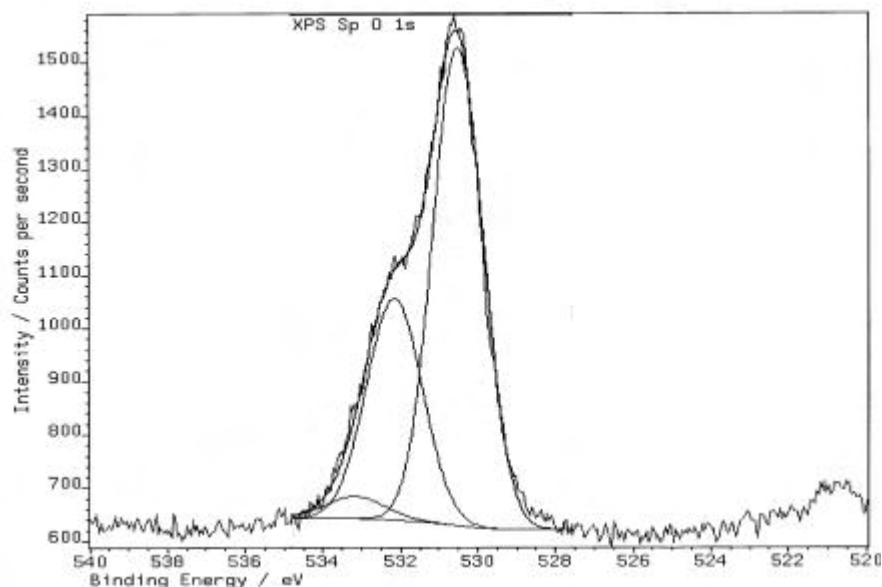


Figura 3.2.5. Espectro do XPS em alta resolução pico de oxigênio do sistema Sn75TiCo_{2.05}Nb_{0.5}Cr, tratado termicamente a 900°C, em baixo vácuo (10⁻² torr), por 60 mim.

A tabela 3.2.2 e 3.2.3 mostra os valores obtidos do espectro XPS para amostra tratada em atmosfera rica em oxigênio e baixo vácuo, respectivamente.

Tabela 3.2.2. Valores obtidos no espectro de XPS do sistema Sn75TiCo_{2.05}Nb_{0.5}Cr tratado a 900°C em atmosfera rica em oxigênio.

Peak	Position BE /eV	FWHM /eV	Raw Area	Sensitivity Factor	Atomic Mass	Atomic Mass Conc %	Mass Conc%
XPS Sp C 1s 1	285.681	1.652	109	0.250	12.000	8.49	2.6
XPS Sp C 1s 2	287.423	1.813	24	0.250	12.000	1.90	0.5
XPS Sp C 1s 3	289.523	1.502	21	0.250	12.000	1.65	0.5
XPS Sp O 1s 1	530.661	1.648	1629	0.660	16.000	48.05	19.6
XPS Sp O 1s 2	532.059	1.548	351	0.660	16.000	10.36	4.2
XPS Sp O 1s 3	533.185	1.865	174	0.660	16.000	5.13	2.1
XPS Sp Sn 3d 1	486.700	1.633	4873	7.200	119.000	13.17	40.0
XPS Sp Sn 3d 2	495.183	1.477	3191	7.200	119.000	8.62	26.2
XPS Sp Co 2p 1	776.498	2.791	50	3.800	58.900	0.25	0.3
XPS Sp Co 2p 2	780.798	2.813	233	3.800	58.900	1.19	1.8
XPS Sp Co 2p 3	784.351	2.727	89	3.800	58.900	0.46	0.6
XPS Sp Co 2p 4	787.407	2.948	65	3.800	58.900	0.33	0.5
XPS Sp Co 2p 5	796.355	2.773	76	3.800	58.900	0.39	0.5

Tabela 3.2.3. Valores obtidos no espectro de XPS do sistema Sn₇₅TiCo₂₀Nb₀₅Cr tratado a 900°C em baixo vácuo (10⁻² torr).

Peak	Position BE /eV	FWHM /eV	Raw Area	Sensitivity Factor	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc%
XPS Sp C 1s 1	284.713	1.786	265	0.250	12.000	18.69	6.6
XPS Sp C 1s 2	286.980	2.382	30	0.250	12.000	2.14	0.7
XPS Sp O 1s 1	530.546	1.534	1465	0.660	16.000	39.19	18.7
XPS Sp O 1s 2	532.187	1.691	750	0.660	16.000	20.06	9.5
XPS Sp O 1s 3	533.194	1.827	79	0.660	16.000	2.11	1.0
XPS Sp Sn 3d 1	486.673	1.585	4449	7.200	119.000	10.91	38.7
XPS Sp Sn 3d 2	495.128	1.435	2820	7.200	119.000	5.91	24.5

A análise de superfície da amostra tratada termicamente em atmosfera de oxigênio revelou uma maior concentração de oxigênio (63,54 %), em relação à amostra tratada termicamente em baixo vácuo (61,36 %). Observa-se, que na amostra tratada em atmosfera de oxigênio, o aparecimento de átomos de cobalto, supõe-se que seja devido à segregação do mesmo para a superfície do contorno de grão, sendo que tal fato não ocorreu na amostra tratada termicamente em baixo vácuo, corroborando com as medidas de raios X.

3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da microestrutura obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura, nos forneceu dados para a determinação do tamanho médio de grão, cujos valores permitiram calcular a tensão por barreira de potencial. As figuras 3.2.6 (a, b, c) ilustram o sistema tratado em atmosferas ambiente, baixo vácuo e oxigênio. Verificou-se que o tamanho médio de grão, obtido pelo método dos interceptos, (acumulados 100 interceptos em cada amostra) nos diferentes tratamentos térmicos, (aproximadamente 6 μm) não apresentou diferenças significativas. Na amostra tratada em atmosfera de oxigênio observa-se uma maior quantidade de defeitos em relação aos demais tratamentos. Esses defeitos são segregados de Co⁺³ e/ou precipitados Co₂SnO₄, estando em acordo com as

análises de difração de raios x (DRX) e análise dispersiva de raios X (EDX) figuras 3.2.1 e 3.2.7, respectivamente, e a literatura (VARELA et al, 1999).

A amostra tratada em baixo vácuo não apresentou defeitos, i.é dentro do limite de detecção dos equipamentos usados, estando de acordo com a análise de (XPS) tabela 3.2.3 e (DRX) figura 3.2.1b, ou seja, os segregados e/ou precipitados de contorno migraram para o “bulk”.

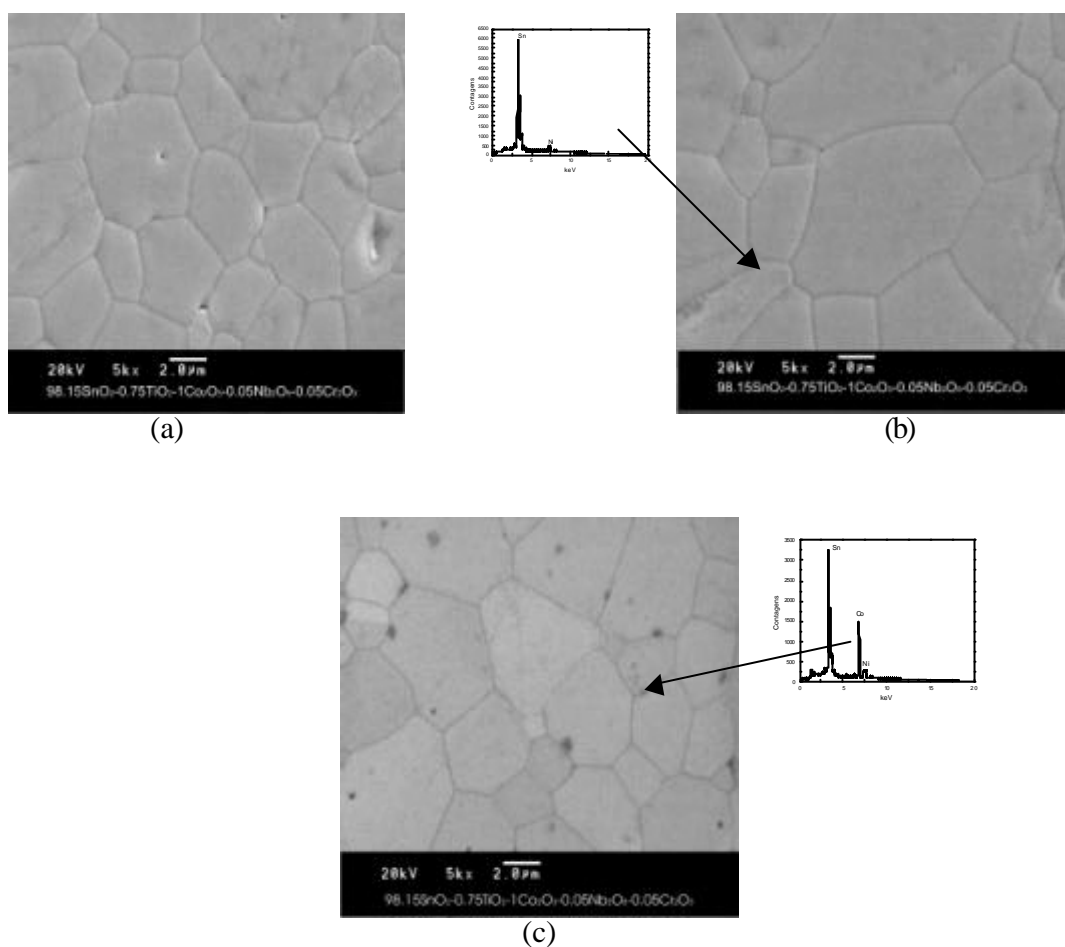


Figura 3.2.6. Micrografia característica do sistema Sn75TiCo205Nb05Cr (a) sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min, (b) sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado a 900°C por 60 min, em baixo vácuo, (c) sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado a 900°C por 60 min em atmosfera rica de oxigênio.

3.2.4. Análise de energia dispersiva de raios X (EDX)

Fazendo uma análise pontual, figura 3.2.7, verifica-se que na amostra tratada em atmosfera de oxigênio há uma segregação de cobalto no contorno de grão, o que não ocorreu na amostra tratada em baixo vácuo, figura 3.2.8 confirmada pela microscopia de força atômica figuras (3.2.30a) e (3.2.31a). Sugere-se, que a amostra tratada em baixo vácuo há diminuição das espécies de oxigênios adsorvidos, fazendo os íons de cobalto penetrarem na estrutura do estanho aumentado o volume da célula unitária, confirmado pela difração de raios x, tabela 3.2.1. Os picos de níquel que aparecem nos espectros de raios X são devido ao colimador do detector.

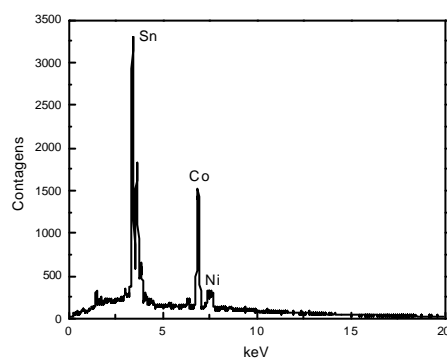


Figura 3.2.7. Espectro de raios x do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$, sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado a 900°C , por 60 min em atmosfera rica em oxigênio.

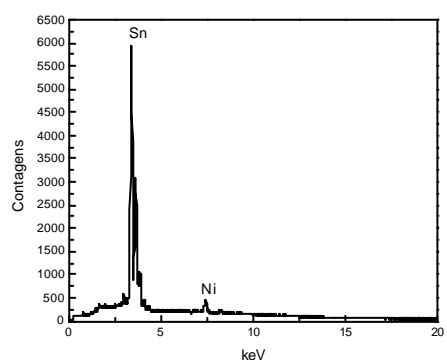


Figura 3.2.8 Espectro de raios x do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$, sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado a 900°C , por 60 min em baixo vácuo.

3.2.5. Espectroscopia de dispersão de raios x (EDS).

A espectroscopia de dispersão de raios x é uma técnica qualitativa e permite uma avaliação da composição do material. A técnica teve como objetivo, mapear os oxigênios, segregados e/ou precipitados presentes no grão e contorno de grão. As figuras 3.2.9 a 3.2.11 ilustram os espectros das regiões onde foram feitas as análises, observa-se, a presença de segregado (Co^{+3}) na amostra tratada em atmosfera de oxigênio, o que não é verdadeiro para amostra tratada em baixo vácuo, este resultado corrobora com as demais técnicas discutidas nesse trabalho.

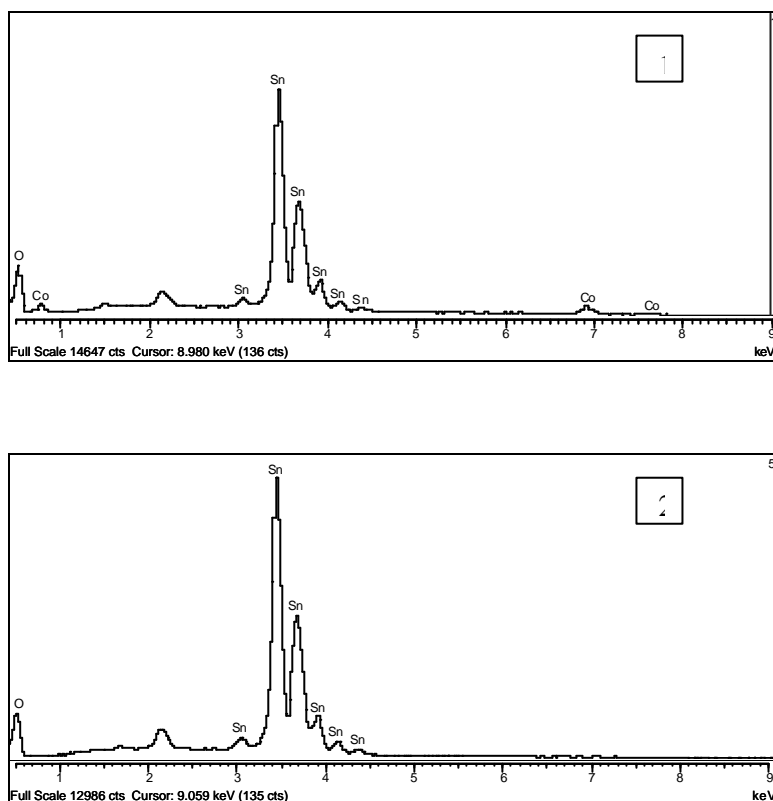


Figura 3.2.9. Espectro da análise dispersiva de raios x (EDS) para o sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$, sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado em atmosfera de oxigênio a 900°C por 60 min. (1) região do contorno de grão, (2) região do grão.

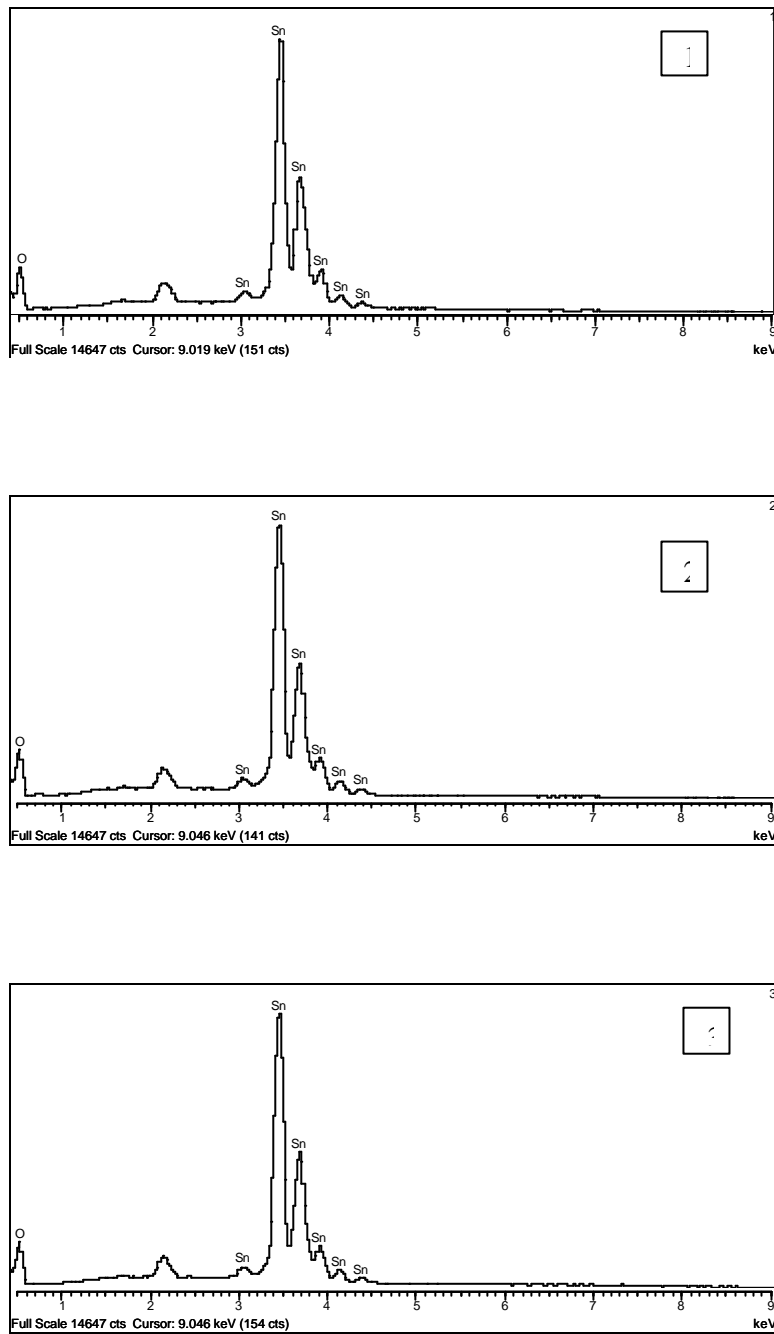


Figura 3.2.10. Espectro da análise dispersiva de raios x (EDS) para o sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$, sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratado em baixo vácuo a 900°C por 60 min. (1) e (2) região de contorno, (3) região do grão.

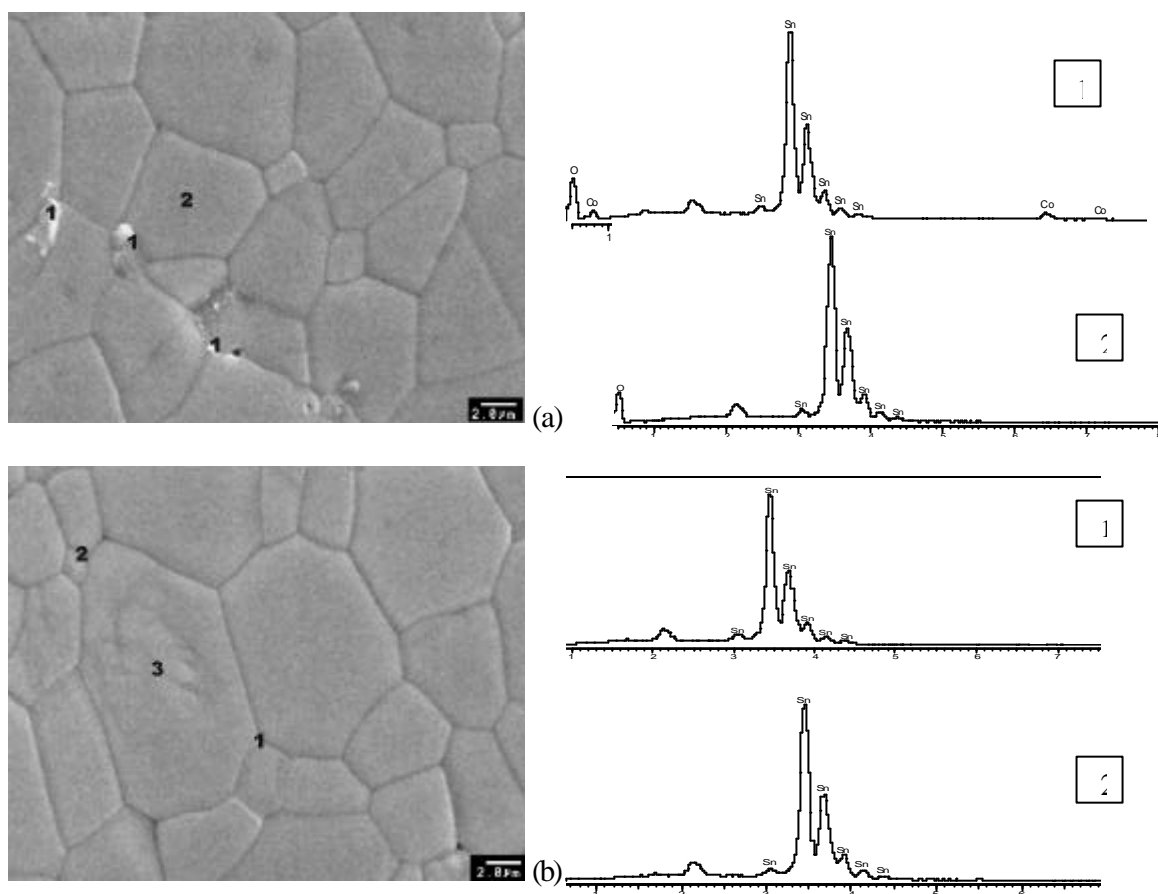


Figura 3.2.11. Detalhes da micrografia e espectro do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$ sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min, (a) tratado em atmosfera de oxigênio, (b) tratado em baixo vácuo, (à 900°C).

As evidências indicam que cerâmicas semelhantes estão associadas à quantidade de oxigênio no contorno e aditivos, na forma de segregados e/ou precipitados de natureza do *tipo-p*. Estudos realizados por Stucti et al.,(1990), revelou que concentrações de oxigênios e bismuto nos contornos de grãos, são afetados por tratamento térmico no vácuo e no ar, em varistores a base de ZnO.

Utilizou-se microscópio (ZEISS DSM 940A), acoplado com analisador de espectro de energia dispersiva de raios x (EDS), para obter os resultados acima.

3.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Esta técnica teve o objetivo de visualizar e confirmar a existência de segregados e/ou precipitados no contorno de grão. A figura 3.2.12a e 3.2.12b ilustra as amostras, tratada em atmosfera de oxigênio e baixo vácuo, respectivamente.

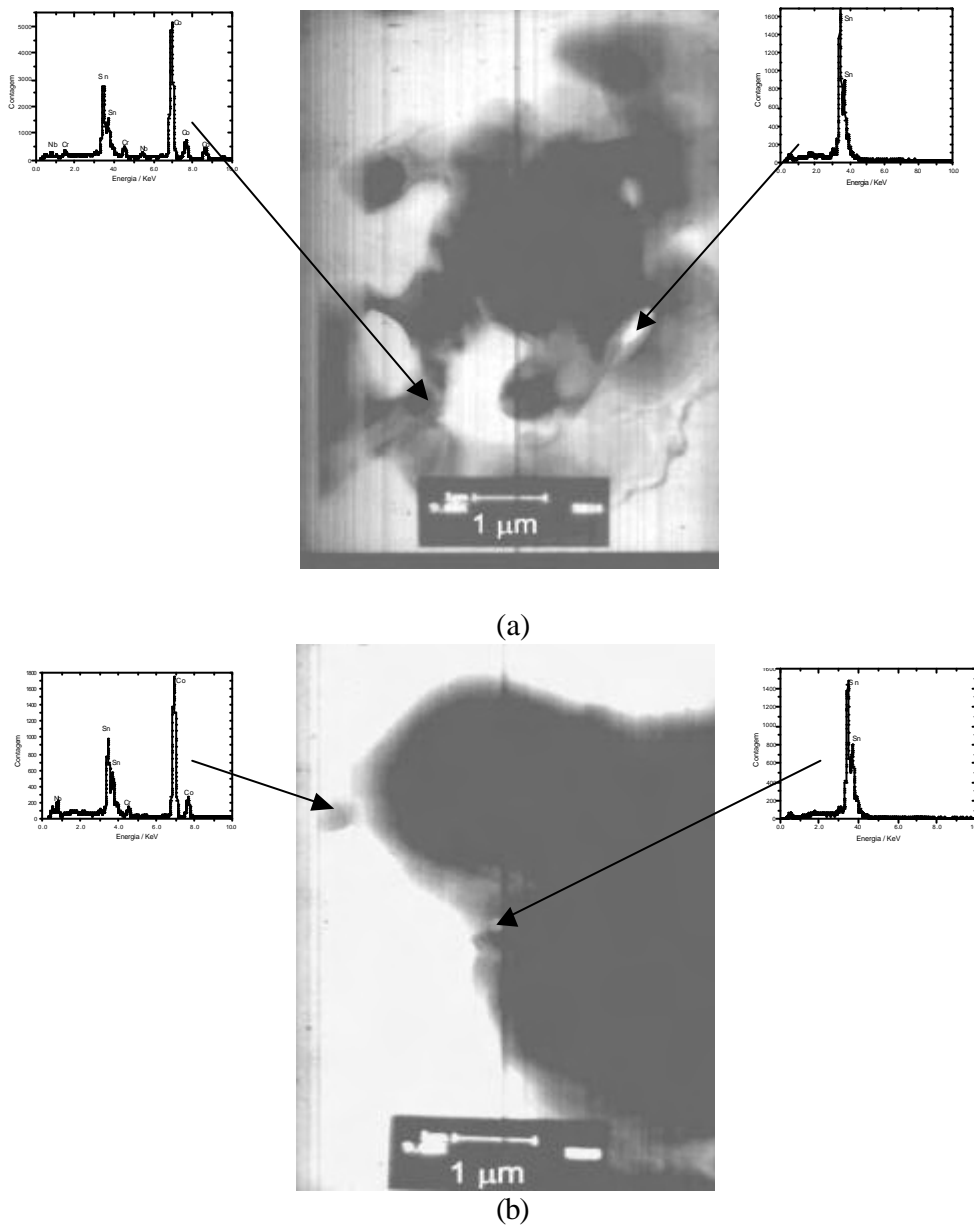
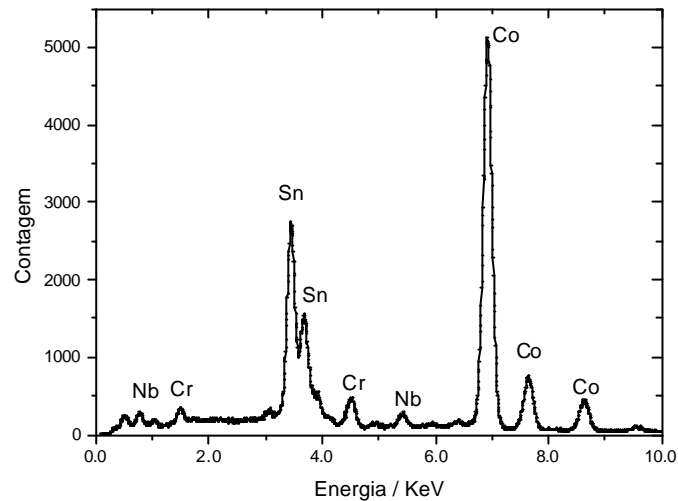
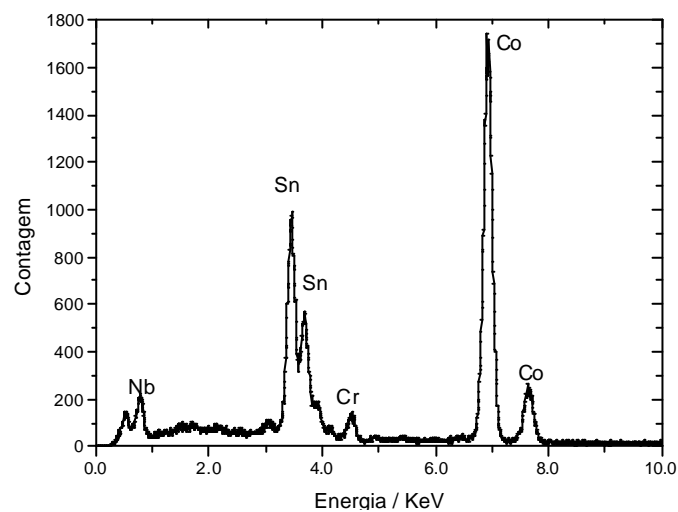


Figura 3.2.12. Micrografia do sistema Sn75TiC_{0.05}Nb0.05Cr sinterizados em atmosfera ambiente a 1250°C por 90 min e tratada a 900°C (a) em oxigênio, (b) em baixo vácuo.

Nota-se, em ambas a presença de segregados de Co^{+3} confirmado por EDX, figura 3.2.13a e 3.2.13b, e literatura. Análise de dados da composição com base no EDS estima uma aproximação de raio atômico 2 para 1, Co e Sn presente nessa fase (VARELA et al,1999).



(a)



(b)

Figura 3.2.13. Espectro do EDX do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Cr}$ tratado a 900°C por 60 min em atmosfera, (a) de oxigênio (b) baixo vácuo.

3.2.7. Caracterização elétrica.

3.2.7.1. Medidas de tensão corrente.

As medidas de tensão-corrente foram analisadas para determinar o coeficiente não linear (α), campo de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f), nas amostras sinterizadas a 1250°C por 90 mim, em atmosfera ambiente, e em seguida tratadas em baixo vácuo por 60 mim a 900°C, posteriormente, tratadas a 900°C por: 30min, 60min e 90mim em atmosfera de oxigênio conforme ilustra a figura 3.2.14.

A tabela 3.2.4 mostra os dados obtidos da propriedade microestrutural e elétrica. Nota-se, que não há diferença significativa de valores do coeficiente não linear da amostra tratada a 60 mim para a amostra tratada a 90 mim em atmosfera de oxigênio, provavelmente deve ocorrer uma saturação formando uma monocamada de oxigênio, pois cada molécula de oxigênio só pode ocupar um único poço de potencial.

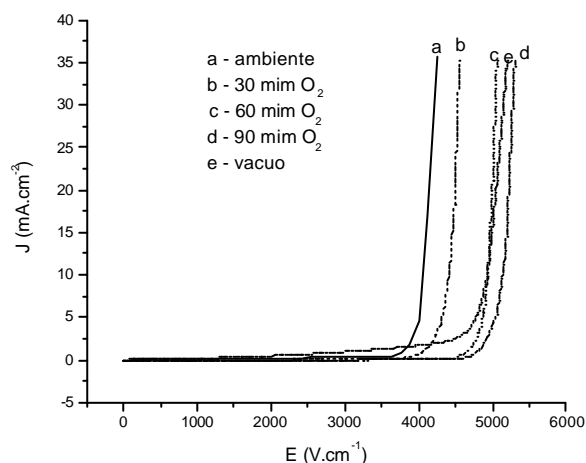


Figura 3.2.14. Curva de densidade de corrente em função do campo de ruptura do sistema Sn75TiCo205Nb05Cr, sinterizado a 1250°C, por 90 minutos. (a) atmosfera ambiente, (b), (c) e (d) tratado a 900°C por 30, 60, 90 mim de tratamento de oxigênio, respectivamente, (e) tratado a 900°C por 60 mim em baixo vácuo.

Tabela 3.24. Valores obtidos coeficiente não linear (a), campo de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f), tamanho médio de grão (TGM) e tensão no contorno de grão (V_{cg}).

<i>Sn75TiCo₂05Nb05Cr</i>	a	E_r (V/cm ⁻¹)	I_f (μA)	TGM (μm)	V_{cg} (V/grão)
ambiente	35	3974	1,0	6,3±0,1	2,5
30 mim de O ₂	36	4276	2,0	6,2±0,1	2,6
60 mim de O ₂	52	4820	0,4	6,2±0,1	2,9
90 mim de O ₂	50	4971	0,5	6,2±0,1	3,0
60 mim vácuo	8	1707	160	6,4±0,1	1,1

Observa-se, também que com o aumento do tempo de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, até 60 min, aumenta-se o coeficiente não linear, campo de ruptura e tensão por barreira, e diminui a corrente de fuga, entretanto, entre os tempos de 60 e 90 min não houve diferença significativa das propriedades acima citadas. Com estes resultados, acredita-se que o oxigênio seja um dos principais responsáveis pelo comportamento elétrico de um varistor.

3.2.7.2. Espectroscopia de impedância.

Através da análise dos dados por espectroscopia de impedância obtemos a energia de ativação da difusão dos oxigênios, cujos resultados estão ilustrados nas figuras 3.2.15 a 3.2.24 por diagramas de Nyquist, para as temperaturas de 100°C a 300°C as curvas, experimental e teórica, foram ajustadas pelo programa ZView a 250°C. O diagrama de Bode está ilustrado na figura 3.2.25, observa-se que, com o aumento da temperatura há uma diminuição da resistência elétrica do sistema, típico de sistemas cerâmicos semicondutores.

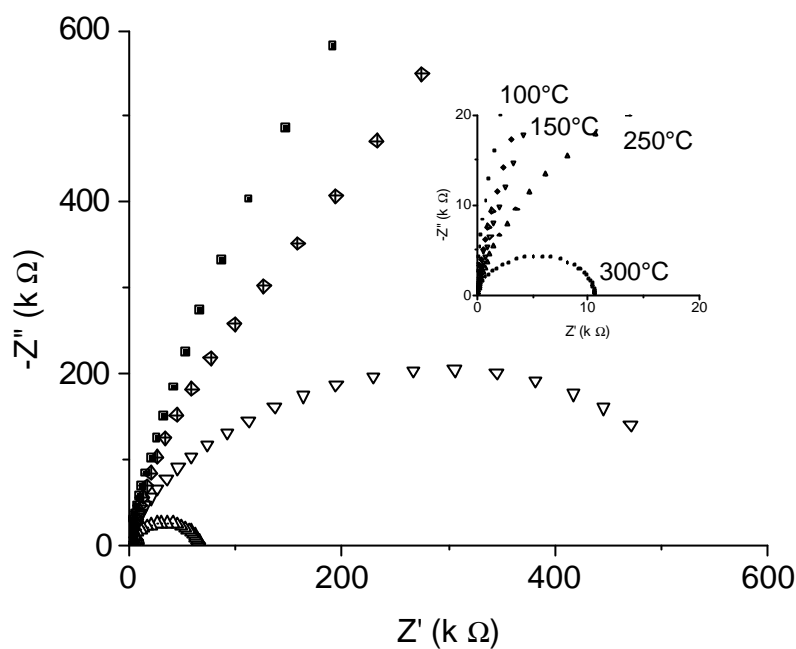


Figura 3.2.15. Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 150°C, 200°C, 250°C e 300°C do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{NbO}_5\text{Cr}$ sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente.

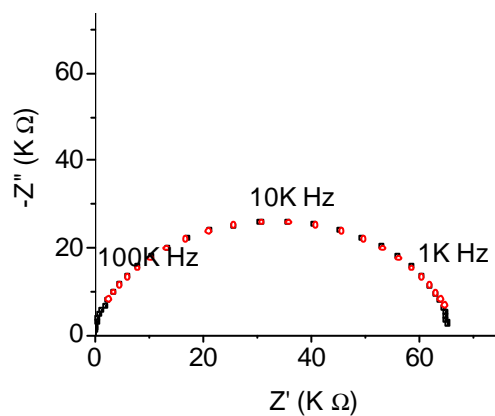


Figura 3.2.16. Curva de ajuste, experimental e teórico, obtido pelo programa Zview na temperatura de 250°C em atmosfera ambiente.

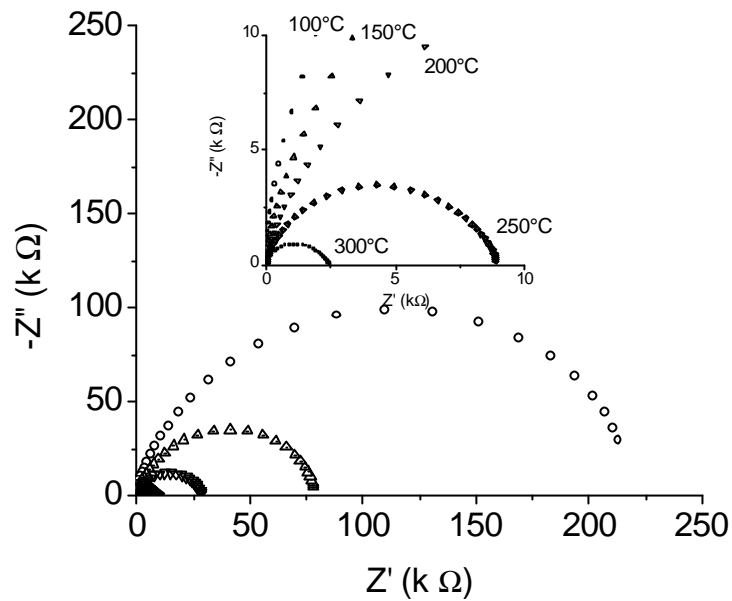


Figura 3.2.17. Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C e 300°C do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$ sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente, posteriormente em condições de baixo vácuo (10^{-2} torr) tratado termicamente a 900°C durante 60 min.

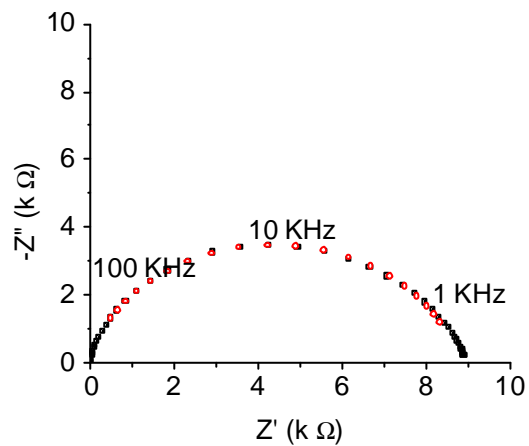


Figura 3.2.18. Curva de ajuste, experimental e teórico, obtido pelo programa Zview na temperatura de 250°C tratado em baixo vácuo a 900°C por 60 min.

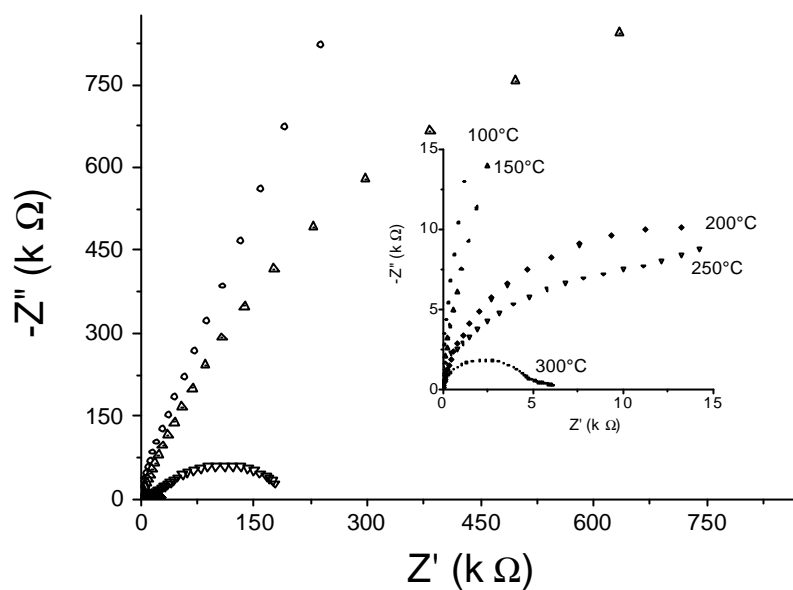


Figura 3.2.19. Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C e 300°C do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$ sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente, posteriormente sob atmosfera de oxigênio, tratado termicamente a 900°C durante 30 min.

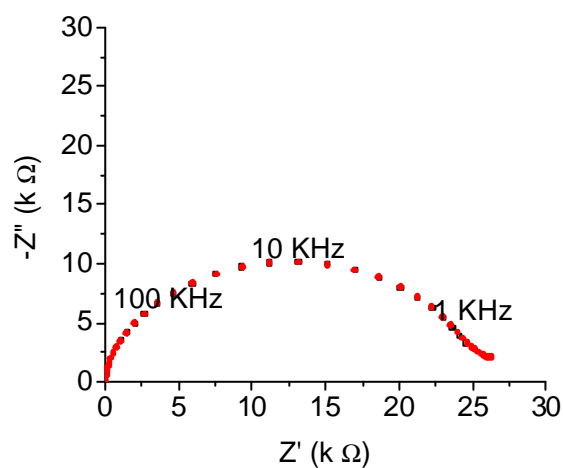


Figura 3.2.20. Curva de ajuste, experimental e teórico, obtido pelo programa Zview o na temperatura de 250°C tratado em atmosfera rica em oxigênio a 900°C por 30 min.

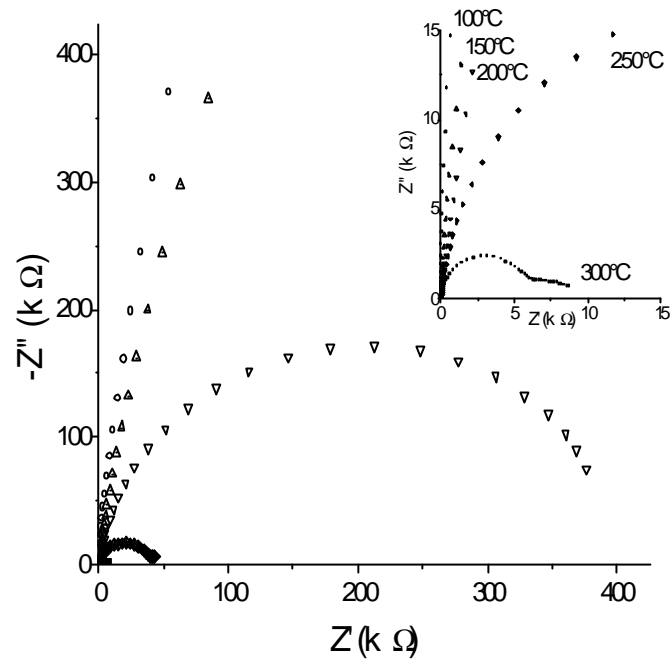


Figura 3.2.21. Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C e 300°C do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2,05}\text{Nb}_{0,5}\text{Cr}$ sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente, posteriormente sob atmosfera de oxigênio, tratado termicamente a 900°C durante 60 min.

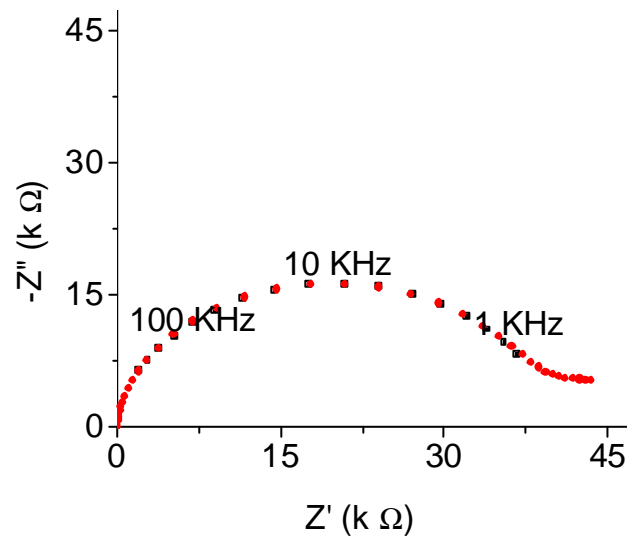


Figura 3.2.22. Curva de ajuste, experimental e teórico, obtido pelo programa Zview na temperatura de 250°C tratado em atmosfera rica em oxigênio a 900°C por 60 min.

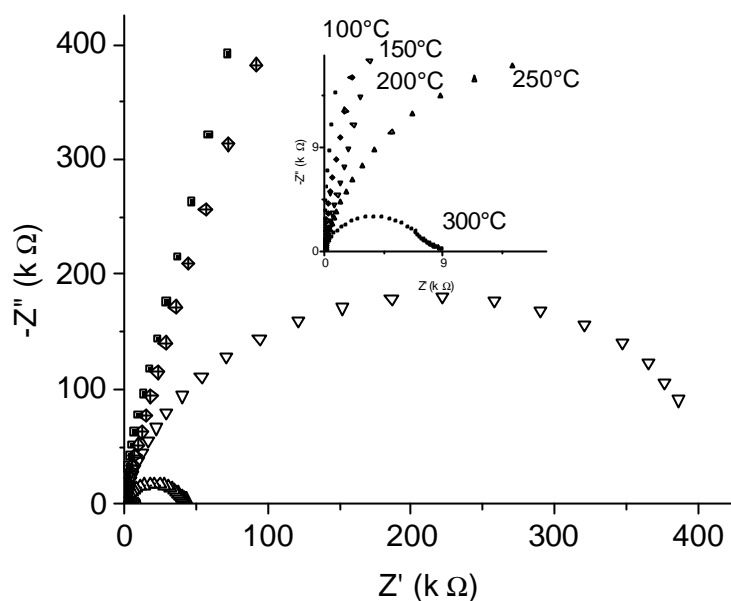


Figura 3.2.23. Diagrama de Nyquist nas temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C, 250°C e 300°C do sistema Sn₇₅TiCo₂O₅Nb₀₅Cr sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente, posteriormente sob atmosfera de oxigênio, tratado termicamente a 900°C durante 90 min.

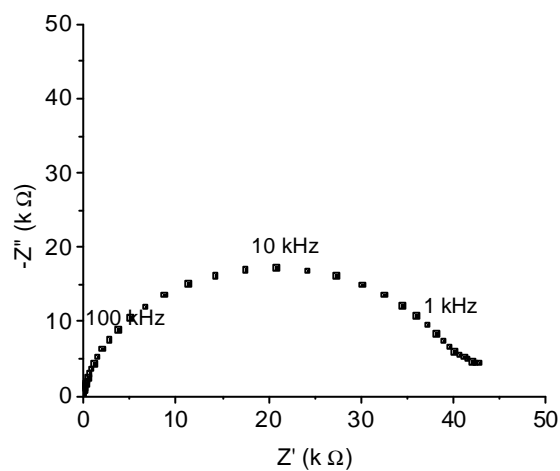


Figura 3.2.24. Curva de ajuste, experimental e teórico, obtida pelo programa Zview na temperatura de 250°C tratado em atmosfera rica de oxigênio a 900°C por 90 min.

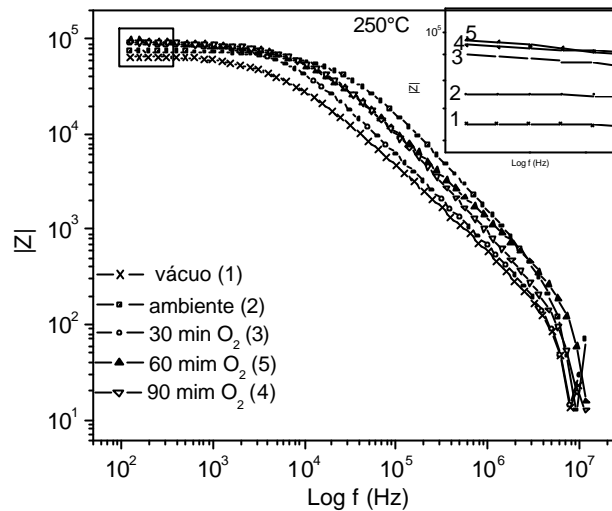


Figura. 3.2.25. Diagrama de Bode na temperatura de 250°C, do sistema Sn75TiCo_{2.05}Nb_{0.5}Cr sinterizado a 1250°C por 90 min em atmosfera ambiente, posteriormente tratado termicamente a 900°C (1) atmosfera rarefeita durante 60 min; (2) como sinterizado; (3) atmosfera de oxigênio durante 30, 60 e 90 min respectivamente.

Nota-se, no diagrama de Bode figura 3.2.25, que a menor resistência elétrica é da amostra tratada em baixo vácuo. Observamos também um aumento da resistência elétrica nas amostras tratadas em atmosfera de oxigênio, entretanto, após o tempo de 60 min esse aumento é insignificante, o qual justifica o item 3.2.7.1 e corrobora com sua discussão.

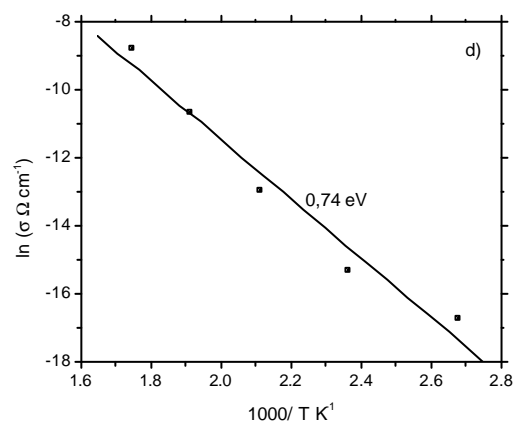
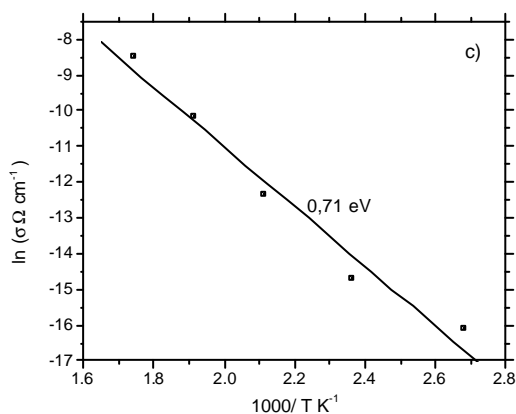
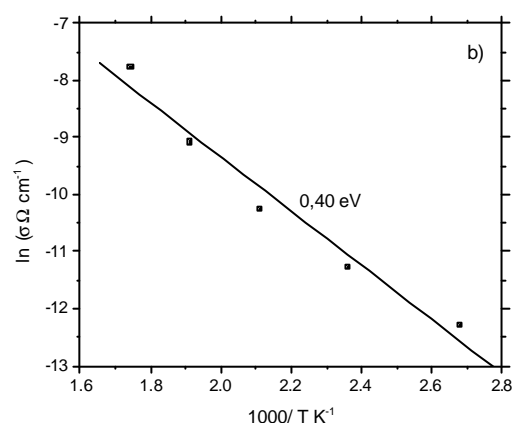
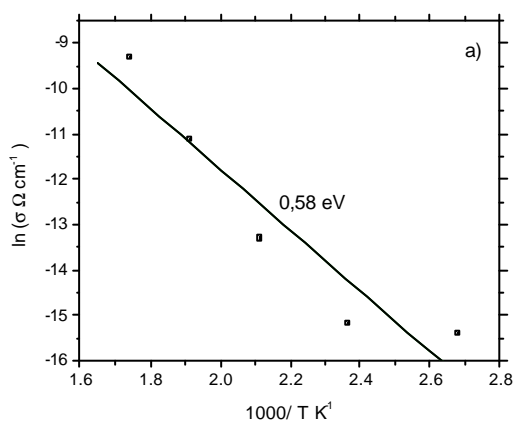
Atribui-se esta diferença as espécies de oxigênios adsorvidos na superfície da amostra, principalmente nos contornos dos grãos, onde temos maior concentração de defeitos.

3.2.7.2.1. Gráficos de Arrhenius.

A figura 3.2.26 apresenta gráficos de Arrhenius da condutividade para o sistema em estudo Sn75TiCo_{2.05}Nb_{0.5}Cr, obtido através de semicírculos único das curvas de ajuste do programa ZVIEW, pelo método de Boukamp, o circuito equivalente para o ajuste está representado na figura 1.13.

A partir dos valores de coeficiente angular das retas do logaritmo natural da condutividade em função do inverso da temperatura absoluta podemos calcular a energia da ativação (E_a) das espécies de oxigênios, cujos resultados encontram-se na tabela 3.2.5.

Os valores mostraram que quanto menor for à quantidade de espécies de oxigênio adsorvidos no contorno de grão, maior será a sua condutividade por menor número de barreiras efetivas. Entretanto, as amostras tratadas a 60 mim e 90 mim obtiveram as maiores energias de ativação o que vem corroborar com as discussões contidas nesse trabalho.



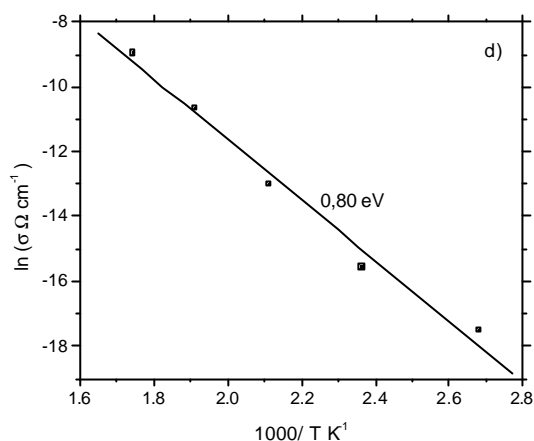


Figura 3.2.26. Curvas de Arrhenius, para o sistema Sn₇₅TiCo_{2,05}Nb_{0,05}Cr. (a) como sinterizada a 1250°C por 90 mim, (b) tratada em baixo vácuo a 900°C por 60 mim, tratada em atmosfera de oxigênio a 900°C por; (c) 30 mim; (d) 60 mim; (e) 90 mim.

Tabela 3.2.5. Energias de ativação calculadas através das curvas de Arrhenius para região de um semicírculo.

Atmosfera	Energia de ativação (eV) err(±0,02)
ambiente	0,58
baixo vácuo	0,40
30 mim de O ₂	0,71
60 mim de O ₂	0,74
90 mim de O ₂	0,80

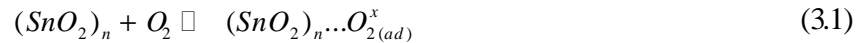
3.2.7.3 Modelo de Barreira.

Observando os valores obtidos de a e E_r na tabela 3.2.4, após tratamento térmico em diferentes atmosferas, pode-se perceber a influência desta sobre as propriedades elétricas dos sistemas varistores a base de SnO₂. Os valores de a aumentaram para as amostras tratadas em atmosfera de oxigênio, em acordo com o resultado obtido por (PIANARO, et al. 1997).

O aumento dos valores do coeficiente não linear e do campo de ruptura é significativo dependendo do tempo de tratamento térmico sob fluxo de oxigênio, como mostrado na tabela 3.2.4. Assim, a influência do oxigênio na formação da barreira de

potencial elétrico em sistemas varistores de SnO_2 é evidente. Os resultados comprovam e reforçam o modelo proposto por (BUENO, et al. 1998).

Através das medidas de espectroscopia de impedância, evidenciou-se a adsorção de espécies de oxigênio. Estas espécies, segundo (BUENO, et al. 1998) adsorvem devida a presença dos defeitos nos contornos dos grãos das amostras cerâmicas com propriedade varistora. A adsorção destas espécies ocorre segundo o mecanismo proposto representado nas reações (3.1) a (3.5).



O correspondente gráfico Mott – Schottky ($[1/C]^2$ em função de V_{dc}) na frequência de 1M Hz está ilustrado na figura 3.2.27 para o sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_2\text{O}_5\text{Nb}_5\text{Cr}$. A equação (1.36) descreve um bom ajuste na formação da barreira de potencial elétrico, indicando que, as barreiras formadas no contorno de grão do SnO_2 são de natureza do tipo Schottky. Este ajuste confirma que a concentração de doadores no varistor de SnO_2 , é uniforme, semelhante ao varistor a base de ZnO

O valor da capacitância dependente da frequência em conjunto com o tamanho de grão para varistores à base de zinco, reflete numa resposta média Mott – Schottky (ALIM, et al. 1988). A mesma resposta C-V é válida para qualquer composição do sistema varistor a base de SnO_2 . (BUENO, et al. 2000). Observa-se na figura 3.2.27 o aumento da resistência leva a diminuição da capacitância do material, para circuitos RC, estando em

acordo para sistemas semelhantes tratados em diferentes temperaturas proposto na literatura.(BUENO, et al. 2000).

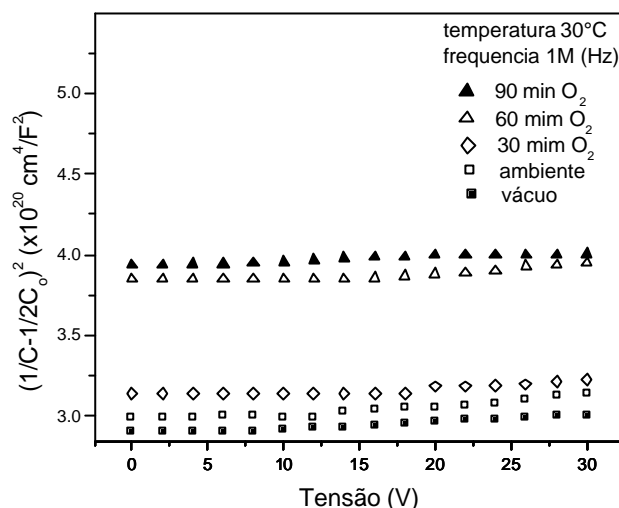


Figura 3.2.27. Diagrama do comportamento Mott – Schottky para o sistema Sn75TiCo₂₀5Nb05Cr a temperatura ambiente.

A tabela 3.2.6 mostra os valores da (f_b) barreira de potencial elétrico em eV, (N_d) concentração de doadores, (N_{IS}) densidade de estado e (w) a largura da barreira.

Os valores obtidos de N_d e N_{IS} neste estudo não podem ser comparados para composições a base de ZnO dado que eles dependem fortemente das composições e níveis de aditivos (TAKEMURA, et al. 1986). Embora haja diferenças microestrutural entre os varistores a base de SnO₂ e ZnO, sugere-se que o mecanismo de formação eletrostático da barreira nos contornos de grãos possa ser diferente, entretanto, as características C-V revelam que eles possuem a mesma natureza física. Sugere-se também no contorno de grão que a química da interface seja similar em ambos os tipos de varistores, i.é eles possuem o mesmo comportamento não linear de metal oxido semiconductor e a mesma evidencia das espécies de oxigênio (que gera armadilhas de estado) presente o contorno de grão. Isso

conduz a um modelo físico-químico razoável para explicar o comportamento varistor a base de SnO₂

Portanto, os valores de f_b , N_d , N_{IS} e w , obtidos nesse trabalho, estão em acordo com dados da literatura (BUENO et al, 1998) para sistemas à base de SnO₂.

Tabela 3.2.6. Valores da barreira de potencial tipo Schottky do sistema varistor Sn75Co205Nb05Cr, sendo: (f_b) altura da barreira; (N_d) número de doadores; (N_{IS}) número de aceitadores e (w) largura da barreira.

<i>Sn75TiCo205Nb05Cr</i>	f_b (eV)	N_d (m ⁻³)	N_{IS} (m ⁻²)	w (nm)
baixo vácuo	0,73	2,75x10 ²³	1,76x10 ¹⁶	32,1
ambiente	1,90	1,17x10 ²⁴	5,86x10 ¹⁶	25,1
30 mim de O ₂	2,31	1,61x10 ²⁴	7,59x10 ¹⁶	23,6
60 mim de O	2,65	1,04x10 ²⁵	2,07x10 ¹⁷	9,91
90 mim de O ₂	2,76	1,69x10 ²⁵	2,69x10 ¹⁷	7,96

Nota: As medidas foram realizadas na frequência de 1M Hz. Estes cálculos foram feitos levando em conta o número médio de grãos entres os eletrodos.

Observa-se, que o tempo de tratamento térmico sob a atmosfera de oxigênio, tem uma forte influência sobre a altura da barreira. Podemos tentar traçar um paralelo entre com os resultados obtidos por Bueno et al, (2000), em cerâmicas à base de SnO₂, cujas propriedades varistoras foram medidas em diferentes temperaturas, e o trabalho em questão em diferentes condições de atmosfera. No trabalho de Bueno, quanto maior a temperatura menor a altura da barreira de potencial, ocasionada pela dessorção de espécies de oxigênio no contorno dos grãos. Neste trabalho, quanto menor o tempo de exposição da amostra ao fluxo de oxigênio menor será altura da barreira.

A diminuição da barreira de potencial está relacionada com a densidade de estado no contorno de grão (N_{IS}) e portadores de carga no “bulk” (N_d), este resultado evidência

uma menor formação de barreiras efetivas no contorno, propiciando uma maior condutividade da carga elétrica, menor armadilha de estado.

A figura 3.2.28 ilustra a parte imaginária da capacitância complexa ($C''(\omega) = G(\omega)/\omega$, onde G é a condutância) medida no sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$, outros sistemas similares apresentam o mesmo comportamento. A região de alta frequência do espectro indica a presença de uma indutância no eletrodo, enquanto que na região de baixa frequência uma condutividade dc de contorno do grão. O comportamento da condutividade no contorno aumenta com a diminuição dos oxigênios adsorvidos, como esperado. Está claramente visível a perda de picos intermediário nas frequências, obtidas em amostras tratadas atmosfera rarefeita (baixo vácuo), no qual é atribuído a níveis mais profundos (armadilhas de estados mais profunda) no “bulk” dos grãos adjacentes para o contorno de grão de acordo com Garcia-Belmonte et al, (1999). A contribuição da condução observada relata pouca atividade da barreira de potencial na amostra tratada em baixo vácuo, essa resposta elétrica segue o modelo dielétrico Cole-Cole, figura 3.2.28.

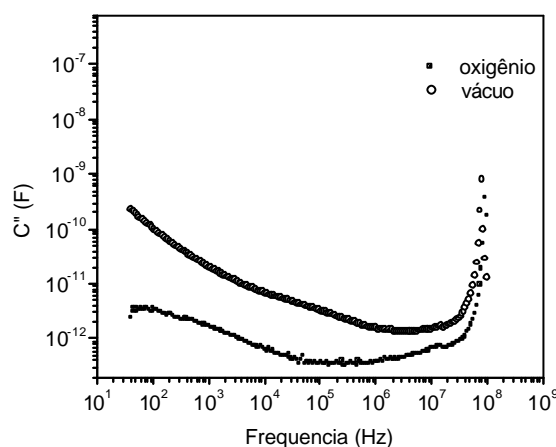


Figura 3.2.28. Curva $C'' = G/\omega$ em função da atmosfera, para o sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$, mostrando o processo de relaxação associada as armadilhas de estado no contorno de grão e o processo de condução a baixa frequência, para o sistema tratado em atmosfera de oxigênio e em baixo vácuo.

O diagrama de impedância da figura 3.2.29 ilustra o comportamento do sistema Sn75TiCo₂05Nb05Cr tratado termicamente em atmosfera de oxigênio e em atmosfera rarefeita (baixo vácuo) justificada pelo circuito R_{cg} C_{cg}, (figura 3.2.30a). Essa resposta é característica para sistemas com alta corrente de fuga ($a \sim 1$). Aumentando a quantidade de espécies de oxigênio adsorvidos no contorno de grão, aumenta o valor de (α) ativando a junção (n-p), ocorre um processo de relaxação que está relacionado para a região do contorno de grão em alta frequência, figura 3.2.29 (oxigênio). Esta resposta é bem representada pelo circuito equivalente da figura 3.2.30b, na qual a armadilha de estado é representada pelo circuito em série Q_{c-c} C_{c-c} conduzindo ao incremento complexo C* (ω)-C_∞. causada pela resposta em atraso da armadilha de elétrons, na qual é cedida em torno de um valor central de tempo de relaxação. Esse processo de relaxação é consequência da manifestação do transporte de carga nestas armadilhas ricas em Co⁺³ nas interfaces ou contornos balanceando as cargas adjacentes no grão.

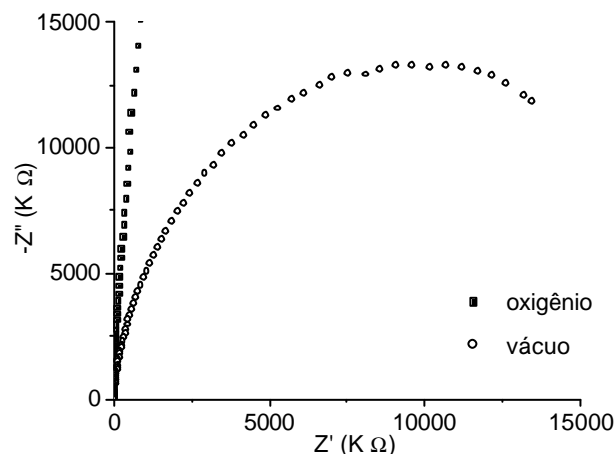


Figura 3.2.29. Diagramas de impedância (Z^*) para o sistema Sn75TiCo₂05Nb05Cr sinterizada a 1250°C durante 90 min e tratado a 900°C por 60 min, (a) em atmosfera de oxigênio, (b) em baixo vácuo.

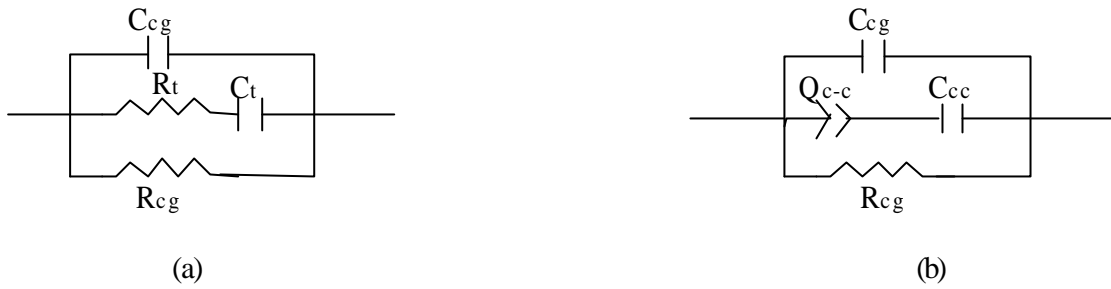


Figura 3.2.30 Representação do circuito equivalente do processo de relaxação (a) Debye (b) Cole-Cole, junto com a resistência no contorno de grão (R_{cg}). Em (b) a impedância do elemento Q_{c-c} é equivalente para $1/Q_{c-c}(i\omega)^\beta$, onde $0 \leq \beta \leq 1$. Quando $\beta=0$, $1/Q_{c-c}=R_t$.

3.2.7.3.1. Microscopia de força eletrostática (MFE).

As imagens ilustradas nas figuras 3.2.31 (a, b) e nas figuras 3.2.32 (a, b) são das análises de microscopia de força eletrostática (MFE), onde, evidenciam a presença da barreira de potencial no contorno de grão. Observa-se uma maior quantidade de barreiras efetivas na amostra tratada em atmosfera de oxigênio em relação à amostra tratada em baixo vácuo confirmando os valores obtidos na tabela 3.2.6 (aplicando Mott-Schott para policristais).

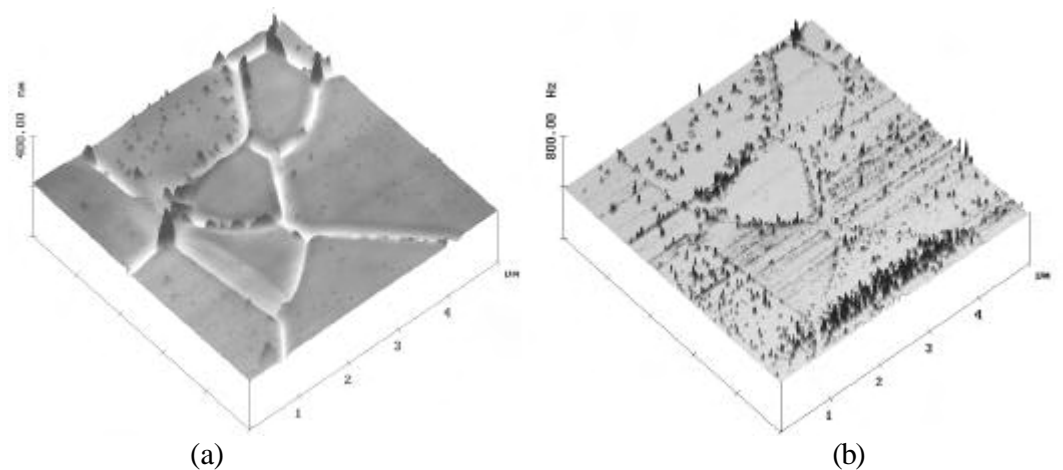


Figura 3.2.31. (a) Imagem topográfica NC-MFA do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{0.5}\text{Cr}$ sinterizadas a 1250°C e tratado em atmosfera de oxigênio a 900°C por 60min. (b) Imagem MFE (microscopia de força eletrostática) adquirida através da imagem topográfica NC-MFA, os pontos pretos indicam as barreiras de potencial elétrico.

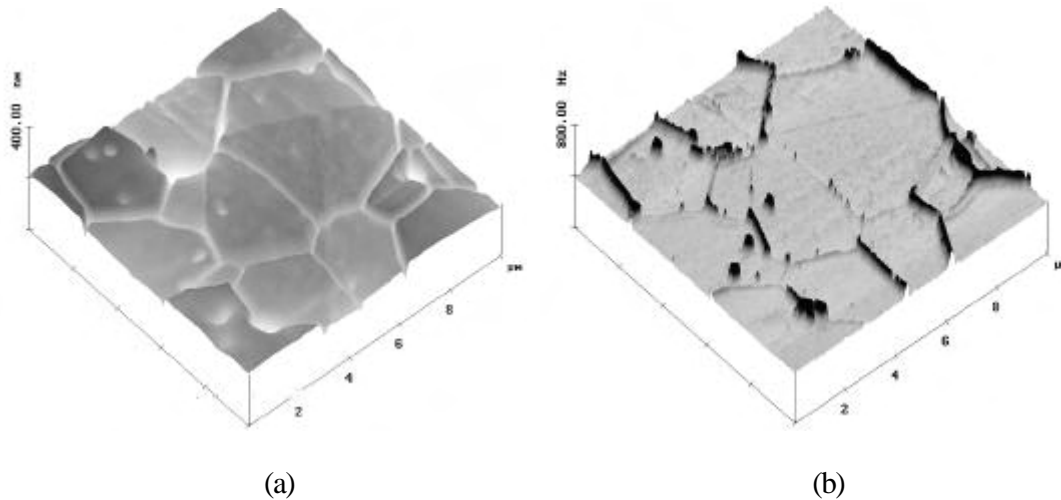


Figura 3.2.32. (a) Imagem topográfica NC-MFA do sistema $\text{Sn}_{75}\text{TiCo}_{2.05}\text{Nb}_{05}\text{Cr}$ sinterizadas a 1250°C e tratado em baixo vácuo a 900°C por 60min. (b) Imagem MFE (microscopia de força eletrostática) adquirida através da imagem topográfica NC-MFA, os pontos pretos indicam as barreiras de potencial elétrico.

A figura 3.2.33 (a, b), ilustra o gráfico obtido das figuras 3.2.31 (b) e 3.2.32 (b) tratadas em atmosfera de oxigênio e atmosfera rarefeita (baixo vácuo) respectivamente, sobre a qual foi proposto um modelo matemático, figura 3.3.23, para medir a altura da barreira de potencial tipo Mott-Schottky (para policristais). A função proposta para amostra tratada em atmosfera de oxigênio durante 60 minutos:

$$f_b = 1,45677 + 0,73397V + 0,02844V^2 - 0,05978V^3 + 0,00235V^4,$$

para a amostra tratada em baixo vácuo durante 60 minutos:

$$f_b = 0,7748 + 0,25599V - 0,04068V^2 - 0,03802V^3 + 0,00525V^4.$$

Os resultados mostraram existir uma boa aproximação da altura da barreira no modelo proposto e o de Mott-Schottky, no sistema tratado termicamente em atmosfera de oxigênio, porém, para o tratamento em baixo vácuo a aproximação é razoável, tabela 3.2.7.

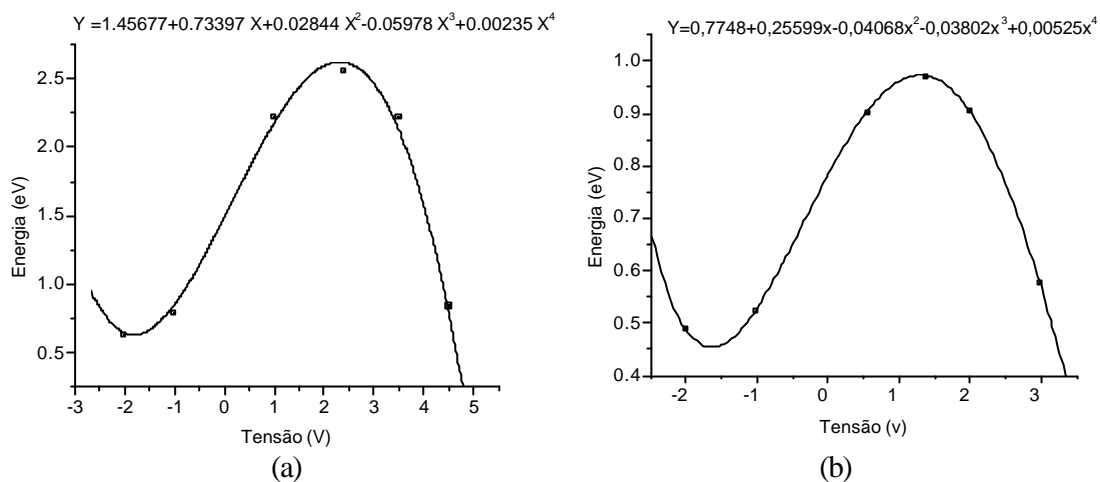


Figura 3.2.33. Gráfico obtido através da microscopia de força eletrostática (a) sistema tratado em atmosfera de oxigênio a temperatura de 900°C por 60 min. (b) sistema tratado a baixo vácuo em temperatura de 900°C por 60 min.

Tabela 3.27 Valores obtidos para altura da barreira (f_b) por análises complexas Mott-Schottky e microscopia de força eletrostática (EFM).

Atmosfera	Mott-Schottky (f_b) eV	Mod. Proposto (f_b) eV
Reduzida (baixo vácuo)	0,73	0,96
Oxigênio (60 min)	2,65	2,56

4. CONCLUSÕES.

- ✓ Estudos preliminares revelaram que o sistema Sn75TiCo₂05Nb05Cr é o mais indicado para o estudo da barreira de potencial, por apresentar as melhores propriedades não-ôhmicas e maior resistência elétrica.
- ✓ Os DRX de todos os sistemas apresentaram fase secundária, (Co₂SnO₄), com adição de 1% em mol de Co₂O₃ na matriz, em atmosferas de oxigênio, argônio e ambiente.
- ✓ Optou-se por desenvolver esse trabalho em atmosfera rarefeita, (baixo vácuo), uma vez que resultados obtidos em atmosfera de argônio não eram satisfatórios para o estudo da barreira de potencial.
- ✓ O sistema tratado em atmosfera rarefeita (baixo vácuo) apresentou baixa resistência elétrica, baixa densidade de estado, baixo número de doadores, menor altura e maior largura da barreira em relação ao sistema tratado termicamente em atmosfera de oxigênio.
- ✓ Atribui-se o aumento do tamanho da célula unitária na amostra tratada em atmosfera rarefeita, aos átomos metálicos com características semicondutoras do tipo-p. Estes átomos metálicos tendem a estar segregados e/ou precipitados nos contornos dos grãos. No entanto, com a ausência de oxigênio na interface (contorno de grão) eles tendem a se diluir formando solução sólida mais efetiva com a matriz, resultando na distorção nos parâmetros de rede.
- ✓ Os segregados e/ou precipitados em excesso nos contornos dos grãos leva a propriedades elétricas não-ôhmicas menos efetivas.

- ✓ O tempo limite de tratamento térmico para a amostra tratada em atmosfera de oxigênio não deve ultrapassar 90 min, além desse tempo há uma saturação da monocamada de oxigênio, observado, mas não incluso no trabalho.
- ✓ As barreiras efetivas não se distribuem de maneira uniforme ao longo dos contornos dos grãos. Com isso, o valor calculado da tensão por barreira e altura da barreira é estimativo, conseqüentemente, melhor estimado para sistemas com propriedades não-ôhmicas elevadas.
- ✓ O modelo matemático proposto para a medida da barreira de potencial foi bastante concordante com o modelo de Mott-Schottky (para policristais) em atmosfera de oxigênio, e razoável para a atmosfera rarefeita.

Sugestão para trabalhos futuros

Estudar o mecanismo de condução das espécies de oxigênio em atmosfera rarefeita.

Otimizar a técnica de determinação da altura da barreira de potencial utilizando o método de medida por meio da microscopia de força eletrostática.

5. REFERENCIAS.

ALIM, A. M. Admittance-frequency response in zinc-oxide varistors ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, n. 1, p. 8-17, 1989.

ALIM, A. M.; SEITZ, A. M.; HIRTHE, R. Complex-plane analysis of trapping phenomena in zinc-oxide based varistors grain-boundaries. **J. Appl. Phys.**, v. 63, n. 7, p. 2237-2245, 1988.

ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. M.; PIANARO, S. A. Effect of Ta₂O₅ doping on the electrical properties of 0.99SnO₂.0.01CoO ceramic. **J. Mat. Sci.**, v. 35, p. 1453-1460, 2000.

ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. M.; PIANARO, S. A.; ROCHA, M. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Nonlinear electrical behavior of the SnO₂.CoO.Ta₂O₅ system. **J. Mat. Sci. Lett.**, v. 17, n. 7, p. 577-579, 1998.

ATASHBAR, M. Z.; WLODARSKI, W. Design, simulation and fabrication of doped TiO₂ coated surface acoustic wave oxygen sensor. **J. Intelligent. Mat. Syst. Struct.**, v. 8, n. 11, p. 953-959, 1997.

BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **J. Phys. Chem. Sol.**, v. 30, p. 2657-2662, 1969.

BLAKEMORE, J. S. **Semiconductor statistics**. New York: Pergamon, 1962, cap. 3, p. 230.

BOLZAN, A. A.; FONG, C.; KENNEDY, B. J.; HOWARD, C. J. Structural studies of rutile-type metal dioxides. **Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.**, v. 53, p. 373-378, 1997.

BOTTELBERGHS, P. H. **Solid electrolytes, general principles, characterization, materials, applications**. New York: Academic Press, 1978. p. 345.

BOUKAMP, B. A. A nonlinear least-squares fit procedure for analysis of impedance data of electrochemical systems. **Solid State Ionics**, v. 20, p. 31-35, 1986.

BUENO, P. R.; CAMARGO, E.; LONGO, E.; LEITE, E.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Effect of Cr_2O_3 in the varistor behavior of TiO_2 . **J. Mat. Sci. Letter.**, v. 15, p. 2048-2053, 1996.

BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Investigation of the electrical properties of SnO_2 varistor system using impedance spectroscopy. **J. Appl. Phys.**, v. 84, p. 3700-3705, 1998a.

BUENO, P. R.; RANGEL, F. L. C.; BULHÕES, L. O. S. Influência do método de preparação na morfologia do TiO_2 . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 42., 1998, Poços de Caldas. **Anais...**São Paulo: ABC, 1998b. p. 321.

BUENO, P. R.; CASSIA-SANTOS, M. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; BISQUERT, J.; GARCIA, G.; BELMONTE, F.; FABREGAT-SANTIA, G. O Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO_2 systems displaying nonohmic behavior. **J. App. Phys.**, v. 88, p. 6545-6549, 2000.

BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; OLIVEIRA, M. M.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: a potential barrier formation mechanism. **Appl. Phys. Lett.**, v. 79, p. 48-50, 2001.

BUENO, P. R.; CASSIA-SANTOS, M. R.; SIMOES, L. G. P.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Low-voltage varistor based on $(\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_2$ ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n. 1, p. 282-286, 2002a.

BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; BACELAR-JUNIOR, W. K.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J. Analysis of the admittance-frequency and capacitance-voltage of dense SnO_2 center dot CoO -based varistor ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 91, p. 6007-6012, 2002b.

BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C. O. Sintering and mass transport features of $(\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_2$ polycrystalline ceramics. **J. Eup. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 887-891, 2003.

CASSIA-SANTOS, M. R. **Propriedades não ôhmicas de cerâmicas à base de SnO_2** . 1999. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

CASSIA-SANTOS, M. R.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Caracterização das propriedades varistoras do SnO₂ em atmosferas oxidantes. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUIMICA, 21., 1998, Poços de Caldas. **Livros de resumos**. São Paulo: SBQ, 1998. p. QM-055.

CASSIA-SANTOS, M. R.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effer of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂ based varistors. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 161-167, 2001a.

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

CERRI, J. A. **Efeitos de CoO e MnO₂ na sinterização do SnO₂**. 1995. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; GOUVÊA, D.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of cobalt (II) oxide and manganese(IV) oxide on sintering of tin (IV). **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 3, p. 799-805, 1996.

CHUNG, S. Y.; KIM, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nat. Mater.**, v. 3, p. 774-776, 2004.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and adsorption in dielectrics. I. alternating current characteristics. **J. Chem. Phys.**, v. 9, p. 341-347, 1941.

GABBRIELLI, C. **Electrochemical impedance spectroscopy, principles, instrumentation, and applications**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 92-243.

GARCIA-BELMONTE, G.; BISQUERT, J.; FABREGAT-SANTIAGO, F. Effect of trap density on the dielectric response of varistor ceramics. **Solid-State Electron.**, v. 43, p. 2123-2130, 1999.

GUPTA, T. K. Application of zinc oxide varistors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 7, p. 1817-1840, 1990.

GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. A grain boundary-defect model for instability stability of ZnO varistor. **J. Mater. Sci.**, v. 20, n. 10, p. 3487-3500, 1985.

HOWER, P. L.; GUPTA, T. K. A barrier model for ZnO Varistors. **J. Appl. Phys.**, v. 50, p. 4847-4855, 1979.

IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. **Adv. Mater.**, v. 2, p. 132-139, 1990.

JARBESKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical properties of SnO₂ materials –I. preparation and defect structure. **J. Electrochem. Soc.**, v. 9, p. 199c-203c, 1976a.

JARBESKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical properties of SnO₂ materials –II.electrical properties. **J. Electrochem. Soc.**, v. 10, p. 299c-309c, 1976b.

KLEITZ, M.; PESCHER, C.; DESSMOND, L. In: BADWAI, S. P. S.; BANNISTER, M. J.; HANNINK, R. H. J. (Ed.). **Science and technology of zirconia V**. Lancaster: Techomic, 1992. p. 593.

KOCEMBA, I.; MIELNICZAK, G.; PARYJCZAK, T. Application of Pt/TiO₂ catalyts to sensors construction. **Przem. Chem.**, v. 10, p. 385, 1996.

KOHNKE, E. E. Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals. **J. Phys. Chem. Solids.**, v. 23, p. 1557, 1962.

KOSMAN, M. S.; IZVOZCHIKOV, V. A. Photoelectric coloring of lead oxide. **Soviet Physics-Solid State**, v. 3, n. 1, p. 85-87, 1961.

LEITE, E. R. **Novo modelo de degradação de varistores de ZnO**. 1990. 124 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Univeridade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.

LI, M. Q.; CHEN, Y. F. An investigation of response time of TiO₂ thin-film oxygen sensors. **Sens. Actuators, B.**, v. 32, n. 1, p. 83-87, 1997.

LOCH, L. D. The semiconducting nature of stannic oxide. **J. Electrochem. Soc.**, v. 110, p. 1081, 1962.

MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy**: emphasis on solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons, 1987. cap. 1.

MARTIN, Y.; DAVID, W.; WICKRAMASINGHE, H. K. High-resolution magnetic imaging by force microscopy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 52, p. 1103-1108, 1988.

MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Jap. J. Appl. Phys.**, v. 10, n. 6, p. 736-741, 1971.

MUELLER, R. K. Current flow across grain boundaries in n-type germanium. **J. Appl. Phys.**, v. 32, n. 4, p. 635, 1961.

MUKAE, K.; TSUDA, K.; NAGASAWA, I. Capacitance vs voltage characteristics of ZnO varistors. **J. Appl. Phys.**, v. 50, n. 6, p. 4475-4480, 1979.

OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; CASSIA-SANTOS, M. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A sensitivity of SnO₂ non-ohmic behavior to the sintering process and to the addition of La₂O₃. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 1179-1184, 2001.

PARIONA, M. M.; PIANARO, S. A. Modelagem da barreira de potencial no varistor de SnO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, São Pedro. **Anais...**São Paulo: ABC, 2000. p. 234.

PARK, M.; MITCHELL, T. E.; HEUER, A. H. Subsolidus equilibria in TiO₂-SnO₂ system. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 58, p. 43-48, 1975.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO₂-based varistor system. **J. Mat. Sci. Lett.**, v. 14, p. 692, 1995a.

PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Cr₂O₃ on the electrical-properties of multicomponent ZnO varistors at the pre-breakdown region. **J. Mat. Sci.**, v. 30, p. 133, 1995b.

PIANARO, S. A ; BUENO, P. R.; OLIVE, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A effect of Bi_2O_3 addition on the microstructure and electrical properties of the SnO_2 center dot Nb_2O_5 varistor system the pre-breakdown region. **J. Mat. Sci. Lett.**, v. 16, p. 634-641, 1997.

PIKE, G. E.; SEAGER, C. H. Dc voltage dependence of semiconductor grain boundary resistance. **J. Appl. Phys.**, v. 50, n. 5, 1979.

PIZARRO, A. R. **Influência de dopantes na degradação do varistor à base de SnO_2** . 1997. 110 f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.

RADECKA, M.; ZAKRZEWSKA, K.; REKAS, M. SnO_2 solid solutions for gas sensors. **Sens. Actuators, B.**, v. 47, p. 194-201, 1998.

SANTHOSH, P. N.; KHARAT, D. K.; DATE, S. K. Effect of strontium substitution in (Nb, Bi) doped TiO_2 varistors. **Mater. Lett.**, v. 28, p. 37-42, 1996.

SCHOULER, E. **Etude de cellules a oxide electrolyte solide par la méthode des impédances complexes – applications a la mesure precise de la conductivité et l'étude de reaction d'électrode a oxygene**. 1979. 230 f. Tese (Doutorado) - Grenoble, França, 1979.

SERMON, P. A ; WALTON, T. J. Pt-doped and SnO_2 -templated TiO_2 : properties and reactivity towards Co. **Solid State Ionics**, v. 101, p. 673-684, 1997.

SHOCKLEY, W. **Electrons and holes in semiconductors**. Princeton: Van Nostrand, 1950. cap. 16, p. 357.

SONDER, E.; AUSTIN, M. M.; KINSER, D. L. Effect of oxidizing e reducing atmospheres at elevated temperatures on the electrical properties of zinc oxide varistors. **J. App. Phys.**, v. 54, p. 35663571, 1983.

SOUSA, V. C.; CASSIA-SANTOS, M. R.; BARRADO, C. M.; BOMIO, M. R. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Effect of atmosphere on the electrical properties of TiO_2 - SnO_2 varistor systems. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 15, p. 665-669, 2004.

STEIL, M. C.; FONSECA, F. C.; FRANÇA, Y. V.; REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Montagem, calibração e testes de um sistema de medidas elétricas em função da temperatura e da pressão parcial de oxigênio. **Cerâmica**, v. 48, n. 307, p. 3, 2002.

STERN, J. E.; TERRIS, B. D.; MAMIN, H. J.; RUGAR, D. Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope. **Appl. Phys. Lett.**, v. 53, p. 2717-2721, 1988.

STUBICAN, V. S.; SCHULTZ, A. H. Phases eparation by spinodal decomposition in tetragonal system. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 53, p. 211-215, 1970.

STUCKI, F.; GREUTER, F. Key role of oxygen at zinc-oxide varistor grain-boundaries. **Appl. Phys. Lett.**, v. 57, p. 446-448, 1990.

TAKEMURA, T.; KOBAYASHI, M.; TAKADA, Y.; SATO, T. Effects of bismuth sesquioxide on the characteristics of ZnO varistors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 69, p. 430-435, 1986.

TERRIS, B. D.; STERN, J. E.; RUGAR, D.; MAMIN, H. Contac electrification using force microscopy. **J. Phys. Rev. Lett.**, v. 63, p. 2669-2673, 1989.

VALEEV, K. S.; MASHKOVICH, M. D. Nonlinear semiconductors based upon ZnO-TiO₂. **Soviet Physics-Technical Physics**, v. 2, n. 8, p. 1533-1535, 1957.

VARELA, J. A.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SHAMSUZZOHA, M.; BRADT, R. C. Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics. **Ceram. Int.**, v. 25, p. 253-256, 1999.

WEBELEMENTS. Solid state structure: tin (IV) oxide. Disponível em: <<http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Sn/O2Sn1-18282105.htm>>. Acesso em: 20 set. 2004.

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New York: John Wiley & Sons, 1984. cap. 1, p. 10.

YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. **Appl. Phys. Lett.**, v. 40, n. 6, p. 536, 1982.

YE, Y.; ZHANG, J.; GU, P.; LIU, X.; TANG, J. Electrochromism of titanium oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 298, p. 197, 1997.

YUAN, D. W.; WANG, S. F.; HUEBNER, W.; SIMKOVICH, G. The of Li-salf additions on the densification of tin oxide. **J. Mater. Res.**, v. 8, p. 1675, 1993.

ZAKRZEWSKA, K.; RADECKA, M.; REKAS, M. Effect of Nb, Cr, additions of Sn in gas that feels property of TiO₂ thin film source. **Thin Solid Films**, v. 310, p. 161, 1997.