



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JULIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA RUSSO LEITE

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE CERÂMICAS À
BASE DE SnO₂ DOPADAS COM Mn, Nb e Cr**

Araraquara – SP

2002

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JULIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA RUSSO LEITE

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE CERÂMICAS À
BASE DE SnO₂ DOPADAS COM Mn, Nb e Cr

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Campus de Araraquara, para obtenção do título de Mestre em Química (Área de Concentração: Físico-Química).

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Wanda Cecília Las

Agência Financiadora:  **FAPESP**

Araraquara – SP

2002

Leite, Daniela Russo

Caracterização elétrica de cerâmicas à base de SnO₂ dopadas com Mn, Nb e Cr / Daniela Russo Leite. --- Araraquara : Instituto de Química - UNESP, 2002.
76p : il.

Orientador: Profa. Dra. Wanda Cecília Las

Dissertação (Mestrado) – Área de Concentração: Físico-Química

1. Dióxido de estanho. 2. Óxido de cromo. 3. Mistura de óxidos. 4. Método Pechini. 5. Condutividade elétrica. 6. Caracterização elétrica. I. Autor. II. Título.

Dedico este trabalho a Deus,
pelo dom da vida e a minha
família pelo apoio e carinho.

Agradecimentos

À Prof^a. Dr^a. Wanda Cecília Las pela orientação, dedicação e paciência.

À Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Zagute Bertochi pelas sugestões e colaboração durante a síntese do material, interpretação dos resultados e esclarecimentos na qualificação.

Ao Prof. Dr. Mario Cilense pela colaboração na realização das medidas de condutividade e microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. Leining Perazolli pelo auxílio nos ensaios de dilatométrica.

Ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva-Santos pela colaboração na realização das medidas de difração de raios X e esclarecimentos na qualificação.

À Neide pela amizade e pelas medidas de área superficial e obtenção dos difratogramas de raios X.

Ao Goran pelo auxílio na realização das medidas de impedância.

Ao Dibb, Wilson e Ederson pelo auxílio nas medidas de tensão corrente.

À Irene pela obtenção dos espectros vibracionais no infravermelho.

Ao Eder pelo constante auxílio com os computadores.

À Luiza pela amizade e serviços de secretaria.

A D. Maria pela amizade e auxílio no laboratório.

Aos colegas de trabalho do LIEC e LabCACC pela amizade e auxílio.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos amigos pelo incentivo, carinho e paciência.

À todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

DANIELA RUSSO LEITE

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA, DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA, EM 29 DE NOVEMBRO DE 2002.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Wanda Cecília Las

Orientadora

Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

IQ/UNESP – Araraquara

Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro

UEPG – Ponta Grossa

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	VI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	VIII
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI
1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	2
1.1.1 – Condutividade Elétrica.....	2
1.1.2 – Espectroscopia de Impedância.....	5
1.1.2.1 – Análise dos diagramas de impedância.....	7
1.1.3 - Características Varistoras.....	8
1.2– MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS PÓS.....	11
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3 –OBJETIVOS.....	21
4 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1 – MATÉRIAS PRIMAS.....	22
4.2– MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PÓS.....	22
4.2.1 – Método Pechini.....	22
4.2.1.1 – Preparação da Solução Estoque de Estanho.....	23
4.2.1.2 - Preparação da Solução Estoque de Manganês.....	24
4.2.1.3 - Preparação da Solução Estoque de Nióbio.....	24
4.2.1.4 - Preparação da Solução Estoque de Cromo.....	25
4.2.2 – Mistura de Óxidos.....	25
4.3 – PROCESSAMENTO DO PÓS, COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO.....	26
4.4 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	27
4.4.1 – Análise Gravimétrica.....	27
4.4.2 – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV).....	27
4.4.3 – Difração de Raios X (DRX).....	28
4.4.4 – Área Superficial – Método BET.....	28
4.4.5 – Dilatometria.....	29

4.4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
4.4.7– Caracterização Elétrica.....	30
4.4.7.1 – Medidas de Resistência Elétrica.....	30
4.4.7.2 – Espectroscopia de Impedância.....	30
4.4.7.3 – Medidas de Tensão-Corrente.....	30
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1 – POLIMERIZAÇÃO E CALCINAÇÃO DAS SOLUÇÕES ESTOQUE.....	31
5.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS.....	33
5.2.1 – Difração de Raios X.....	34
5.2.2 – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho.....	35
5.2.3 – Área Superficial.....	36
5.2.4 - Caracterização da Microestrutura.....	37
5.3 – COMPORTAMENTO DE SINTERIZAÇÃO - DILATOMETRIA.....	38
5.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTOS SINTERIZADOS.....	41
5.4.1 – Densidade Relativa.....	41
5.4.2 – Caracterização da Microestrutura.....	42
5.4.3 – Caracterização Elétrica.....	48
5.4.3.1 – Condutividade Elétrica.....	48
5.4.3.2 - Espectroscopia de Impedância.....	54
5.4.3.3 - Medidas de Tensão-Corrente.....	61
6 – CONCLUSÕES.....	65
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
APÊNDICE I: Cálculo de Dopagem.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Representação da cela unitária da estrutura cristalina do SnO ₂	2
Figura 1.2	(a) Bandas de energia num semiconductor intrínseco; (b) Níveis doadores num semiconductor tipo n e (c) Níveis aceitadores num semiconductor tipo p.....	3
Figura 1.3	Representação da impedância na forma vetorial utilizando coordenadas polares e cartesianas (MACDONALD, 1987).....	6
Figura 1.4	Diagramas de impedância para diferentes combinações de circuito RC (MACDONALD, 1987).....	7
Figura 1.5	(a) Diagrama de impedância e (b) circuito equivalente de sistemas policristalinos, apresentando as contribuições intragranular (R _g), intergranular (R _{gb}) e de polarização do eletrodo (R _{el}) (JIANG; LOVE; BADWAL, 1997).....	8
Figura 1.6	Curva E x J não-ôhmica, característica de materiais varistores (CLARKE, 1999).....	9
Figura 1.7	Processamento geral de obtenção de óxido metálico via método Pechini, onde M é o metal pra formação do óxido e L o íon dopante.....	13
Figura 2.1	Modelo de defeitos atômicos proposto por Bueno et al (1998), descrevendo a barreira de potencial no contorno de grão em varistores de SnO ₂	19
Figura 5.1	Difratograma da solução de manganês calcinada a 800°C por 4 horas, identificando a fase única Mn ₂ O ₃	31
Figura 5.2	Difratograma da solução de nióbio calcinada a 800°C por 4 horas, identificando a fase única Nb ₂ O ₅	32
Figura 5.3	Difratograma da solução de cromo calcinada a 800°C por 4 horas, identificando a fase única Cr ₂ O ₃	32
Figura 5.4	Difratogramas de raios X dos pós preparados pelo método Pechini, calcinados a 500°C por 15 horas.....	34
Figura 5.5	Difratogramas de raios X dos pós preparados pelo método de mistura de óxidos.....	34
Figura 5.6	Espectros vibracionais no infravermelho de pós de SnO ₂ preparados pelo método Pechini, calcinados a 500°C por 15 horas.....	35
Figura 5.7	Micrografias do pó preparado pelo método Pechini dopado com 0,01% mol de Cr, calcinado: (a) 500°C e (b) 700°C.....	37
Figura 5.8	Micrografias do pó preparado pelo método Pechini dopado com 0,1% mol de Cr, calcinado: (a) 500°C e (b) 700°C.....	37
Figura 5.9	Dilatogramas dos sistemas preparados pelo método Pechini: SnMnNbCr0,01, (a)	

	calcinado a 500°C, (b) calcinado a 700°C e SnMnNbCr _{0,1} (c) calcinados a 500°C e (d) calcinado a 700°C.....	38
Figura 5.10	Dilatogramas dos sistemas: (a) SnMnNbCr _{0,5} e (b) SnMnNbCr _{0,7} , calcinados a 500°C e preparados pelo método Pechini.....	39
Figura 5.11	Dilatograma do sistema SnMnNbCr _{0,5} , preparado por mistura de óxidos.....	39
Figura 5.12	Isoterma do sistema SnMnNbCr _{0,1} calcinado a 500°C e 700°C.....	41
Figura 5.13	Micrografias dos compactos sinterizados, a 1300°C por 3 horas, dos sistemas preparados pelo método Pechini com: (a) 0,01% mol de Cr calcinado a 500°C; (b) 0,01% mol de Cr calcinado a 700°C; (c) 0,1% mol de Cr calcinado a 500°C e (d) 0,1% mol de Cr calcinado a 700°C.....	43
Figura 5.14	Micrografias dos compactos sinterizados, a 1300°C por 3 horas, dos sistemas preparados pelo método Pechini com: (a) 0,0% mol de Cr; (b) 0,05% mol de Cr; (c) 0,3% mol de Cr; (d) 0,5% mol de Cr; (e) 0,7% mol de Cr e (f) 1,0% mol de Cr.....	44
Figura 5.15	Micrografias dos compactos sinterizados, a 1300°C por 3 horas, dos sistemas preparados por mistura de óxidos com: (a) 0,0% mol de Cr; (b) 0,1% mol de Cr; (c) 0,5% mol de Cr e (d) 0,7% mol de Cr.....	45
Figura 5.16	Histogramas dos sistemas preparados pelo método Pechini com: (a) 0,0% mol de Cr; (b) 0,01% mol de Cr; (c) 0,05% mol de Cr; (d) 0,1% mol de Cr; (e) 0,3% mol de Cr; (f) 0,5% mol de Cr; (g) 0,7% mol de Cr e (h) 1,0% mol de Cr.....	46
Figura 5.17	Histogramas dos sistemas preparados por mistura de óxidos com: (a) 0,0% mol de Cr; (b) 0,1% mol de Cr; (c) 0,5% mol de Cr e (d) 0,7% mol de Cr.....	47
Figura 5.18	Condutividade elétrica em função da temperatura do sistema SnMnNbCr _x , sendo $0 \leq x \leq 1,0$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método Pechini.....	49
Figura 5.19	Condutividade elétrica em função da temperatura do sistema SnMnNbCr _x , sendo $0 \leq x \leq 0,7$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método de mistura de óxidos.....	49
Figura 5.20	Condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da temperatura dos sistemas SnMnNbCr _x , sendo $0 \leq x \leq 1,0$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método Pechini.....	50
Figura 5.21	Condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da temperatura dos sistemas SnMnNbCr _x , sendo $0 \leq x \leq 1,0$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado por mistura de óxidos.....	50
Figura 5.22	Condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da temperatura do	

	sistema SnMnNbCr _x , sendo $0 \leq x \leq 0,7$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método Pechini e por mistura de óxidos.....	51
Figura 5.23	Condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da temperatura dos sistemas SnMnNbCr _x , preparado pelo método Pechini, calcinados a 500°C e a 700°C e sinterizados a 1300°C por 3 h, sendo $x = 0,01$ e $0,1$ % mol.....	52
Figura 5.24	Condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da concentração de Cr dos sistemas preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos, obtidas através das medidas de condutividade elétrica (Temperatura = 160°C).....	54
Figura 5.25	Espectros de Impedância dos sistemas preparados pelo método Pechini, sinterizados a 1300°C por 3 horas com: (a) 0,0, (b) 0,01, (c) 0,05, (d) 0,1, (e) 0,3, (f) 0,5, (g) 0,7 e (h) 1,0% mol de Cr.....	55
Figura 5.26	Espectros de Impedância dos sistemas preparados por mistura de óxidos, sinterizados a 1300°C por 3 horas com: (a) 0,0, (b) 0,1, (c) 0,5, e (d) 0,7% mol de Cr.....	57
Figura 5.27	Modelo contendo duas constantes de tempo proposto por Bueno et al. (1996a e 1998)..	54
Figura 5.28	Espectros de Impedância dos sistemas preparados pelo método Pechini, sinterizados a 1300°C por 3 horas com: (a) 0,0, e (b) 0,7% mol de Cr, ajustados com programa EQUIVCRT, utilizando o modelo de duas e uma constantes de tempo respectivamente.	60
Figura 5.29	Condutividade elétrica função da concentração de Cr dos sistemas preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos, obtidas através das medidas de espectroscopia de impedância (Temperatura = 160°C).....	61
Figura 5.30	Curva de tensão-corrente do sistema SnMnNbCr _x , sendo $0 \leq x \leq 1,0$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método Pechini.....	61
Figura 5.31	Curva de tensão-corrente do sistema SnMnNbCr _x , sendo $0 \leq x \leq 0,7$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado por mistura de óxidos.....	62
Figura 5.32	Curva de tensão corrente do sistema SnMnNbCr _x , sendo $0 \leq x \leq 0,7$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método Pechini e por mistura de óxidos.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Características dos reagentes utilizados na síntese e processamento dos pós.....	22
Tabela 5.1	Resultado das padronizações das soluções estoque de estanho, manganês, nióbio e cromo, realizadas por gravimetria a 800°C por 4 horas.....	32
Tabela 5.2	Composição em termos de porcentagem molar atômica dos sistemas à base de SnO ₂ preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos e nomenclatura adotada para cada sistema (Pch indica método Pechini e Mox, mistura de óxidos).....	33
Tabela 5.3	Características dos pós obtidos pelos métodos Pechini e mistura de óxidos, antes e após a moagem, quanto área superficial e tamanho médio de partículas.	36
Tabela 5.4	Densidade relativa (d_R) e porosidade (P) dos compactos a verde e sinterizados a 1300°C por 3 horas dos sistemas preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos.....	41
Tabela 5.5	Tamanho médio de grão ($T_{grão}$) dos sistemas sinterizados a 1300°C por 3 horas, preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos.....	47
Tabela 5.6	Energias de ativação obtidas através das medidas de condutividade elétrica dos sistemas preparados pelos métodos Pechini e mistura de óxidos, sinterizados a 1300°C por 3 horas.....	53
Tabela 5.7	Energias de ativação obtidas através das medidas de espectroscopia de impedância dos sistemas preparados pelos métodos Pechini e mistura de óxidos, sinterizados a 1300°C por 3 horas.....	59
Tabela 5.8	Coeficiente de não-linearidade (α) da curva E x J dos sistemas preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos sinterizados a 1300°C por 3 horas	63

LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia de dispersão de Energia de Raios X
IV	Espectroscopia Vibracional no Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mox	Mistura de Óxidos
Pch	Método Pechini
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
a.c.	Corrente alternada
C	Capacitância
C_{el}	Capacitância do eletrodo
C_g	Capacitância do grão
C_{gb}	Capacitância do contorno de grão
d_A	Densidade de Arquimedes
$d_{\text{água}}$	Densidade da água
D_{BET}	Tamanho médio de partícula
d_R	Densidade relativa
$d_{\text{teórica}}$	Densidade teórica
d_v	Densidade a verde
e_i	Carga das espécies portadora de carga
E	Campo elétrico
E_R	Tensão de Ruptura
h	Espessura
i	Corrente
$\text{Im}(Z)$ ou Z''	Parte Imaginária da impedância
j	Operador imaginário
J	Densidade de corrente
k_m	Constante relacionada à microestrutura do material
l	Comprimento
m	Massa
M	Massa molar
$m_{\text{úmida}}$	Massa úmida da amostra
m_{imersa}	Massa imersa da amostra
n_i	Número de espécies portadora de carga
P	Porosidade
r	Raio
R	Resistência
$\text{Re}(Z)$ ou Z'	Parte real da impedância
R_{el}	Resistência do eletrodo
R_g	Resistência do grão
R_{gb}	Resistência do contorno de grão

S_{BET}	Área superficial específica
$T_{\text{calc.}}$	Temperatura de calcinação
$T_{\text{grão}}$	Tamanho médio de grão
v	Volume
V	Tensão
V_{M}	Volume molar
X	Fração molar
w	Largura da barreira de potencial
Z	Impedância complexa
α	Coefficiente de não-linearidade de componentes varistores
$\Delta L/L_0$	Retração Linear
ϕ_{B}	Altura da barreira de potencial
φ	Ângulo de fase
μ_i	Mobilidade das espécies portadora de carga
ρ	Resistividade
σ_i	Condutividade elétrica
ω	Frequência angular
%mol	Porcentagem molar atômica

NOTAÇÃO DE KROGER & VINK PARA DEFEITOS PUNTIFORMES EM ÓXIDOS.

As principais convenções estabelecidas para a nomenclatura de defeitos puntiformes em óxidos por Kroger & Vink (BUCHANAN, 1986) estão descritas a seguir:

- os símbolos O, M e V são representações de oxigênio, metal e vacância, respectivamente;
- os símbolos o, m e i indicam o tipo de sub-rede considerada: oxigênio, metal e intersticial, respectivamente;
- os expoentes representam a carga efetiva dos elementos na sub-rede considerada, onde: x indica a carga efetiva neutra, \bullet indica uma carga efetiva positiva e $'$ indica uma carga efetiva negativa.
- As cargas livres, elétrons e buracos, são representados respectivamente por e^- e h^\bullet .

RESUMO

A influência do Cr na condutividade elétrica e propriedades microestruturais de cerâmicas à base de SnO₂-Mn-Nb foi investigada. Também foi estudada a influência do método de preparação nas características dos pós precursores cerâmicos e nas propriedades e características das cerâmicas resultantes. Sistemas SnO₂-Mn-Nb com concentrações variadas de Cr foram preparados pelo método convencional de mistura de óxidos e pelo método Pechini (rota orgânica). Foram utilizadas medidas de área superficial (método BET), difração de raios X, espectroscopia vibracional no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura a fim de caracterizar os pós preparados. A preparação pelo método Pechini resultou em um pó mais fino e mais reativo em relação ao método de mistura de óxidos. O sistema preparado por mistura de óxidos apresentou uma menor densificação e uma menor temperatura de máxima taxa de retração linear que o sistema Pechini. O aumento na concentração de Cr levou a uma diminuição da taxa de retração linear relacionada à uma possível segregação de Cr na superfície da partícula. O resultado da densidade relativa dos compactos sinterizados concorda com os resultados microestruturais, apresentando uma microestrutura mais densa para concentrações menores de Cr. O aumento na concentração de Cr também levou a uma diminuição da densidade e degradação da microestrutura associada à segregação do Cr no contorno de grão. Análises de condutividade elétrica e impedância complexa confirmaram uma diminuição da condutividade em função do aumento da concentração de Cr também relacionado a esta segregação que limita a passagem de corrente pelo contorno de grão. Os sistemas preparados pelo método Pechini mostraram-se mais resistivos nas curvas I-V em relação aos sistemas preparados por mistura de óxidos. A adição de Cr levou a uma diminuição do coeficiente de não-linearidade uma vez que o Cr parece segregar no contorno de grão, diminuindo o tamanho de grão, levando a uma microestrutura porosa e conseqüentemente degradando as propriedades varistoras dos sistemas.

ABSTRACT

The influence of Cr in the electrical conductivity and in microstructural properties of SnO₂-based ceramics was studied. In addition, the influence of preparation method in the characteristics of ceramics precursor powders and in the characteristics and properties of the resultant ceramics was investigated. SnO₂-Mn-Nb systems with varied Cr concentration were prepared by the conventional method of mixture of oxides and by Pechini method (organic route). Surface area measurements (BET method), X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electronic microscopy were utilized to characterize the prepared powders. The preparation by Pechini method resulted in a finer and more reactive powder when compared with mixture of oxides. The systems prepared by mixture of oxides presented a smaller densification and a smaller temperature of maximum linear retraction rate than Pechini systems. The increase of Cr concentration led to a decrease of linear retraction rate related to Cr segregation on the particle surface. The relative density results of sintered compacts agreed with the microstructural results, presenting a denser microstructure for smaller Cr concentration. The increase of Cr concentration led also to a decrease of density and to a microstructure degradation associated with possible Cr segregation on the grain boundary. Analysis of electrical conductivity and complex impedance confirm a decrease of conductivity as a function of the increase of Cr concentration also related to this segregation that limits the current passage by the grain boundary. The systems prepared by Pechini method turned out to be more resistive in the I-V curves than systems prepared by mixture of oxides. The Cr addition led to a decrease of non-linear coefficient since the Cr seem to segregate on grain boundary, decreasing the grain size, leading to a porous microstructure and, consequently, degraded of varistors properties of systems.

1 – INTRODUÇÃO

O estudo de materiais cerâmicos vem crescendo muito rapidamente nos últimos anos, principalmente nas pesquisas relacionadas a cerâmicas avançadas devido à necessidade de uma melhor compreensão dos fenômenos de estado sólido (síntese, sinterização, propriedades elétricas, propriedades de interface, efeito de aditivos nas propriedades intrínsecas de um material) bem como as aplicações tecnológicas (células solares, catalisadores, termistores, capacitores, varistores e sistemas sensores de gases).

O SnO₂ tem sido utilizado em um grande número de aplicações tecnológicas tais como eletrodos para fornos na indústria de vidro (ZAHARESCU et al., 1991), filmes condutores para eletrodos transparentes (JARZEBSKI; MARTON, 1976a) e sensores de gases (MCALEER et al., 1987, 1988; COLES; WILLIAMS; SMITH, 1991) baseadas nas investigações das propriedades elétricas (JARZEBSKI; MARTON, 1976b) e ópticas desse óxido. Na literatura, o maior número de aplicações envolve cerâmicas porosas (sensores) e filmes finos.

As propriedades sensoras do SnO₂ estão relacionadas à grande área superficial resultante da baixa densificação dessa cerâmica quando pura (JARZEBSKI; MARTON, 1976a; JARZEBSKI; MARTON, 1976b; ZAHARESCU et al., 1991; MCALEER et al., 1987, 1988; COLES; WILLIAMS; SMITH, 1991). Supõe-se que essa baixa densificação seja devida à predominância de mecanismos não densificantes, como evaporação-condensação (CERRI et al., 1996). Assim, vários estudos vêm sendo conduzidos com o intuito de se compreender a sinterização do SnO₂ e o efeito dos dopantes com a finalidade de aumentar a concentração de defeitos extrínsecos ao dióxido de estanho, como vacâncias de oxigênio, provocando um aumento no coeficiente de difusão dos íons, promovendo assim a densificação do SnO₂, visando sua aplicação em dispositivos varistores (PIANARO et al., 1995). A cerâmica com um alto nível de densificação é um dos pré-requisitos para que venha a apresentar propriedades elétricas características de um sistema varistor, uma vez que os fenômenos envolvidos na obtenção destas propriedades não-lineares ocorrem na região de contorno de grão do material.

O SnO₂ é um semicondutor do tipo n e apresenta uma estrutura cristalina tetragonal semelhante ao rutilo (JARZEBSKI; MARTON, 1976b), estando cada átomo de estanho coordenado octaedricamente pelos oxigênios. Sua estrutura é mostrada na Figura 1.1.

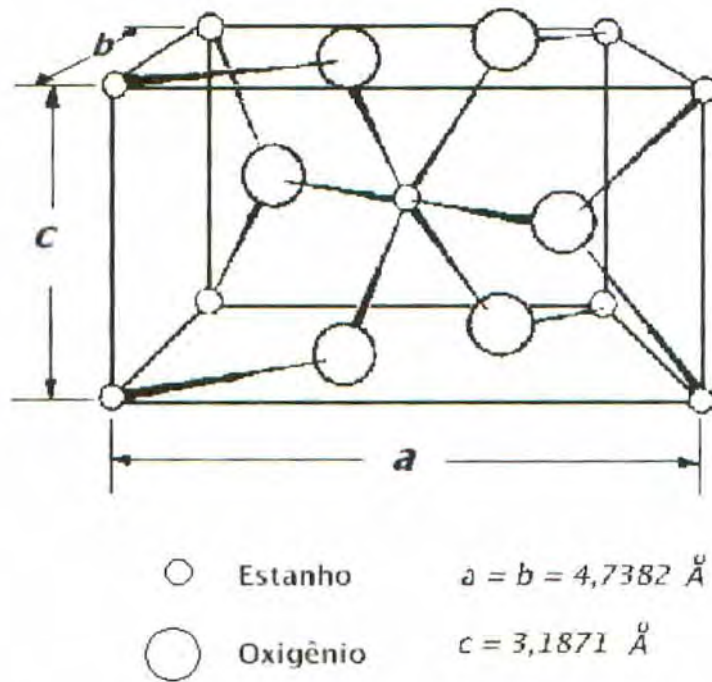


Figura 1.1 – Representação da cela unitária da estrutura cristalina do SnO₂.

1.1 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS

1.1.1 – Condutividade Elétrica

Os semicondutores são caracterizados por um intervalo de energia não muito grande (entre 0,5 e 3,5 eV) entre a banda de valência e a banda de condução. Os semicondutores apresentam condutividade entre 10^{-5} e $10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ à temperatura ambiente e podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos. Nos semicondutores intrínsecos a condutividade está fundamentada na estrutura eletrônica do material isento de impurezas. Quando os elétrons da banda de valência são excitados termicamente para a banda de condução nota-se um aumento da condutividade do semicondutor, ocorrendo formação de buracos na banda de valência (Figura 1.2). Tanto os elétrons promovidos para a banda de condução quanto os buracos da banda de valência podem conduzir a eletricidade.

Nos semicondutores extrínsecos a condutividade está fundamentada na presença de impurezas ou átomos dopantes deliberadamente adicionados à rede do semicondutor. Quando um dopante com número de elétrons de valência maior à da matriz substitui um átomo da rede cristalina, temos um elétron extra fracamente ligado a esta impureza, ocupando um estado de energia situado dentro do intervalo de energia proibido e próximo à banda de condução. Este

dopante comporta-se então como um doador de elétrons e a condutividade predominante será dependente da concentração do número de portadores de carga negativa na banda de condução, caracterizando desta forma um semiconductor extrínseco do tipo n. Quando um dopante com número de elétrons de valência menor à da matriz substitui um átomo da rede cristalina, temos uma deficiência eletrônica, vista como um buraco fracamente ligado ao átomo dopante, ocupando um estado de energia também situado dentro do intervalo de energia proibido, entretanto próximo à banda de valência. Assim, os elétrons da banda de valência são transferidos para esses estados aceitadores originando buracos na banda de valência. A condutividade predominante agora depende da concentração de portadores de carga positiva na banda de valência, caracterizando um semiconductor extrínseco do tipo p (Figura 1.2).

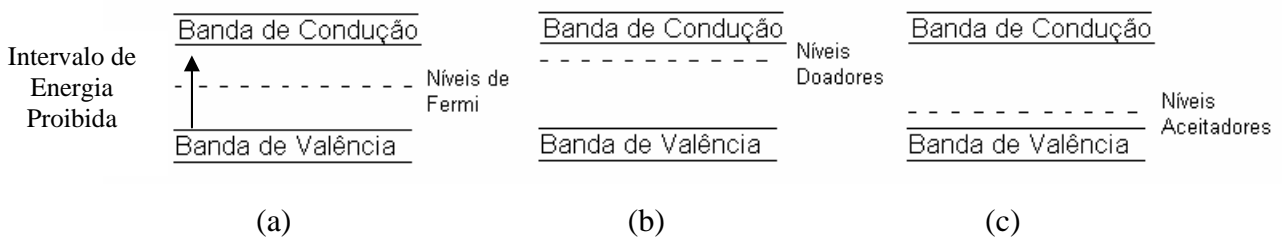


Figura 1.2 – (a) Bandas de energia num semiconductor intrínseco; (b) Níveis doadores num semiconductor tipo n e (c) Níveis aceitadores num semiconductor tipo p.

A condutividade de semicondutores aumenta com a temperatura uma vez que o aumento da temperatura gera um aumento do número de elétrons promovidos para a banda de condução. A condutividade elétrica σ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) de um material é diretamente relacionada com a concentração e mobilidade dos defeitos eletrônicos:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (1.1)$$

em que n é o número de espécies portadoras de carga por unidade de volume (cm^{-3}); e é a carga desses portadores (C) e μ é a mobilidade das espécies portadoras de carga ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

A condutividade de um material é determinada a partir de medidas de resistência elétrica, a qual pode ser obtida pela medida da diferença de potencial gerada pela passagem de uma corrente, de acordo com a lei de Ohm:

$$R = \frac{V}{i} \quad (1.2)$$

em que V é a tensão (V); R a resistência desconhecida (Ω) e i a corrente (A).

A resistência (R) é uma propriedade particular de cada amostra enquanto a resistividade (ρ) é uma grandeza relacionada com a resistência, sendo, desta forma, uma propriedade específica de cada material. Para materiais isotrópicos, cujas propriedades elétricas são as mesmas em todas as direções, a resistividade é definida por:

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{V/l}{i/A} = R \cdot \frac{A}{l} \quad (1.3)$$

em que ρ é a resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$); E , o campo elétrico ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$); J , a densidade de corrente ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$); l , o comprimento (espessura) da amostra (cm); A , a área da superfície da amostra (cm^2).

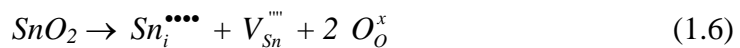
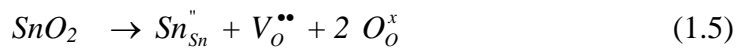
A condutividade elétrica (σ) de um sistema é definida por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.4)$$

em que σ é dado em $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

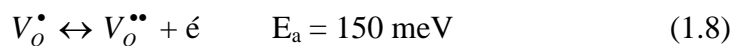
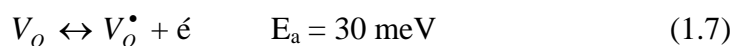
Existem dois métodos de medida de resistência elétrica: método de 2 pontos e o método de 4 pontos (WEST, 1990). O método de 2 pontos é mais comumente utilizado quando a resistência dos fios é pequena comparada à da resistência que se deseja medir. Quando a resistência da amostra é pequena em relação ao contato, usa-se o método de 4 pontos, onde dois pontos são utilizados para a passagem de corrente que é fornecida por uma fonte com valor bem conhecido. Os outros dois pontos são conectados a um voltímetro que mede a diferença de potencial entre os dois pontos. Ao contrário do método de 2 pontos em que a corrente e a diferença de potencial utilizam os mesmos fios, no método de 4 pontos isso não ocorre, de maneira que a diferença de potencial medida deve-se apenas ao efeito da amostra, não sofrendo influência do contato nem o efeito do gradiente de temperatura. Portanto, erros devido à resistência de contato são eliminados, permitindo medidas com grande exatidão.

O SnO_2 comporta-se como um semiconductor de banda larga na região de condutividade intrínseca, com intervalo de energia proibida de 3,5 eV e apresenta condutividade elétrica devido à formação de defeitos puntiformes intrínsecos (vacâncias de oxigênio $V_o^{\bullet\bullet}$ ou átomos de estanho intersticiais $\text{Sn}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$) ou extrínsecos (impurezas ou dopantes), os quais atuam como doadores ou aceitadores para o SnO_2 puro (KOHNE, 1962). As equações 1.5 e 1.6 representam as reações de defeitos neste sistema:



A notação utilizada é a de Kröger e Vink (BUCHANAN, 1986).

Maier e Göpel (1988) propuseram que por causa da alta valência e do alto número de coordenação do Sn^{4+} na estrutura rutilo, a formação de defeitos de estanho é somente provável a altas temperaturas, assim como é pouco provável a existência de oxigênios intersticiais, concluindo que a maior parte dos defeitos intrínsecos do SnO_2 se deve a vacâncias de oxigênio. Jarzebski e Marton (1976) relataram que os estudos de condutividade elétrica realizados em monocristais de SnO_2 mostram a existência de dois níveis doadores de elétrons, um a 30 meV e outro a 150 meV. Esses níveis são gerados pela primeira e segunda energias de ionização das vacâncias de oxigênio, respectivamente:



1.1.2 – Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância começou a ser aplicada em materiais cerâmicos através de estudos realizados por Bauerle (1969), permitindo obter informações sobre a contribuição do grão e do contorno de grão nas características elétricas do material.

A condutividade elétrica de cerâmicas à base de óxidos depende das características das amostras tais como composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, estrutura eletrônica e cristalina, distribuição e volume dos poros e tamanho de grãos. Em materiais policristalinos a resistividade total é obtida pela soma das contribuições intergranular e intragranular. Medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre a contribuição do grão e contorno de grão na condutividade, nem sobre efeitos do eletrodo. Com o intuito de superar estas limitações, realiza-se medidas de impedância em corrente alternada com sua representação no plano complexo.

A espectroscopia de impedância $Z(\omega)$ consiste em submeter a amostra a ser analisada a uma tensão senoidal $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$ de frequência variável, fornecendo como resposta a corrente $I(t) = I_{\max} \exp(j\omega t + j\varphi)$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão e corrente, podendo ser escrita segundo a equação:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(-j\varphi) \quad (1.9)$$

A impedância complexa $Z(\omega)$ pode ser representada em coordenadas polares pelo módulo $|Z|$ e a fase φ ou em coordenadas cartesianas conforme a equação:

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) = Z' + j Z'' \quad (1.10)$$

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

Estas relações definem o diagrama de Argand ou plano complexo, representado na Figura 1.3.

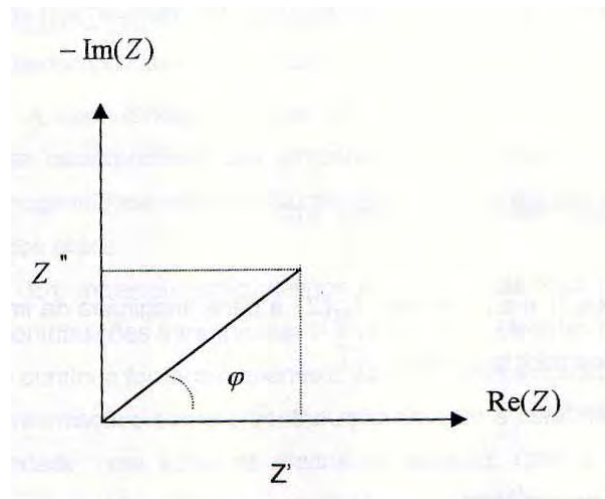


Figura 1.3 – Representação da impedância na forma vetorial utilizando coordenadas polares e cartesianas (MACDONALD, 1987).

1.1.2.1 – Análise dos diagramas de impedância

Os diagramas de impedância denotam curvas características de associações de circuitos elétricos submetidos a uma diferença de potencial senoidal; assim, a resposta elétrica em termos de impedância pode ser modelada a partir de um circuito equivalente ou associação de circuitos. A Figura 1.4 ilustra a resposta de circuitos elétricos a uma tensão senoidal, representada no plano complexo, sendo associado a cada semicírculo um circuito com associação da resistência (R) e da capacitância (C) em paralelo.

Em sistemas cerâmicos policristalinos o diagrama de impedância pode ser representado por um conjunto de circuitos RC paralelos, acoplados em série. A Figura 1.5 ilustra o circuito elétrico equivalente associado à resposta da cerâmica. As capacitâncias e resistências do grão, contorno de grão e eletrodo são representadas por C_g , C_{gb} , C_{el} e R_g , R_{gb} e R_{el} respectivamente. Neste diagrama o primeiro semicírculo, junto à origem, corresponde à resposta do sistema em altas frequências, sendo característico de fenômenos intragranulares. O segundo semicírculo corresponde aos fenômenos de contorno de grão e o último é atribuído à polarização do eletrodo.

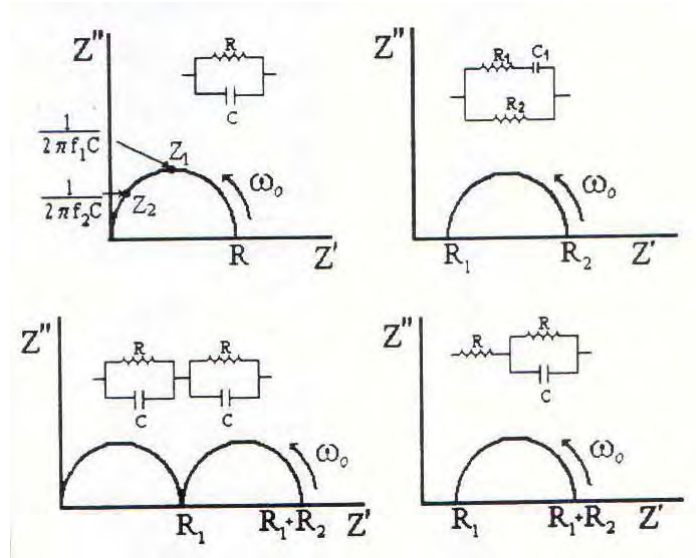


Figura 1.4 – Diagramas de impedância para diferentes combinações de circuito RC (MACDONALD, 1987).

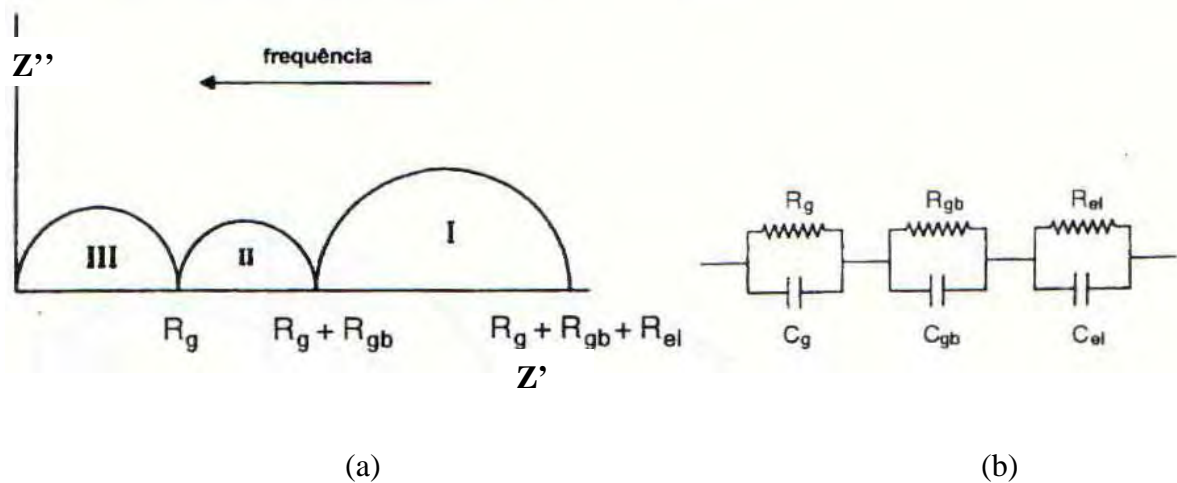


Figura 1.5 – (a) Diagrama de impedância e (b) circuito equivalente de sistemas policristalinos, apresentando as contribuições intragranular (R_g), intergranular (R_{gb}) e de polarização do eletrodo (R_{el}) (JIANG; LOVE; BADWAL, 1997).

A principal dificuldade associada às medidas por espectroscopia de impedância é a interpretação dos dados obtidos. A resposta a.c. para um determinado sistema em estudo foi definida pela relação (1.9) entre a tensão aplicada e a corrente através do sistema em função da frequência. Assim, a natureza física dos sistemas: monocristal, policristal, eletrodo, eletrodo bloqueante, etc., e as propriedades elétricas: condutor iônico, eletrônico ou misto, 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 devem corresponder a critérios de simplicidade e de consistência com os processos físicos presentes no sistema.

1.1.3 – Características Varistoras

Varistores são cerâmicas eletrônicas policristalinas que apresentam elevada densificação e cuja característica tensão-corrente é não-ôhmica. Estas cerâmicas são utilizadas em dispositivos eletrônicos para proteção contra sobrecarga de tensão ou como dispositivos de descarga elétrica na rede de distribuição de energia (CLARKE, 1999). Funcionalmente, os varistores atuam como isolantes, mas quando alcançam uma tensão conhecida como tensão de ruptura (E_R) eles atuam como condutores.

A não-linearidade $E \times J$ de cerâmicas não-ôhmicas é definida pela equação empírica:

$$J = k_m \cdot E^\alpha \quad (1.11)$$

em que J é a densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$); k_m é uma constante relacionada com a microestrutura do material; E é o campo elétrico aplicado ($V \cdot cm^{-1}$) e α é o coeficiente de não-linearidade. O coeficiente α está diretamente relacionado com a qualidade do varistor e, portanto, quanto maior for seu valor melhor a eficiência do material. Ele corresponde ao coeficiente angular da reta determinada por regressão linear no gráfico de tensão-corrente (em escala logarítmica) do varistor.

A curva $E \times J$ de uma varistor, representada na Figura 1.6, pode ser dividida em quatro regiões características (LEVINSON; PHILIPP, 1986; PIANARO et al., 1999; LEITE; VARELA; LONGO, 1992):

1. Região linear ou ôhmica: caracterizada por uma baixa densidade de corrente ($J < 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$), com a relação tensão-corrente obedecendo a lei de Ohm. Nesta região, a condução elétrica é dependente da temperatura;
2. Região de pré-ruptura: é uma região intermediária entre a região linear e a região de ruptura, sendo que a condutividade elétrica é também dependente da temperatura;
3. Região de ruptura ou não-linear: tem sua condutividade independente da temperatura. Esta região é o núcleo do comportamento varistor, pois o sistema passa de resistivo para uma capacidade de condução elétrica de várias ordens de magnitude com pequena variação no potencial aplicado, exibindo alta não-linearidade.

4. Região de pós-ruptura: aparece somente em correntes elevadas ($J > 10^3 \text{ A.cm}^{-2}$). Seu comportamento torna-se novamente linear e sua condutividade é dependente da temperatura.

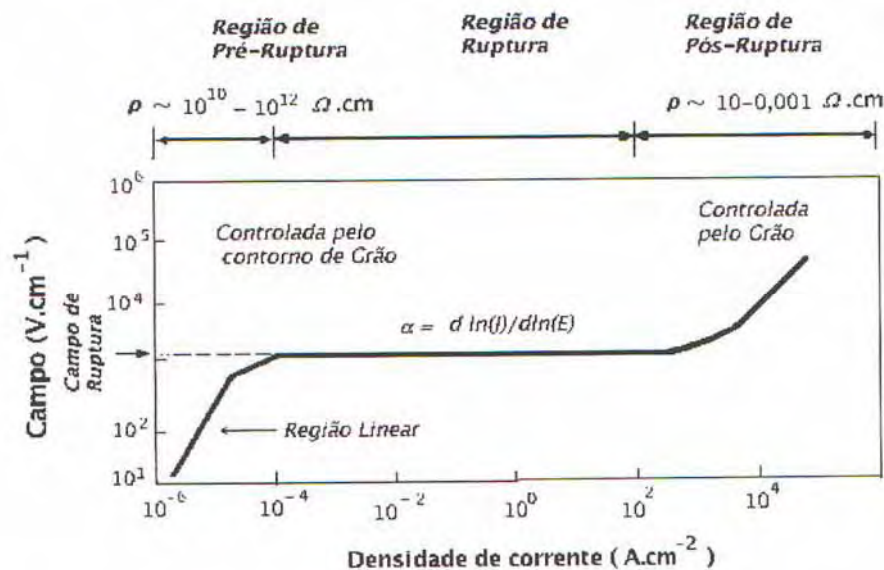


Figura 1.6 – Curva $E \times J$ não-ôhmica, característica de materiais varistores (CLARKE, 1999).

As propriedades não-ôhmicas do ZnO, que é o sistema tradicionalmente mais estudado e utilizado comercialmente, foram introduzidas em 1971. Sistemas varistores empregados atualmente em dispositivos comerciais são à base de ZnO e apresentam α normalmente entre 20 e 60. Esta cerâmica à base de ZnO é densificada pela presença de Bi_2O_3 que forma uma fase líquida durante o estágio de sinterização. Outros dopantes tais como Sb_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO e MnO_2 são adicionados com o objetivo de aumentar o valor de α e a resistência à degradação (CLARKE, 1999).

O modelo mais apropriado para descrever as propriedades não-ôhmicas de cerâmicas à base de ZnO tem por base a presença de uma barreira de potencial do tipo Schottky localizada na junção entre os grãos. A aplicação destas cerâmicas como varistor de baixa ou alta tensão está diretamente associada à quantidade de barreiras efetivas formadas. A altura da barreira de potencial existente na região de contorno de grão, formada pelos dopantes, depende da quantidade de defeitos introduzidos por eles. A presença destes defeitos altera significativamente a energia da banda proibida e em consequência, o contorno de grão possuirá um nível de Fermi diferente do exibido pelos grãos e portanto, uma densidade de estados eletrônicos diferente dos grãos (CLARKE, 1999). O valor da tensão por barreira está entre 3,0 e 3,5 eV. A tensão de ruptura de uma varistor é proporcional à quantidade dessas barreiras e para um varistor à base de ZnO é da ordem de $1800\text{-}8000 \text{ V.cm}^{-1}$.

Outras composições varistoras, tais como SrTiO_3 (YANG; WU, 1995), TiO_2 (BUENO et al., 1996a) e WO_3 (SUZUKI; MURAOKA; MATSUSHITA, 1998) foram citadas na literatura. Mais recentemente varistores à base de $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ foram obtidos por Bueno et al. (2002a), com propriedades não-lineares características de varistores de baixa tensão ao dopar o sistema binário com apenas 0,05% mol de Nb_2O_5 , uma vez que dispositivos eletrônicos modernos necessitam sistemas não-lineares com tensão nominal da ordem de 100V ou menos, para proteção contra sobrecarga de tensão.

Os varistores à base de SnO_2 dopados com cromo obtidos por Pianaro et al. (1995) apresentam características elétricas altamente não-lineares, próximas dos varistores comerciais de ZnO , com a vantagem da cerâmica de SnO_2 ser monofásica, o que leva a um controle mais simples da microestrutura desses materiais. Também, as cerâmicas de SnO_2 necessitam de concentrações mais baixas de dopantes para atingir boas características varistoras e alta densificação em comparação aos sistemas à base de ZnO . Do ponto de vista econômico a matéria prima da matriz do varistor de SnO_2 é de menor custo comparado ao ZnO , uma vez que o Brasil possui a maior reserva mundial de cassiterita (SnO_2) e além disso, necessita-se menor quantidade de matérias primas de elevados custos (empregadas como dopantes). Desta forma, científica e tecnologicamente, as características eletrônicas e microestruturais observadas para cerâmicas à base de SnO_2 o tornam um forte candidato a substituir os varistores multicomponentes, ZnO , justificando cada vez mais a importância de estudos das propriedades elétricas destes sistemas.

1.2- PROCESSOS DE OBTENÇÃO DOS PÓS

Vários tipos de processamentos têm sido utilizados na obtenção de materiais cerâmicos. Entre eles, o processamento convencional de mistura de óxidos é o mais utilizado a nível industrial por ser o de mais baixo custo, entretanto não garante uma mistura homogênea dos óxidos componentes, ou seja, uma distribuição uniforme dos dopantes na matriz, fator este essencial na obtenção de materiais cerâmicos avançados, como por exemplo as cerâmicas eletro-eletrônicas. Deste modo, o controle do processo tem aumentado o interesse na síntese química de pós para preparação de cerâmicas avançadas.

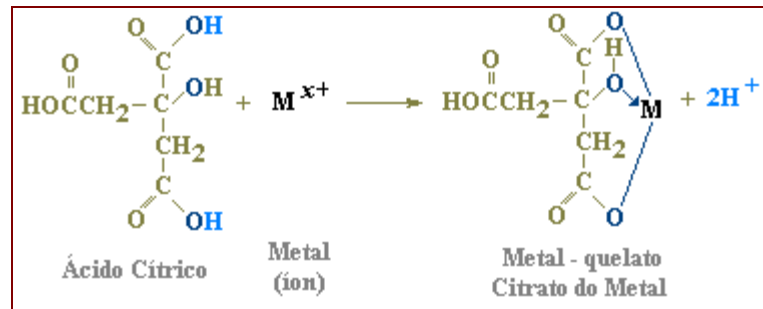
A técnica de precipitação ou coprecipitação a partir de uma solução é aplicável a um grande número de materiais e permite a remoção de impurezas pela retenção das mesmas em solução ou precipitando-as em um processo separado. Entretanto, a homogeneidade é garantida somente para a precipitação de uma única espécie. A estequiometria do produto

final é usualmente diferente daquela encontrada na solução inicial. Um grande número de variáveis influencia no equilíbrio químico, na pureza e na natureza física do precipitado, tais como temperatura, concentração, pH, e ordem de adição e a razão estequiométrica da mistura. Uma outra técnica envolve a fixação espacial dos cátions antes da formação do pó e inclui sol-gel, desidratação por resfriamento rápido (freeze drying) e quelação de cátions em meio orgânico (HOHENBERGER; TOMANDL, 1992). Estas técnicas garantem a homogeneidade atômica dos cátions no composto final, entretanto, apresentam custo elevado.

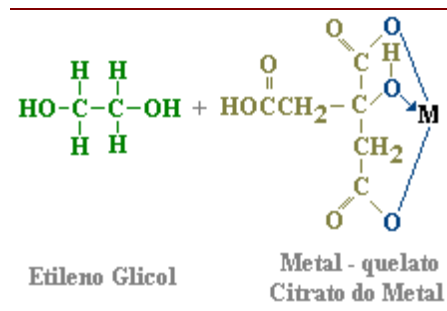
Dentre as rotas envolvendo géis, tem-se a formação de polímeros orgânicos vítreos. Este caminho foi originalmente proposto por Pechini (1967) para a obtenção de óxidos a serem utilizados como capacitores (BaNb_2O_6 , BaTiO_3 e BaZrO_3). O processo explora a propriedade que certos ácidos α -hidroxicarboxílicos tais como lático, cítrico e glicólico têm de formar quelatos com diversos cátions. Os cátions podem estar na forma de cloreto, carbonato, hidróxido, nitrato e acetato. Quando misturado a um álcool polihidroxilado (como etilenoglicol), sob aquecimento, o quelato se poliesterifica formando uma resina (Figura 1.7). Durante a formação da resina e sua posterior decomposição a pó cerâmico uma grande massa orgânica deve ser queimada.

A idéia geral do processo é redistribuir os cátions atomisticamente através da estrutura polimérica. Sistemas como o proposto por Pechini (1967), onde as condições de preparação podem ser fixas, possibilitam estudar os efeitos de pequenas variações da composição sobre as propriedades finais do material obtido.

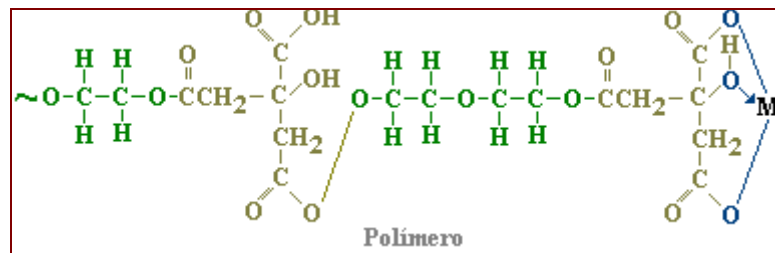
1ª Etapa:



2ª Etapa:



Polimerização:



Poliesterificação:

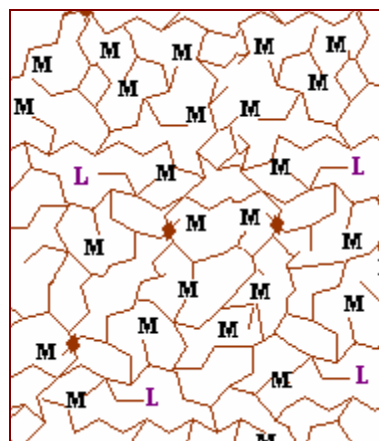
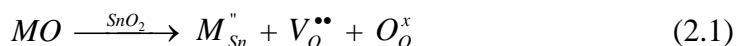


Figura 1.7 – Processamento geral de obtenção de óxido metálico via método Pechini, onde M é o metal pra formação do óxido e L o íon dopante.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

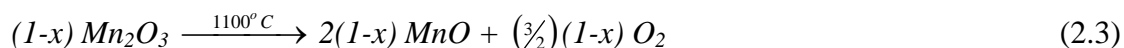
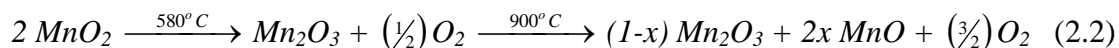
Como mencionamos na introdução, o SnO₂ puro não densifica durante a sinterização devido à predominância de mecanismos de transporte de massa não densificantes como evaporação-condensação que promovem apenas coalescência e crescimento de grãos (CERRI et al., 1996). Park, Hirota e Yamamura (1984) obtiveram uma densidade igual a 97% da densidade teórica do SnO₂ sem o uso de dopantes a 150 MPa de pressão numa temperatura de 1400°C por 12 horas (prensagem isostática a quente). Entretanto, a adição de dopantes como CuO, MnO₂, CoO, Co₂O₃, ZnO e Ni₂O₃ tem sido usada para promover a densificação de SnO₂.

Dopantes com valência +2 podem promover a densificação de cerâmicas à base de SnO₂ (PIANARO et al., 1998). Estes cátions substituem íons de estanho e criam defeitos na rede cristalina de acordo com a equação:



A formação de vacâncias de oxigênio leva a um aumento no processo de difusão na rede do SnO₂, favorecendo a densificação.

Paria, Basu e Paul (1983) observaram o efeito do MnO₂ na sinterização do SnO₂ e propuseram um mecanismo para o transporte de massa baseado no fluxo viscoso para explicar a densificação promovida por este dopante. Já Varela et al. (1992), propuseram a formação de vacâncias de oxigênio na rede do SnO₂, promovendo o transporte de massa na rede cristalina. Cerri et al. (1996) mostraram que difratogramas de raios X da composição SnO₂ + 8% mol de MnO₂ após sinterização a 1400°C apresentaram apenas a fase SnO₂, indicando a formação de solução sólida; análise térmica do sistema SnO₂-2MnO₂ até 1550°C não mostra reação endotérmica relativa à formação de fase líquida. Dois mecanismos de transporte de massa foram propostos para este processo: entre 600 e 1300°C predomina o mecanismo da difusão superficial e acima de 1300°C o transporte via evaporação-condensação. O MnO₂ sofre sucessivas reações de redução com o aumento da temperatura de acordo com as reações (CERRI et al., 1996):



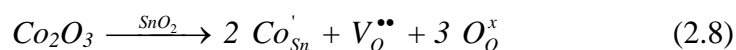
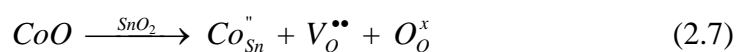
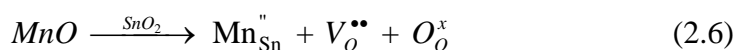
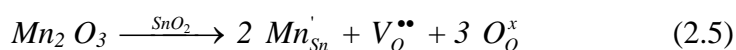
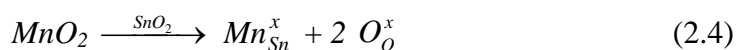
Gouvêa (1995) verificou que um aumento da concentração de Mn em cerâmicas à base de SnO₂ diminui a temperatura onde a densificação e o crescimento de grãos começa.

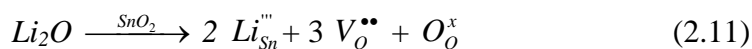
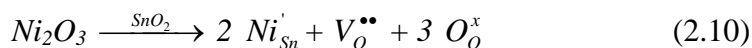
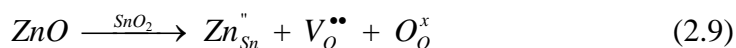
Estudando o efeito da segregação do Mn, Gouvêa, Smith e Bonnet (1996b) relataram a segregação deste cátion na superfície de pós à base de SnO₂ obtidos por rota química e mostraram que a camada de segregação afeta a morfologia dos pós, pois quanto maior a concentração de Mn, maior a área superficial.

Vários autores estudaram o efeito do CoO na sinterização do SnO₂ (CERRI et al., 1996; PIANARO et al., 1998; MUCCILLO et al., 1997; VARELA et al., 1999) e observaram também que a formação de vacâncias de oxigênio favorece o processo de difusão e aumenta a densificação, o mesmo ocorrendo para o Co₂O₃ (CASTRO; ALDAO, 1998). O CoO forma uma solução sólida através da substituição do íon Sn⁺⁴ por íons Co⁺² ou Co⁺³ e uma nova fase segregada na região de contorno de grão, Co₂SnO₄, foi identificada utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução acoplada à análise de EDS (VARELA et al., 1999).

Yongjun et al. (2000) e Wang et al. (2001) estudaram a influência do ZnO na sinterização do SnO₂ e verificaram que o ZnO também forma uma solução sólida através da substituição do íon Sn⁺⁴ por íons Zn⁺², levando à formação de vacâncias de oxigênio que controlam a taxa de difusão, favorecendo assim a densificação, efeito este também observado com a presença de Ni₂O₃ e Co₂O₃ (LI et al., 2001a,b) como agentes densificantes em cerâmicas à base de SnO₂. Li et al. (2002) estudaram o efeito do Li₂O na sinterização do SnO₂ e verificaram um aumento da densificação com o aumento da concentração de Li devido à substituição do Sn⁺⁴ por Li⁺, que apresentam raios iônicos aproximados.

A difusão superficial sofre assim influência dos defeitos superficiais, nos quais os dopantes agem como aceitadores, levando à criação de vacâncias de oxigênio na matriz de SnO₂, conforme as reações:





A segregação do MnO_2 na superfície do grão do SnO_2 durante a sinterização foi discutida por Gouvêa, Smith e Bonnet (1996a, 1996b), mostrando que a sinterabilidade desses pós é controlada pela camada de segregação. Tanto o CoO (VARELA et al., 1999; CASTRO; ALDAO, 1998; LI et al., 2001b), como MnO_2 , podem segregar no contorno de grão do SnO_2 e criar uma grande concentração de vacâncias de oxigênio; uma nova fase é formada pela difusão para o contorno de grão de defeitos relacionados ao Co, gerando instabilidade para precipitação de estado sólido e influenciando assim na sinterização.

Segundo Bacelar (2000), o manganês e o cobalto, além de auxiliarem no processo de densificação de SnO_2 , também atuam como aceitadores de elétrons promovendo a adsorção de espécies de oxigênio (O_2 , O_2' , O' e O''), as quais são consideradas como as principais responsáveis pela formação da barreira de potencial observada nos sistemas varistores à base de SnO_2 , aumentando a não-linearidade do sistema.

Varela, Whittemore e Longo (1990) observaram que 2% mol de CuO promove uma densificação significativa do SnO_2 devido à formação de um líquido não reativo responsável pelo rearranjo durante o estágio inicial de sinterização e pela formação de defeitos na rede do SnO_2 , promovendo um aumento da difusão através da rede do SnO_2 . Dolet et al. (1995) observaram que 1% mol de CuO promove um aumento da densificação numa temperatura maior ou igual a 940°C devido à existência de uma fase líquida no sistema Sn-Cu-O_2 . Zuca et al. (1991) observaram que SnO_2 densifica acima de 94% da densidade teórica quando 2% mol do Sb_2O_3 e 1% mol de CuO são usados como dopantes, resultado este atribuído à formação do composto CuSb_2O_6 , o qual retardaria a redução completa do CuO a Cu_2O , favorecendo a densificação.

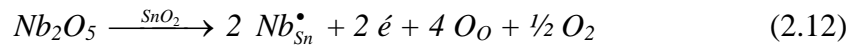
O sucesso em se obter cerâmicas de SnO_2 com elevada densificação e sinterabilidade induziu a pesquisas em outras direções, visto que essas cerâmicas apresentam propriedades elétricas semelhante às do ZnO .

Zuca et al. (1991), Zaharescu et al. (1991) e Sahar e Hasbullah (1995) estudaram o sistema ternário $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ e verificaram que o Sb^{+3} substitui o Sn^{+4} na estrutura cristalina do SnO_2 e que a presença de uma fase líquida acima de 900°C melhora a

densificação e a sinterização do sistema. Las et al. (1993) estudaram como os dopantes Sb_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 e CuO influenciam nas propriedades elétricas de cerâmicas de SnO_2 e verificaram que, em baixas temperaturas, essas propriedades elétricas são controladas pelas propriedades de contorno de grão, isto é, por barreira de potencial e/ou segregação química.

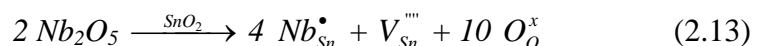
Castro e Aldao (1998), dopando a matriz SnO_2 com Co_3O_4 , MnO_2 , Sb_2O_3 , CuO e Bi_2O_3 , verificaram que os sistemas com 0,5% mol de Co_3O_4 e 0,4% mol de Sb_2O_3 apresentaram propriedades elétricas com características varistoras, tendo baixa corrente de fuga, sendo tal comportamento atribuído a diminuição na concentração de elétrons na amostra e também ao aumento do número de contornos de grãos, influenciando assim a condução elétrica. Yongjun et al. (2000) estudaram o efeito do ZnO nas propriedades elétricas do sistema $SnO_2-Nb_2O_5$ e verificaram que o ZnO pode substituir o CoO sem alterar significativamente o coeficiente não-linear (α), quando comparado a estudos anteriores (PIANARO et al., 1995).

Segundo Pianaro et al. (1995, 1998) a adição de Nb_2O_5 em cerâmicas à base de SnO_2 diminui a altura e a largura da barreira de potencial formada no contorno de grão produzindo um comportamento não-linear e um aumento da condução elétrica na rede do SnO_2 devido à substituição do Sn^{+4} pelo Nb^{+5} , de acordo com a equação:



Wang et al. (2001) estudaram o sistema ternário $SnO_2-ZnO-Nb_2O_5$ e verificaram que defeitos gerados pela presença de Nb_2O_5 são fundamentais na formação da camada de depleção no contorno de grão levando à criação de uma barreira de potencial quando compensados pelas cargas negativas na interface do contorno de grão, favorecendo um comportamento não-linear. Leite et al. (1999) estudaram o sistema ternário $SnO_2-CoO-Nb_2O_5$ e verificaram que cerâmicas com 0,05% mol de Nb, sinterizadas a 1300°C em atmosfera de oxigênio e a uma taxa de resfriamento de 2°C/min apresentaram um $\alpha= 32$ e que este comportamento é dependente da temperatura de sinterização devido à mudança de defeitos dominantes associados à interface entre os grãos de SnO_2 .

Segundo Bueno et al. (1998) e Li et al. (2001a,b), a presença de Nb_2O_5 leva à formação de defeitos na estrutura do SnO_2 de acordo com a equação:



Esses defeitos formam uma solução sólida com o SnO_2 e promovem um aumento na condutividade dos grãos.

De acordo com Las et al. (1993), a formação de vacâncias de estanho deve estar associada a um decréscimo na concentração de vacâncias de oxigênio e então a um aumento na concentração de elétrons de acordo com as seguintes equações:



Antunes et al. (1998) mostraram que a adição de Nb_2O_5 pode ser substituída por Ta_2O_5 sem causar alterações substanciais nas propriedades elétricas, uma vez que o Ta também apresenta valência +5. Entretanto, Santos et al. (2001) estudando o sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ observaram que a adição de 0,05% mol de Ta_2O_5 em atmosfera de oxigênio levou a um aumento das propriedades varistoras devido à criação de sítios ativos para a adsorção das espécies de oxigênio e conseqüentes mudanças na barreira de potencial.

Oliveira et al. (2001) e Antunes et al. (2001) estudaram o sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3$ e verificaram que a adição de La aumenta o coeficiente não linear (α) e a tensão de ruptura (E_R). Semelhantemente ao Cr_2O_3 , o La_2O_3 pode estar presente na região de contorno de grão, podendo alterar a barreira de potencial no contorno de grão, afetando assim as propriedades varistoras do sistema. Estas mesmas propriedades foram observadas por Oliveira et al. (2002) para o sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Pr}_2\text{O}_3$. Estudos realizados por Bueno et al. (2002b) confirmaram a influência do La_2O_3 e Pr_2O_3 nas propriedades varistoras do sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$, verificando um coeficiente não-linear (α) de 142 e 73, respectivamente. Estes altos valores podem estar relacionados ao fato destes óxidos estarem segregados no contorno de grão, induzindo a formação de estados eletrônicos interfaciais que podem aprisionar cargas na interface $\text{SnO}_2\text{-SnO}_2$. Já o CeO_2 não influencia tão fortemente as propriedades varistoras ($\alpha = 55$) devido provavelmente à formação de uma solução sólida no grão de SnO_2 .

Estudos sobre a influência do Cr_2O_3 nas propriedades do sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5$ foram realizados por Pianaro et al. (1995) e suas observações indicaram que a adição de 0,05% mol de Cr_2O_3 levou a um $\alpha = 41$ e $E_R = 4000 \text{ V.cm}^{-1}$. Bueno et al. (1998) sugeriram que as propriedades elétricas dos sistemas varistores dependem da adsorção de gases na

superfície do SnO₂. Por meio de espectroscopia de impedância verificaram que espécies aceitadoras de elétrons, como o Cr₂O₃ geram sítios de adsorção na região de contorno de grão, induzindo a adsorção de O' e O''. Estes defeitos de cargas negativas (O' e O'') são estabilizados por defeitos de cargas positivas (Nb_{Sn}[•] e V_O^{••}), formando assim a barreira de potencial. Assim, foram propostas as equações de 2.16 a 2.21 para descrever o mecanismo de adsorção de espécies predominantes na interface do contorno de grão:

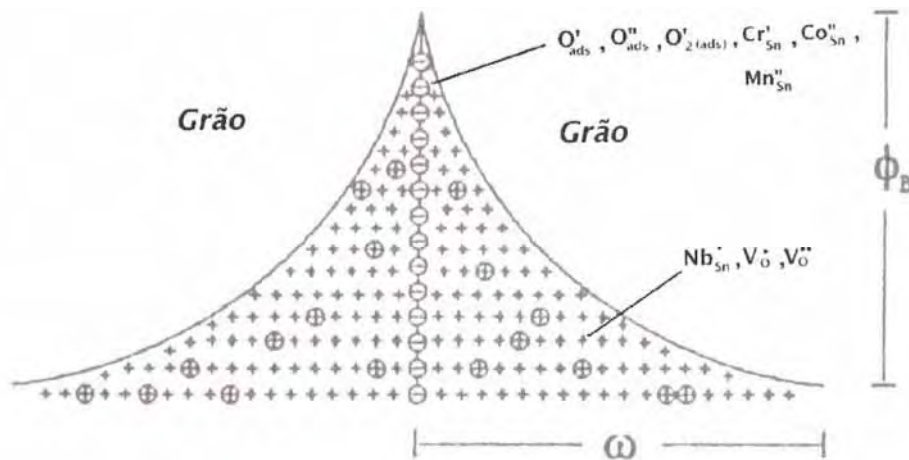
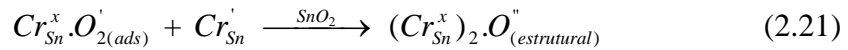
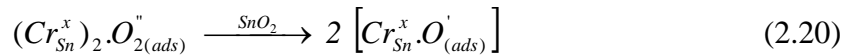
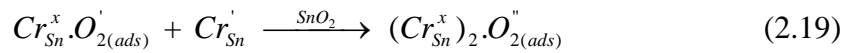
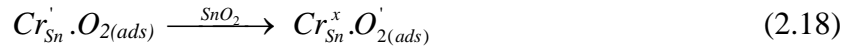
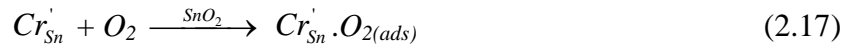
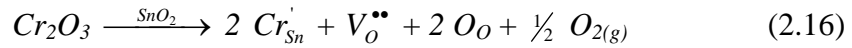


Figura 2.1 – Modelo de defeitos atômicos proposto por Bueno et al. (1998), descrevendo a barreira de potencial no contorno de grão em varistores de SnO₂.

Na Figura 2.1 é ilustrado o modelo para formação da barreira de potencial em varistores à base de SnO₂ proposto por Bueno et al. (1998); neste mesmo estudo utilizou-se espectroscopia de impedância para analisar as propriedades elétricas do sistema e observou-se duas constantes de tempo, sugerindo a existência de diferentes tipos de defeitos no contorno de grão. Outro estudo realizado por Bueno et al. (2000) propôs uma natureza tipo Schottky para a barreira de potencial de cerâmicas à base de SnO₂, semelhante ao sistema tradicional à

base de ZnO. Antunes et al. (2002) observaram que utilizando o Fe_2O_3 no lugar do Cr_2O_3 no sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ nota-se um comportamento semelhante entre estes dois óxidos com segregação no contorno de grão, inibindo assim o crescimento de grão durante a sinterização; observou-se também um aumento no coeficiente não linear (α) de 8 para 13 com a adição de Fe_2O_3 .

Segundo Pianaro et al. (1999) e Menegotto et al. (2002), a adição de Cr_2O_3 em concentrações superiores a 0,05% mol degrada as propriedades não-ôhmicas devido ao fato da microestrutura das cerâmicas mostrar-se dependente da concentração de Cr_2O_3 , diminuindo o tamanho de grão e a densidade e, conseqüentemente, aumentando a sua porosidade. Esta dependência sugere que o Cr_2O_3 esteja presente na região de contorno de grão, provavelmente na forma de uma segunda fase, CoCr_2O_4 , dificultando a densificação, mas que, em pequenas concentrações, pode contribuir significativamente para aumentar os valores de α .

Considerando a grande influência do Cr nas propriedades elétricas das cerâmicas à base de SnO_2 , decidiu-se estudar sistematicamente o efeito deste íon em sistemas Sn-Mn-Nb, preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos e caracterizados por condutividade elétrica em função da temperatura.

3 -OBJETIVOS

A proposta deste trabalho é estudar a influência da concentração de Cr na condutividade elétrica de cerâmicas à base de $\text{SnO}_2\text{-Mn-Nb}$, preparadas por via orgânica (método Pechini) e por mistura de óxidos, e correlacionar esses resultados aos de microestrutura das cerâmicas, obtidos por microscopia eletrônica de varredura e aos de impedância complexa que separa efeitos de grão e contorno de grão. Uma vez que o Cr mostrou-se eficiente na melhora das propriedades varistoras de cerâmicas à base de $\text{SnO}_2\text{-Co-Nb}$ (PIANARO et al., 1995) e que não há relatos sobre o comportamento da condutividade promovida pelo Cr em cerâmicas à base de SnO_2 densificadas com Mn, escolheu-se estudar o efeito deste íon no mecanismo de condução elétrica destas cerâmicas. O óxido de manganês atua como agente densificante do SnO_2 e o nióbio é conhecido por promover a condutividade elétrica. O método Pechini é pouco citado no estudo de cerâmicas densas à base de SnO_2 e não há praticamente relatos de estudos estabelecendo uma comparação entre um mesmo sistema preparado por mistura de óxidos e pelo método Pechini, principalmente em relação ao Cr. A quantidade dos dopantes Mn e Nb foi fixada com base em estudo prévio, em que 1% mol de Mn apresentou boa densificação e 0,3% mol de Nb apresentou uma condutividade tal que não diminuísse muito quando da introdução de Cr.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – MATÉRIAS PRIMAS

A Tabela 4.1 apresenta as características dos reagentes utilizados neste trabalho, todos de grau analítico.

Tabela 4.1 – Características dos reagentes utilizados na síntese e processamento dos pós.

Reagente	Fórmula	Origem	Mol (g/mol)
Cloreto de Estanho (II)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Synth	225,63
Carbonato de Manganês (II)	$\text{MnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Carlo Erba	132,96
Óxido de Nióbio	Nb_2O_5	Puratronic	265,81
Nitrato de Cromo (III)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	400,14
Óxido de Estanho	SnO_2	Merck	150,69
Óxido de Manganês	MnO_2	Aldrich	86,94
Óxido de Cromo	Cr_2O_3	Vetec	151,99
Ácido Cítrico (anidro)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Cargil	192,13
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Synth	62,07
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	63,01
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	35,05
Ácido Fluorídrico	HF	Synth	20,01
Ácido Clorídrico	HCl	Synth	36,46
2-Isopropanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Synth	60,10
Nitrato de Prata (solução aquosa 0,1M)	AgNO_3	Merck	169,87
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Merck	100,09

4.2 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS PÓS

4.2.1 - Método Pechini

O método Pechini (1967) consiste na formação de um quelato entre diversos cátions (dissolvidos na forma de sais em solução aquosa) com um ácido α - hidroxicarboxílico (como

o ácido cítrico). Esta solução formada entre os cátions precursores e o ácido cítrico é então adicionada a um polihidroxiálcool (etilenoglicol) sob agitação com aquecimento entre 80 e 100°C até obtenção de uma solução clara. A poliesterificação da solução ocorre entre 180 e 250°C com evaporação do excesso de água, formando assim uma resina polimérica. A idéia geral é distribuir os cátions atomisticamente na estrutura polimérica. Em temperaturas mais elevadas (300-500°C) a parte orgânica é eliminada, formando-se o composto inorgânico com estequiometria garantida, pois a razão inicial de cátions em solução permanece no polímero sólido e no pó final.

O procedimento geral foi partir de sais, tais como cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), carbonato de manganês ($\text{MnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), óxido de nióbio (Nb_2O_5) e nitrato de cromo (III) [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], a partir dos quais obtiveram-se os citratos metálicos e suas respectivas soluções estoque.

Os sistemas dopados foram preparados a partir dessas soluções padronizadas por gravimetria, tendo o estanho por matriz. A quantidade de cada solução foi calculada em termos de porcentagem molar atômica (Apêndice I). Após a poliesterificação, obteve-se uma resina polimérica que foi tratada termicamente a 400°C por 4 h e, em seguida, calcinada a 500°C por 15 h para eliminação da matéria orgânica. Os pós obtidos foram submetidos à moagem por 8 horas em moinho de bolas em meio de 2-isopropanol, condições estas estabelecidas com base em estudos realizados por Mazali (1997). Os pós foram secos a 120°C, calcinados a 400°C por 2 horas e peneirados em peneira de malha 50 mesh.

Os pós foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV) para verificar a fase formada e a presença de matéria orgânica, respectivamente; o tamanho médio de partículas foi estimado por meio de medidas de área superficial.

4.2.1.1 – Preparação da Solução Estoque de Estanho

O citrato de estanho foi obtido de acordo com procedimentos propostos por Besso (1965). Segundo este autor, um mol de ácido cítrico reage, em meio básico (NaOH), com dois moles de cloreto de estanho (II) ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) formando um mol de citrato de estanho [$\text{Sn}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$]. Entretanto, utilizou-se hidróxido de amônio (NH_4OH) para a precipitação do citrato, pois a presença de íons sódio poderia levar à formação de um sal duplo de sódio e estanho. Já o íon amônio (NH_4^+) é facilmente eliminado na forma de amônia (NH_3) quando submetido a aquecimento.

Assim sendo, dissolveu-se o cloreto de estanho (II) em ácido nítrico (HNO₃), sob agitação. A seguir o pH desta solução foi elevado, com hidróxido de amônia, para um valor em torno de 8. Neste pH ocorre formação do hidróxido de estanho, que consiste em um precipitado branco. Os íons cloretos (Cl⁻) foram eliminados por sucessivas lavagens com água destilada, utilizando ultracentrifugação (8000 rpm por 10 minutos), até teste negativo para íons cloreto empregando nitrato de prata (AgNO₃) (BACAN et al., 1990):



sendo o cloreto de prata (AgCl) um sólido branco, insolúvel em água.

O hidróxido de estanho isento de íons cloreto foi adicionado a uma solução aquosa de ácido cítrico, com pH em torno de 5 (obtido pela adição de hidróxido de amônia) sob agitação e aquecimento ($\pm 80^{\circ}\text{C}$), com posterior adição de etilenoglicol. A solução estoque de estanho após ser concentrada, foi padronizada por gravimetria a 800°C por 4 horas. A razão molar obedecida para o preparo da solução estoque de estanho foi de 1:3:6 (metal: ácido cítrico: etilenoglicol).

4.2.1.2 – Preparação da Solução Estoque de Manganês

O citrato de manganês foi obtido seguindo procedimento proposto por Gouvêa (1995). O citrato de manganês foi preparado a partir de carbonato de manganês, que dissolve em água, sob agitação e aquecimento, acompanhado da eliminação de dióxido de carbono (CO₂). A esta solução foi adicionada uma solução de ácido cítrico, também sob agitação e aquecimento ($\pm 80^{\circ}\text{C}$), com posterior adição de etilenoglicol. A solução estoque de manganês, após ser concentrada, foi padronizada por gravimetria a 800°C por 4 horas. A razão molar obedecida para o preparo da solução estoque de manganês foi de 1:4:16 (metal: ácido cítrico: etilenoglicol).

4.2.1.3 – Preparação da Solução Estoque de Nióbio

Na preparação do citrato de nióbio, dissolveu-se o óxido de nióbio (Nb₂O₅) em ácido fluorídrico, sob agitação e aquecimento ($\pm 80^{\circ}\text{C}$). A seguir, o pH desta solução foi elevado com hidróxido de amônia, para um valor entre 8 e 9. Neste pH ocorre a formação do hidróxido de nióbio [Nb(OH)₅], que consiste em um precipitado branco muito fino. Os íons

fluoreto (F⁻) foram eliminados por sucessivas lavagens com água destilada, utilizando ultracentrifugação (8000 rpm por 10 minutos), até teste negativo para íons fluoreto empregando carbonato de cálcio (CaCO₃). O hidróxido de nióbio isento de íons fluoreto foi adicionado a uma solução aquosa de ácido cítrico sob agitação e aquecimento ($\pm 80^{\circ}\text{C}$), com posterior adição de etilenoglicol. A solução estoque de nióbio, após ser concentrada, foi padronizada por gravimetria a 800°C por 4 horas. A razão molar obedecida para o preparo da solução estoque de nióbio foi de 1:4:16 (metal: ácido cítrico: etilenoglicol).

4.2.1.4 – Preparação da Solução Estoque de Cromo

O citrato de cromo foi preparado a partir de nitrato de cromo, que dissolve em água, sob agitação e aquecimento. A esta solução foi adicionada uma solução de ácido cítrico, também sob agitação e aquecimento ($\pm 80^{\circ}\text{C}$), com posterior adição de etilenoglicol. A solução estoque de cromo após ser concentrada, foi padronizada por gravimetria a 800°C por 4 horas. A razão molar obedecida para o preparo da solução estoque de cromo foi de 1:4:16 (metal: ácido cítrico: etilenoglicol).

4.2.2 – Mistura de Óxidos

O processamento cerâmico consiste basicamente em uma mistura inicial e moagem dos óxidos juntamente com ligantes apropriados (via úmido, geralmente por resultar numa maior homogeneidade), secagem, granulação do pó, conformação e sinterização. No método convencional de mistura de óxidos, matérias-primas com alto grau de pureza e tamanho médio de partículas pequeno (granulometria fina) são desejáveis para produzir um corpo sinterizado homogêneo.

Utilizou-se como óxidos de partida: SnO₂, MnO₂, Nb₂O₅ e Cr₂O₃, todos com grau analítico e com diferentes granulometrias. A quantidade de cada óxido foi calculada em termos de porcentagem molar atômica (Apêndice I). Esses óxidos foram misturados e posteriormente homogeneizados em moinho de bolas por 8 horas em meio de 2-isopropanol, condições estas também estabelecidas com base em estudos realizados por Mazali (1997). Após a moagem, os pós foram secos a 120°C , calcinados a 400°C por 2 horas para eliminação do 2-isopropanol e peneirados em peneira de malha 50 mesh. No processo de mistura de óxidos a dopagem ocorre por meio de reação de estado sólido a altas temperaturas.

Os pós foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV) para verificar a fase formada e a presença de matéria orgânica, respectivamente; o tamanho médio de partículas foi estimado por meio de medidas de área superficial.

4.3 – PROCESSAMENTO DOS PÓS, COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO.

Os pós foram compactados uniaxialmente na forma de cilindros de 8 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura (empregou-se 0,30 g de pó na preparação de cada compacto), com uma pressão da ordem de 15 MPa e, em seguida, prensados isostaticamente a 210 MPa. A prensagem uniaxial tem por objetivo dar a conformação desejada ao pó cerâmico enquanto a prensagem isostática visa aumentar a densidade a verde dos compactos. Para o estudo do comportamento de sinterização por dilatométrica foram preparados cilindros com 5 mm de espessura (aproximadamente 0,5 g de pó).

Como suporte para os compactos durante a sinterização utilizou-se navículas de alumina; os compactos foram dispostos em duas colunas, cada qual com cinco compactos. Os primeiros compactos, inferiores e superiores, de cada coluna foram utilizados como proteção. Utilizou-se um forno tubular de resistência de MoSi₂, com taxas de aquecimento e resfriamento programáveis, Lindberg Blue M54434.

As condições para a sinterização foram estabelecidas com base nos resultados obtidos nos estudos de dilatométrica dos sistemas, tendo-se estabelecido as seguintes condições: 1300°C por 3 horas sob atmosfera de ar sintético seco (fluxo de 50 cm³/min), com taxas de aquecimento e resfriamento de 10°C /min.

As densidades dos compactos a verde foram calculadas pelo método geométrico:

$$d_v = \frac{m}{v} \quad (4.2)$$

em que m é a massa do compacto e v é o volume ($\pi.r^2.h$), sendo r o raio do compacto e h a espessura.

A densidade final dos compactos sinterizados foi determinada pelo método de Arquimedes (método de deslocamento líquido), em balança Mettler Toledo AG245, utilizando a seguinte equação:

$$d_A = \left(\frac{m_{\text{úmida}}}{m_{\text{imersa}}} \right) \cdot d_{\text{água}} \quad (4.3)$$

sendo $m_{\text{úmida}}$ a massa em gramas dos compactos úmidos; m_{imersa} , a massa em gramas dos compactos imersos na água e $d_{\text{água}}$, a densidade da água referente à temperatura de medida. As medidas foram realizadas em água destilada e recém fervida, à temperatura ambiente. A massa do corpo úmido foi determinada após imersão do corpo por 24 horas na água.

Para todos os sistemas foi calculada a densidade relativa, d_R , dos compactos, a verde e sinterizados:

$$d_R = \left(\frac{d_A \text{ ou } d_V}{d_{\text{teórica}}} \right) \cdot 100 \quad (4.4)$$

em que d_A é a densidade do compacto sinterizado obtida pelo método de Arquimedes, d_V é a densidade a verde obtida pela medida das dimensões geométricas e da massa e $d_{\text{teórica}}$ é a densidade teórica dos sistemas.

4.4 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 – Análise Gravimétrica

Utilizou-se a análise gravimétrica para a padronização das soluções Pechini, em que se associou uma massa da solução a uma massa de óxido formada, cuja fase foi posteriormente caracterizada por difração de raios X. Para essa análise, uma massa bem definida da solução foi colocada em cada um de 3 cadinhos de alumina, bem secos e de massas conhecidas; a solução foi concentrada em chapa de aquecimento até formar uma resina. Em seguida, os cadinhos foram levados ao forno mufla para calcinação a 800°C por 4 horas.

4.4.2 – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV)

Análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas para verificar a presença de matéria orgânica nos sistemas preparados pelo método Pechini, calcinados a 500°C por 15 h. A caracterização por IV foi realizada à temperatura ambiente, diluindo-se a amostra com KBr, no espectrofotômetro Nicolet Impact 400.

4.4.3 – Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X teve por objetivo a identificação das fases formadas nos pós obtidos pelos métodos Pechini e mistura de óxidos. As medidas foram realizadas em um difratômetro de raios X Siemens, modelo D-5000, utilizando radiação K_{α} do tubo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e filtro de níquel, pelo método do pó.

4.4.4 – Área Superficial – Método BET

A área superficial específica, S_{BET} , dos sistemas preparados foi determinada a partir de experimentos de adsorção-desorção de N_2 usando o método BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938). As medidas foram realizadas com um aparelho Medidor de Superfície Específica CG 2000 Instrumentos Científicos CG Ltda. O equipamento faz três medidas e determina o S_{BET} por uma regressão linear dessas três medidas.

O tamanho médio de partículas (D_{BET}) foi calculado a partir dos dados de área superficial, utilizando-se a equação:

$$D_{BET} = \frac{6}{d_{teórica} \cdot S_{BET}} \quad (4.5)$$

em que $d_{teórica}$ é a densidade teórica ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). Nesta equação, S_{BET} e D_{BET} estão em $\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^2$ e μm , respectivamente.

A densidade introduzida na equação (4.5) para os pós preparados (sistema Sn-Mn-Nb-Cr) foi estimada pela seguinte equação:

(a) Método Pechini:

$$d = \frac{(1 - X_{Mn} - X_{Nb} - X_{Cr}) \cdot M_{SnO_2} + \left(\frac{X_{Mn}}{2}\right) \cdot M_{Mn_2O_3} + \left(\frac{X_{Nb}}{2}\right) \cdot M_{Nb_2O_5} + \left(\frac{X_{Cr}}{2}\right) \cdot M_{Cr_2O_3}}{V_M} \quad (4.6)$$

(b) Mistura de óxidos:

$$d = \frac{(1 - X_{Mn} - X_{Nb} - X_{Cr}) \cdot M_{SnO_2} + (X_{Mn}) \cdot M_{MnO_2} + \left(\frac{X_{Nb}}{2}\right) \cdot M_{Nb_2O_5} + \left(\frac{X_{Cr}}{2}\right) \cdot M_{Cr_2O_3}}{V_M} \quad (4.7)$$

em que X_{Mn} , X_{Nb} e X_{Cr} são as frações molares dos cátions dopantes Mn, Nb e Cr, respectivamente na matriz de SnO_2 , e M_{SnO_2} , $M_{\text{Mn}_2\text{O}_3}$, M_{MnO_2} , $M_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ e $M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ são as massas moleculares dos respectivos óxidos. O volume molar, V_m , foi considerado constante e igual ao do SnO_2 puro [$V_{m \text{ SnO}_2} = 21,67 \text{ cm}^3$ (GOUVÊA, 1995)], supondo que não houve alteração nos parâmetros de rede do SnO_2 devido às dopagens.

4.4.5 – Dilatometria

A análise térmica dilatométrica permite o acompanhamento e determinação dos parâmetros cinéticos de sinterização, tais como temperatura de início e final de sinterização e temperatura ideal para ensaios isotérmicos. Para os compactos a verde dos sistemas preparados, foi estudada a temperatura de retração relativa ($\Delta L/L_0$) utilizando um dilatômetro NETZSCH, modelo 402E, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de ar sintético seco com vazão controlada de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Foram realizados ensaios com taxa de aquecimento constante para determinação da temperatura de sinterização e isotermas, para determinação do tempo de sinterização.

4.4.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (GOLDSTEIN, 1992) tem como principal aplicação a observação da superfície de materiais. A análise da microestrutura dos sistemas preparados foi feita na superfície fraturada dos compactos sinterizados utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura SM-300 TOPCON. Durante o preparo do material para essa análise, foi necessário efetuar um corte transversal na cerâmica por meio de serra de diamante (Low Speed Diamond Wheel -SBT) com intuito de analisar o interior da amostra. Em seguida as amostras foram lixadas, polidas e atacadas termicamente 50°C abaixo da temperatura de sinterização por 25 minutos e a seguir resfriadas para revelar sua microestrutura. O processo de eliminação dos segregados de MnO_2 por meio de lixiviação consistiu em submergir as amostras já atacadas termicamente em HCl a frio por 20 minutos. Pode-se então perceber a coloração marrom translúcido na solução ácida devido à formação de MnO_2 que dispersou no excesso de HCl (VOGEL, 1981). Uma fina camada de ouro foi depositada por bombardeamento iônico durante 120 segundos sobre a superfície das amostras a fim de torná-las condutoras.

4.4.7 – Caracterização Elétrica

4.4.7.1 – Medidas de Resistência Elétrica

A condutividade elétrica em função da temperatura dos compactos sinterizados foi determinada ligando-se a amostra previamente lixada e metalizada nas faces paralelas com tinta de platina, em paralelo com um multímetro HP 3457 A, que pode medir resistência numa faixa de $10\mu\Omega$ a $3\text{ G}\Omega$. A amostra foi colocada dentro de um forno de resistência kanthal e submetida a uma atmosfera de ar estático. As medidas foram realizadas utilizando-se o método de 4 pontos; as amostras foram mantidas aquecidas a 900°C por 15 horas e as medidas realizadas durante o resfriamento do forno.

4.4.7.2 – Espectroscopia de Impedância

As medidas de impedância foram realizadas em um impedancímetro (HP 4192 A) numa faixa de frequência de 100 Hz a 10 MHz. As amostras lixadas e metalizadas foram colocadas em um porta amostra dentro de um forno em que as medidas foram realizadas numa faixa de temperatura de 30 à 500°C , com intervalo de 30°C . O tempo de estabilização em cada temperatura foi de 27 minutos. Os resultados foram analisados pelo programa de análise de impedância Equivalent Circuit (EQUIVCRT) (BOUKAMP, 1986). Os cálculos das energias de ativação foram realizados mediante o comportamento de Arrhenius para a condutividade do material.

4.4.7.3 – Medidas de Tensão-Corrente

As medidas de tensão-corrente foram realizadas à temperatura e atmosfera ambientes, utilizando uma fonte de tensão-corrente Keithley 237 (High Voltage Source Measure Unit), aplicando sucessivos pulsos com a aumento da tensão de 0 a 1100 V; utilizou-se escala linear, com incremento de tensão de 30 V a cada pulso. A duração de cada pulso foi de 1 segundo. As faces das amostras foram metalizadas com ouro, com o intuito de formar os contatos elétricos. O porta-amostra consistiu em dois pinos de cobre entre os quais a amostra foi presa, por intermédio de um sistema de molas.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo apresentamos os resultados relativos à caracterização física dos pós e compactos sinterizados, e às caracterizações microestrutural e elétrica das cerâmicas. A preparação das soluções estoque dos citratos metálicos já foi descrita no capítulo anterior.

5.1 – POLIMERIZAÇÃO E CALCINAÇÃO DAS SOLUÇÕES ESTOQUE

As condições para realização da gravimetria, 800°C por 4 horas, foram estabelecidas com base nos resultados obtidos por Mazali (1997) onde se verificou que na região de 600°C a 900°C não ocorre nenhuma reação ou mudança de fase, sendo os óxidos resultantes da gravimetria estáveis nessa faixa de temperatura. A temperatura e tempo escolhidos são suficientes para que não haja resíduos de material orgânico. Difratogramas de raios X dos pós obtidos das padronizações a 800°C por 4 horas das soluções estoque de manganês, nióbio e cromo, ilustrados nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, permitiram identificar a formação de uma única fase para cada cátion, que são Mn_2O_3 , Nb_2O_5 e Cr_2O_3 respectivamente.

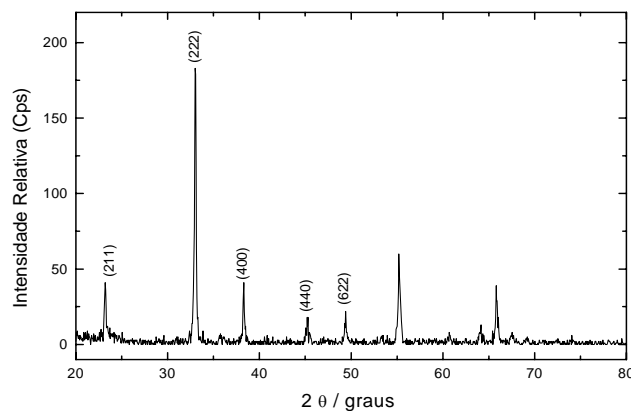


Figura 5.1 - Difratograma do produto da calcinação a 800°C por 4 horas da solução de manganês, identificando a fase única Mn_2O_3 .

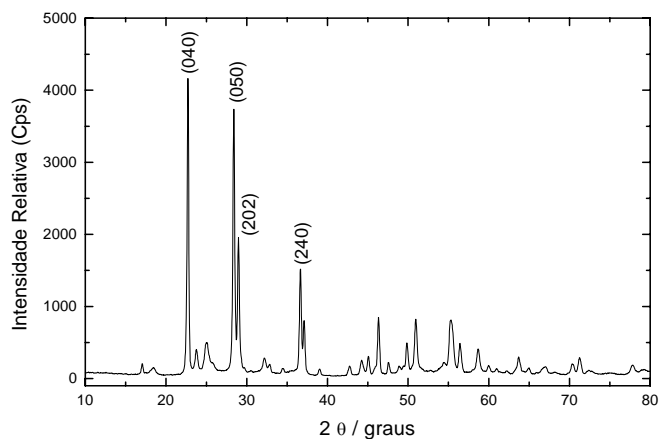


Figura 5.2 - Difratoograma do produto da calcinação a 800°C por 4 horas da solução de nióbio, identificando a fase única Nb₂O₅.

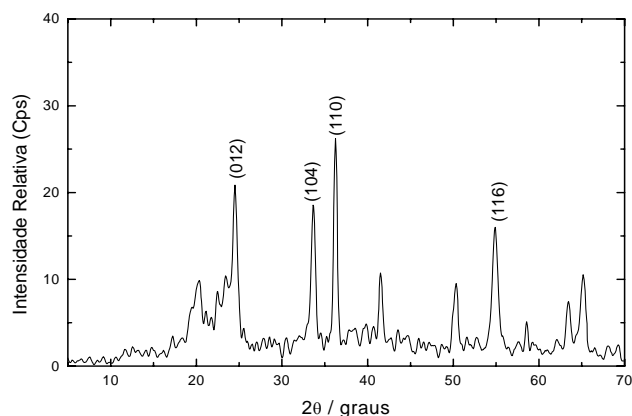


Figura 5.3 - Difratoograma do produto da calcinação a 800°C por 4 horas da solução de cromo, identificando a fase única Cr₂O₃.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos na padronização das soluções estoque. Optou-se por preparar a solução estoque de cada cátion por assim permitir pequenas dopagens ($\geq 0,01\%$ mol).

Tabela 5.1 – Resultado das padronizações das soluções estoque de estanho, manganês, nióbio e cromo, realizadas por gravimetria a 800°C por 4 horas.

Solução Estoque	Concentração (g metal/100g de solução)	Fase
Estanho	5,0038±0,0168	SnO ₂
Manganês	0,9844±5,3826.10 ⁻⁴	Mn ₂ O ₃
Nióbio	2,3756±0,0184	Nb ₂ O ₅
Cromo	0,3033±1,2940.10 ⁻⁴	Cr ₂ O ₃

As condições de polimerização foram adotadas com base em estudos de decomposição térmica de soluções estoque de PZT realizado por Zagute et al. (1991), onde se observava que a maior perda de massa ocorre na faixa de 300°C a 400°C, indicando que a taxa de aquecimento deve ser baixa para evitar grande liberação de calor no material (a reação de decomposição do polímero é redutora e exotérmica), provocando aumento no tamanho de partícula e formação de aglomerados fortes.

As condições de calcinação do pó após polimerização tiveram como base estudo realizado por Gouvêa (1995) para o SnO₂ dopado com manganês, em que se verificou que o produto obtido após tratamento térmico a 500°C por 15 horas não apresenta resíduo orgânico. Entretanto, com o objetivo de estudar o efeito da temperatura de calcinação na condutividade das cerâmicas à base de SnO₂, uma parte do pó também foi calcinada a 700°C por 3 horas.

5.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

A Tabela 5.2 apresenta os pós preparados, em termos de porcentagem molar atômica, pelo método Pechini e por mistura de óxidos, respectivamente. Com base em estudos realizados por Mazali (1997), escolheu-se 1% mol de Mn, pois essa concentração apresentou uma boa densificação, a qual foi também utilizada no meu trabalho de iniciação científica. Nesse trabalho, foi estudada a influência da concentração de nióbio em cerâmicas de Sn-Mn e, assim, escolheu-se 0,03% mol, pois queria-se uma condutividade tal que não diminuísse muito quando da introdução do Cr, de modo a ser medida no ohmímetro.

Tabela 5.2 - Composição em termos de porcentagem molar atômica dos sistemas à base de SnO₂ preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos e nomenclatura adotada para cada sistema (Pch indica método Pechini e Mox, mistura de óxidos).

Composição do Sistema				Nomenclatura Adotada	
%Sn	%Mn	%Nb	%Cr		
98,7	1,00	0,03	-	SnMnNbPch	SnMnNbMox
98,69	1,00	0,03	0,01	SnMnNbCr0,01Pch	-
98,65	1,00	0,03	0,05	SnMnNbCr0,05Pch	-
98,6	1,00	0,03	0,10	SnMnNbCr0,1Pch	SnMnNbCr0,1Mox
98,4	1,00	0,03	0,30	SnMnNbCr0,3Pch	-
98,2	1,00	0,03	0,50	SnMnNbCr0,5Pch	SnMnNbCr0,5Mox
98,0	1,00	0,03	0,70	SnMnNbCr0,7Pch	SnMnNbCr0,7Mox
97,7	1,00	0,03	1,00	SnMnNbCr1,0Pch	-

5.2.1 – Difração de Raios X

As Figuras 5.4 e 5.5 ilustram os difratogramas de raios X dos pós obtidos pelos métodos Pechini e mistura de óxidos, respectivamente, os quais mostram que os pós apresentam a fase cassiterita (característica do SnO_2) e que a adição de diferentes concentrações de Mn, Nb e Cr não influenciou na formação de fases.

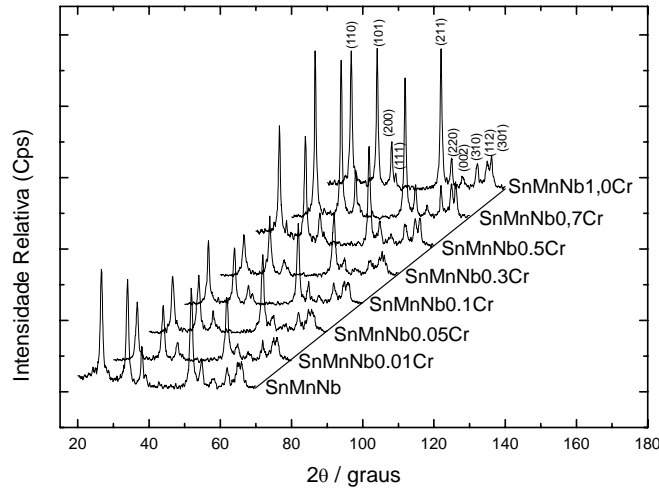


Figura 5.4 – Difratogramas de raios X dos pós preparados pelo método Pechini, calcinados a 500°C por 15 horas.

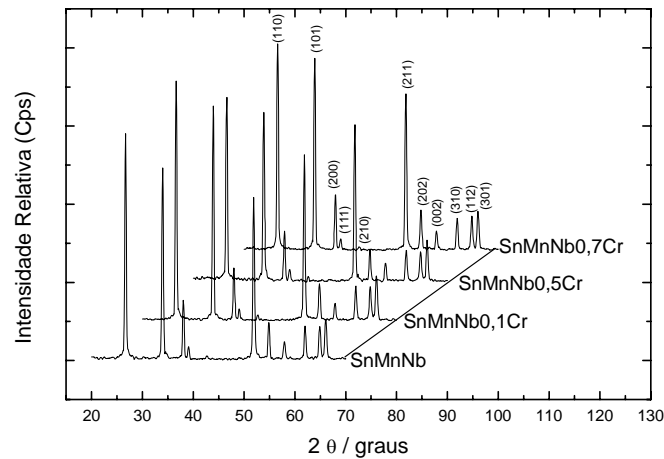


Figura 5.5 – Difratogramas de raios X dos pós preparados pelo método de mistura de óxidos.

Esses resultados nos permitem propor duas hipóteses: numa primeira situação, para os pós preparados pelo método Pechini os cátions dopantes estão introduzidos e distribuídos homogeneamente, em solução sólida, na matriz de SnO_2 . O método Pechini facilita a formação de solução sólida dos cátions dopantes na matriz, pois os pós se originam da queima de um polímero orgânico onde os cátions estão homogeneamente distribuídos, não ocorrendo

decomposição preferencial durante o processo de calcinação. Numa segunda situação, os dopantes estariam segregados na superfície das partículas de forma homogênea e diluída, não sendo detectada por DRX. Pós de SnO_2 preparados pelo método Pechini e dopados com até 15% mol de manganês apresentaram apenas a fase cassiterita, estando o manganês segregado na superfície do SnO_2 (GOUVÊA, 1995, 1996b).

Observa-se também que os picos obtidos nos difratogramas dos sistemas obtidos por mistura de óxidos mostraram-se bem mais estreitos do que os picos obtidos para os sistemas preparados pelo método Pechini. Isto indica que os sistemas obtidos por mistura de óxidos apresentaram cristallitos maiores do que os sistemas obtidos pelo método Pechini, o que está relacionado com o maior tamanho médio de partícula dos pós utilizados no método de mistura de óxidos (LACERDA JR, 2000).

5.2.2 – Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

Os espectros dos pós preparados pelo método Pechini na região do infravermelho estão ilustrados na Figura 5.6. Verifica-se o mesmo comportamento para todos os espectros, sendo as bandas em 620 cm^{-1} características do SnO_2 (MAZALI, 1997) (ligação metal-oxigênio) e bandas em 1640 e 3420 cm^{-1} indicando a presença de água, adsorvida na superfície do SnO_2 . Portanto, as condições de calcinação mostraram-se adequadas para a obtenção de pós livres de matéria orgânica.

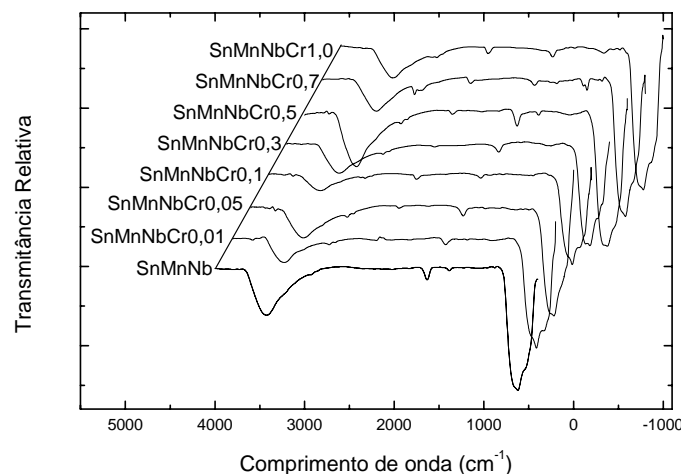


Figura 5.6 – Espectros vibracionais no infravermelho de pós de SnO_2 preparados pelo método Pechini, calcinados a 500°C por 15 horas.

5.2.3 – Área Superficial

Os valores de densidade teórica dos pós (equação 4.6 e 4.7), de área superficial (S_{BET}) e de diâmetro médio de partículas (D_{BET}) obtido a partir dos valores de área superficial dos sistemas preparados por mistura de óxidos e pelo método Pechini, antes e após a moagem, estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Características dos pós obtidos pelos métodos Pechini e mistura de óxidos, antes e após a moagem, quanto à área superficial e tamanho médio de partículas.

Sistema	T_{calc} (°C)	Método Pechini				Mistura de Óxidos	
		$S_{BET}(m^2/g)$		$D_{BET}(\mu m)$		$S_{BET}(m^2/g)$	$D_{BET}(\mu m)$
		SM*	M8h*	SM	M8h	M8h**	M8h
SnMnNb	500	36,6	44,1	0,024	0,020	8,50	0,102
SnMnNbCr0,01	500	33,2	40,9	0,026	0,021	-	-
	700	-	23,1	-	0,038	-	-
SnMnNbCr0,05	500	-	46,1	-	0,019	-	-
SnMnNbCr0,1	500	37,7	42,9	0,023	0,020	12,1	0,072
	700	-	20,9	-	0,042	-	-
SnMnNbCr0,3	500	47,2	54,7	0,018	0,016	-	-
SnMnNbCr0,5	500	36,1	38,6	0,024	0,023	9,92	0,088
SnMnNbCr0,7	500	22,0	28,6	0,040	0,030	9,38	0,093
SnMnNbCr1,0	500	28,9	25,8	0,030	0,034	-	-

*SM = sem moagem

**M8h = moagem por 8 horas em moinho de bolas

Analisando os dados da Tabela 5.3 nota-se que, após a moagem, a área superficial dos pós preparados pelo método Pechini é maior do que a dos pós preparados por mistura de óxidos, ou seja, o tamanho de partícula dos pós Mox é maior do que o dos pós Pch. Nota-se, também, que para os pós Pch a moagem diminui um pouco o tamanho de partícula. Para concentrações de Cr de 0 a 0,5% mol, nos pós Pch, não há uma variação significativa no tamanho de partícula, mas para as concentrações de 0,7 e 1,0% mol há um aumento significativo nesse parâmetro. Já, para os pós Mox, como não houve calcinação dos pós, a pequena variação de tamanho de partícula não pode ser atribuída a variação na concentração de Cr. A temperatura de calcinação modifica o tamanho de partícula, de modo que uma temperatura maior aumenta esse tamanho, o que se explica pela tendência de formação de pescoço.

5.2.4 – Caracterização da Microestrutura

As micrografias dos pós preparados pelo método Pechini, com 0,01 e 0,1% mol de Cr, calcinados a 500°C e a 700°C, estão ilustrados nas Figuras 5.7 e 5.8.

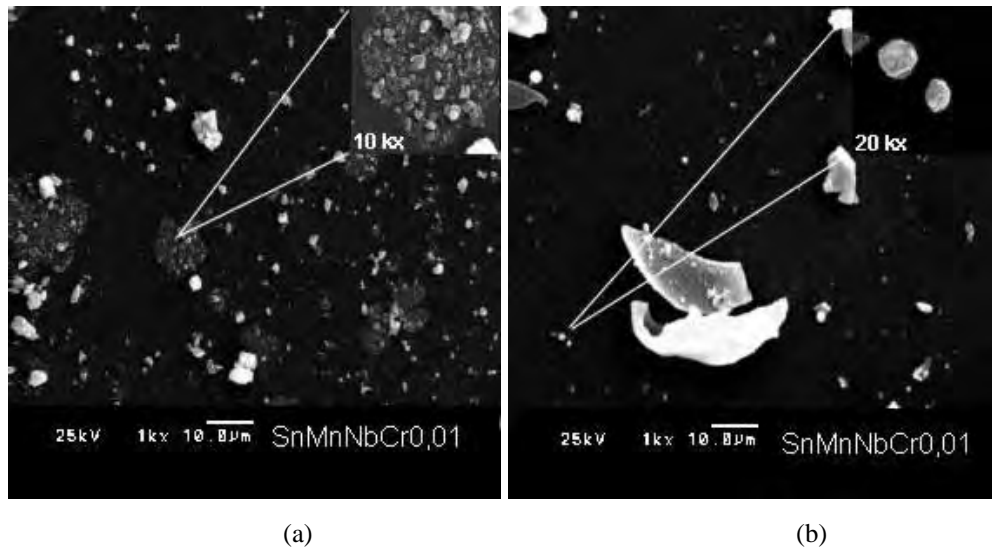


Figura 5.7 – Micrografias do pó preparado pelo método Pechini dopado com 0,01% mol de Cr, calcinado a: (a) 500°C e (b) 700°C.

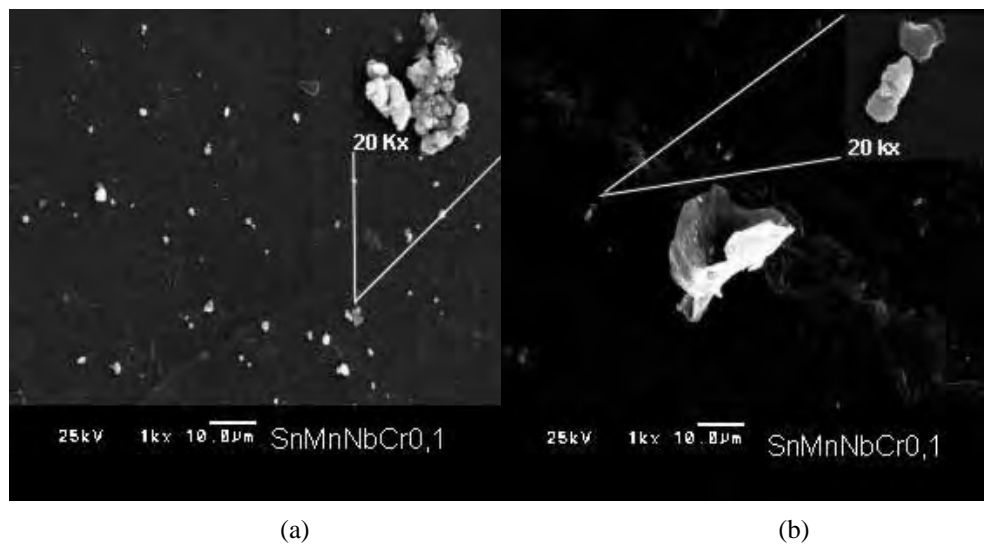


Figura 5.8 – Micrografias do pó preparado pelo método Pechini dopado com 0,1% mol de Cr, calcinado a: (a) 500°C e (b) 700°C.

Para a temperatura de calcinação de 500°C verificou-se a presença de aglomerados na forma de placas, de aproximadamente 20 µm, como observado nas Figuras 5.7a e 5.8a. Esse tipo de aglomerado não foi observado nos pós calcinados a 700°C. Também a distribuição de tamanho de partículas dos pós calcinados a 500°C é mais heterogênea em relação à

temperatura de 700°C para ambos os sistemas estudados (Figuras 5.7 e 5.8). O pó calcinado a 700°C apresentou uma maior quantidade de aglomerados em relação ao calcinado a 500°C.

5.3 – COMPORTAMENTO DE SINTERIZAÇÃO – DILATOMETRIA

O efeito do método de preparação, da temperatura de calcinação e da concentração de Cr na sinterização do pó dopado foi estudado por dilatometria e os resultados estão ilustrados nas Figuras 5.9 a 5.11.

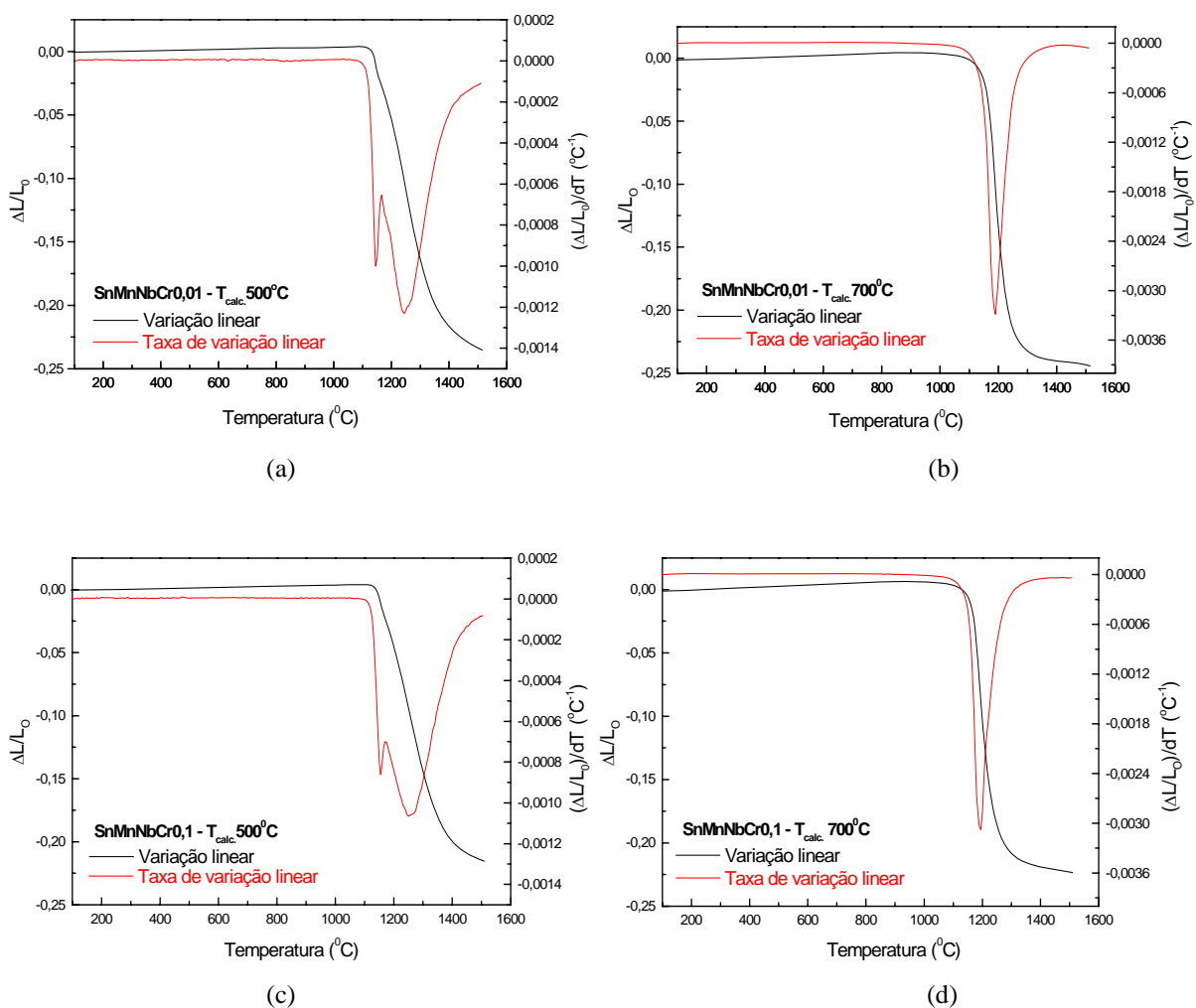


Figura 5.9- Dilatogramas dos sistemas preparados pelo método Pechini: SnMnNbCr0,01, (a) calcinado a 500°C, (b) calcinado a 700°C e SnMnNbCr0,1 (c) calcinados a 500°C e (d) calcinado a 700°C.

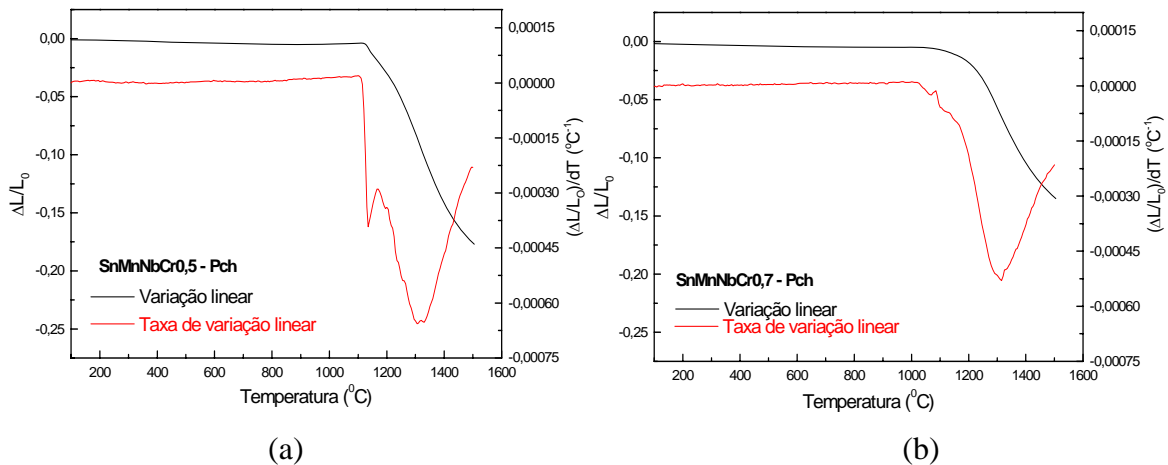


Figura 5.10- Dilatogramas dos sistemas: (a) SnMnNbCr0,5 e (b) SnMnNbCr0,7, calcinados a 500°C e preparados pelo método Pechini.

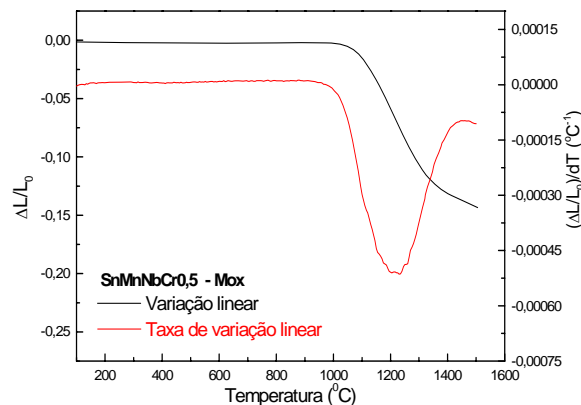


Figura 5.11- Dilatograma do sistema SnMnNbCr0,5, preparado por mistura de óxidos

Para os sistemas contendo 0,01, 0,1 e 0,5% mol de Cr, calcinados a 500°C [Figuras 5.9 (a) e (c), 5.10 (a)] verificou-se a presença de dois picos: para 0,01%mol de Cr, 1148°C e 1248°C, para 0,1%mol de Cr, 1153°C e 1258°C e para 0,5%mol de Cr, 1135°C e 1310°C. Já para os sistemas com 0,01 e 0,1%mol de Cr, calcinados a 700°C [Figuras 5.9 (b) e (c)] observou-se um pico único, em 1190°C para 0,01%mol de Cr e 1193°C para 0,1%mol de Cr. A presença do pico de temperatura mais baixa pode estar relacionada a um rearranjo estrutural das partículas dentro do compacto, dificultado pela existência das partículas de 20 μm observadas nas Figuras 5.7a e 5.8a, e com provável eliminação de poros; esse rearranjo deve-se principalmente à heterogeneidade dos tamanhos de partículas e ao fato das partículas não terem ainda formado pescoços a 500°C. Os picos de retração a baixas temperaturas podem ser também atribuídos à eliminação de poros intraglomerados de pequeno tamanho (OLIVEIRA, 2002). Segundo Las et al. (1999), quando o pó é calcinado a 700°C estamos justamente no valor crítico de concentração de manganês segregado na superfície das

partículas (aproximadamente 5 mol/m^2), no qual começa a densificação, com o início da formação de pescoços. Desta forma, o pó calcinado a 700°C apresenta seus picos de máxima densificação em temperaturas menores do que o pó calcinado a 500°C , porque a formação dos pescoços a 700°C facilita o início da densificação.

Nota-se (Figura 5.11) que para o sistema preparado por mistura de óxidos a temperatura de máxima taxa de retração linear é menor do que a correspondente (segundo pico) no sistema preparado pelo método Pechini (Figura 5.10a). No entanto, Mazali (1997) observou no sistema binário Sn-1%mol Mn que essa temperatura era a mesma para os dois sistemas, Mox e Pch. Sugerimos, no nosso caso, que o Cr estaria distribuído uniformemente na rede do SnO_2 preparado por Pch e teria maior dificuldade para difundir até a superfície da partícula do que no caso do sistema Mox. Na mistura de óxidos o Cr estaria ainda na superfície da partícula de SnO_2 , facilitando a densificação, o que resultaria na temperatura de máxima retração linear mais baixa do que no sistema Pch. O Cr poderia se difundir para o interior da partícula durante o aumento da temperatura de sinterização. Um mecanismo semelhante foi proposto por Mazali (1997) no caso do SnO_2 dopado com Cu.

Nota-se também, para 0,7%mol Cr (Figura 5.10b – Pch) e para 0,5%mol Cr (Figura 5.11 – Mox), que a retração linear é menor do que para as amostras com menos Cr. Isso se deve, provavelmente, à segregação do Cr na superfície da partícula, que impede a densificação completa, resultando numa microestrutura porosa, como será visto na tabela 5.4, no próximo item.

Esses resultados com 0,5%mol de Cr diferem do encontrado por Pianaro et al. (1995), que observou também uma deterioração na densificação das cerâmicas, mas a partir de 0,05% de Cr. As diferenças nessas concentrações se devem, provavelmente, aos diferentes dopantes utilizados no trabalho de Pianaro et al. (1995) e o nosso. No entanto, o comportamento geral é o mesmo, ou seja, com concentração elevada de Cr a microestrutura se deteriora.

As curvas isothermas do sistema com maior quantidade de Cr e calcinado nas duas temperaturas estão ilustradas na Figura 5.12. Nota-se uma pequena diferença quanto ao tempo para o término do processo de densificação, que é maior para o sistema que foi calcinado apenas em 500°C . Isso pode indicar a necessidade de um tempo maior para essas partículas, que são menores, iniciarem a formação de pescoço e posterior coalescência, em comparação ao sistema calcinado a 700°C .

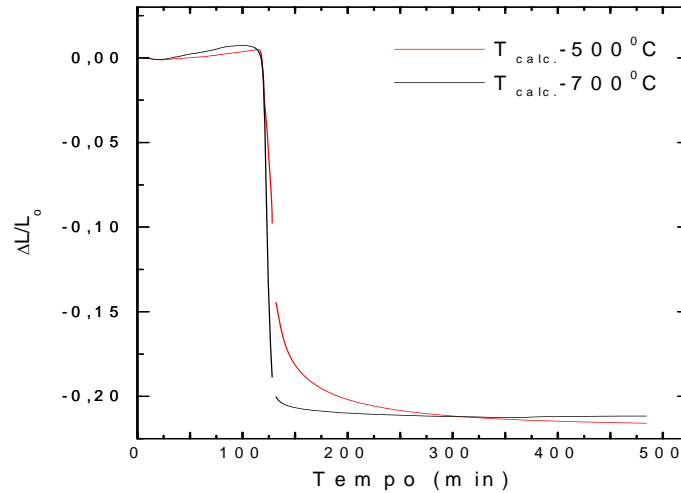


Figura 5.12 – Isoterma do sistema SnMnNbCr0,1 calcinado a 500°C e 700°C.

5.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTOS SINTERIZADOS

5.4.1 – Densidade Relativa

Os compactos sinterizados foram inicialmente caracterizados quanto à densidade final pelo método de Arquimedes e os valores estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Densidade relativa (d_R) e porosidade (P) dos compactos a verde e sinterizados a 1300°C por 3 horas dos sistemas preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos .

Sistema	T_{calc} (°C)	Método Pechini			Mistura de Óxidos		
		A verde d_R (%)*	Sinterizado d_R (%)	P(%)**	A verde d_R (%)	Sinterizado d_R (%)	P(%)
SnMnNb	500	50,6	91,8	8,2	53,5	98,6	1,4
SnMnNbCr0,01	500	49,3	98,4	1,6	-	-	-
	700	44,2	86,0	14,0	-	-	-
SnMnNbCr0,05	500	46,6	98,7	1,3	-	-	-
SnMnNbCr0,1	500	49,5	98,3	1,7	54,1	99,4	0,6
	700	46,1	96,7	3,3	-	-	-
SnMnNbCr0,3	500	47,0	92,8	7,2	-	-	-
SnMnNbCr0,5	500	50,6	94,6	5,4	54,0	87,2	12,8
SnMnNbCr0,7	500	51,9	88,5	11,5	53,7	81,0	19,0
SnMnNbCr1,0	500	52,5	78,0	22,0	-	-	-

* A densidade relativa foi calculada considerando a densidade teórica calculada a partir da equação 4.4

** $P = 100 - d_R$

A densidade em função da concentração de Cr mostra que existe uma faixa de concentração, entre 0,01 e 0,1, em que a densidade é maior nas cerâmicas preparadas pelo método Pechini. Para compactos preparados por mistura de óxidos também nota-se uma densidade maior para a concentração de 0,1%. Para concentrações maiores de Cr a densidade diminui. Isso concorda com resultados apresentados por Pianaro et al. (1999) para o sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ preparado por mistura de óxidos e, segundo eles, esse decréscimo na densidade final pode estar associado a um decréscimo na formação de vacâncias de oxigênio no contorno de grão devido à reação de íons Co com o Cr_2O_3 , formando CoCr_2O_4 . Por analogia, estas fases segregadas podem ser constituídas pelos estannatos: $\text{Cr}_2(\text{SnO}_3)$ e $\text{Mn}(\text{SnO}_3)_3$.

Com relação à densidade a verde nota-se que os pós preparados por mistura de óxidos apresentam-se mais densos em relação aos pós preparados pelo método Pechini, possivelmente devido ao fato dos pós preparados pelo método Pechini apresentarem pequenos tamanhos de partículas dificultando assim a prensagem da amostras a verde.

5.4.2 – Caracterização da Microestrutura

As micrografias dos sistemas sinterizados a 1300°C por 3 horas preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos estão apresentadas nas Figuras 5.13 e 5.15, seus respectivos histogramas nas Figuras 5.16 e 5.17. A análise das curvas nos histogramas mostra o tamanho médio de grão ($T_{\text{grão}}$) dos sistemas, que estão apresentados na Tabela 5.5.

Os sistemas apresentaram uma microestrutura mais densa para as cerâmicas dopadas com 0,05 e 0,1% mol de Cr, para o método Pch, e com 0,0 e 0,1% mol de Cr para Mox, o que está de acordo com os dados de densidade relativa. Observa-se que a distribuição de tamanho de grão não é exatamente homogênea. Observa-se também, que, o tamanho de grão diminui para concentrações superiores a 0,05% mol de Cr. Isso concorda com resultados apresentados por Pianaro et al. (1999) para cerâmicas preparadas por mistura de óxidos, que sugere que esta diminuição no tamanho de grão pode estar associada a precipitações de fases secundárias no contorno de grão. Apesar dos pós Pch serem bem mais finos do que os pós Mox, a sinterização conseguiu formar uma microestrutura no sistema Pch com tamanho de grão maior do que no sistema Mox, talvez porque, sendo mais fino, o pó Pch é mais reativo e forma um maior número de pescoços e de contornos de grãos, resultando num maior crescimento de grão. Esse comportamento também pode ser atribuído a diferentes distribuições dos dopantes para ambos os métodos de preparação.

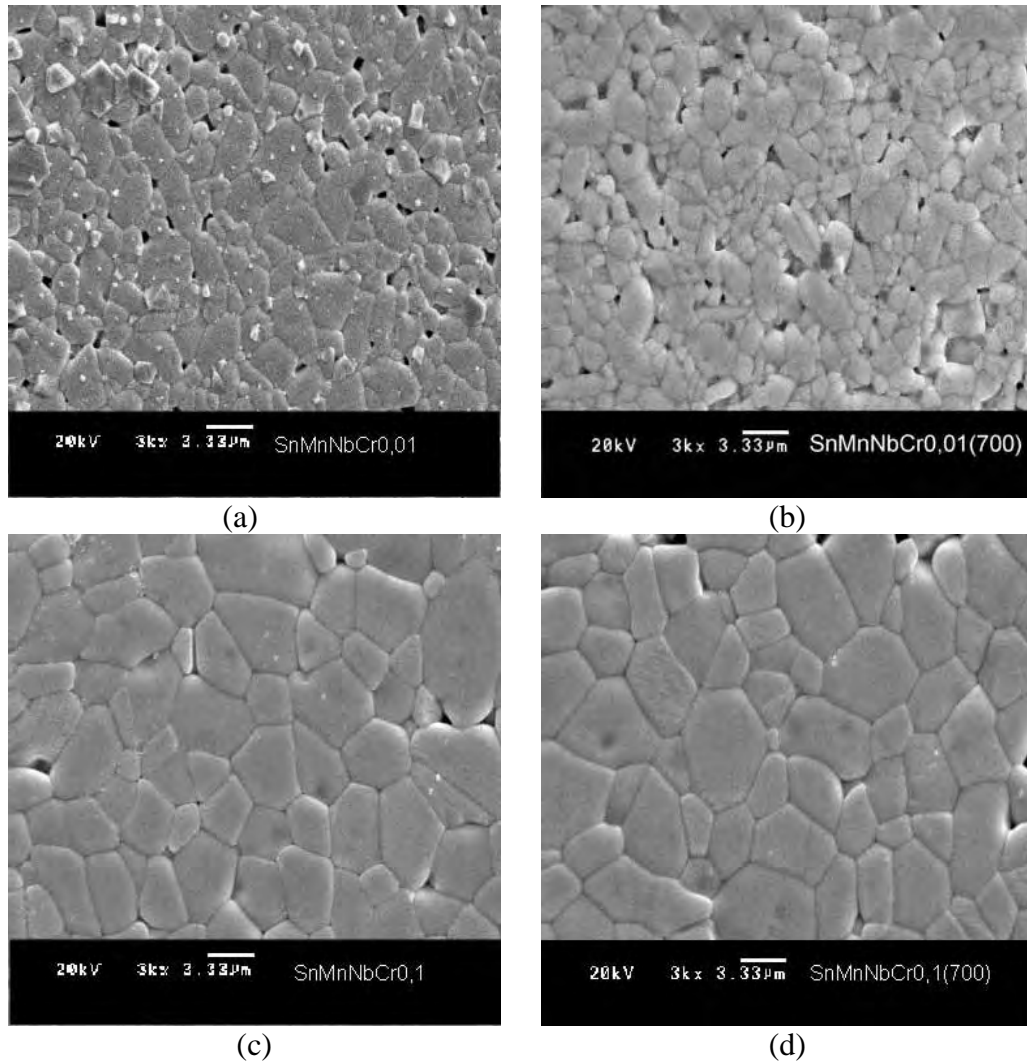


Figura 5.13 – Micrografias dos compactos sinterizados, a 1300°C por 3 horas, dos sistemas preparados pelo método Pechini com: (a) 0,01% mol de Cr calcinado a 500°C ; (b) 0,01% mol de Cr calcinado a 700°C ; (c) 0,1% mol de Cr calcinado a 500°C e (d) 0,1% mol de Cr calcinado a 700°C .

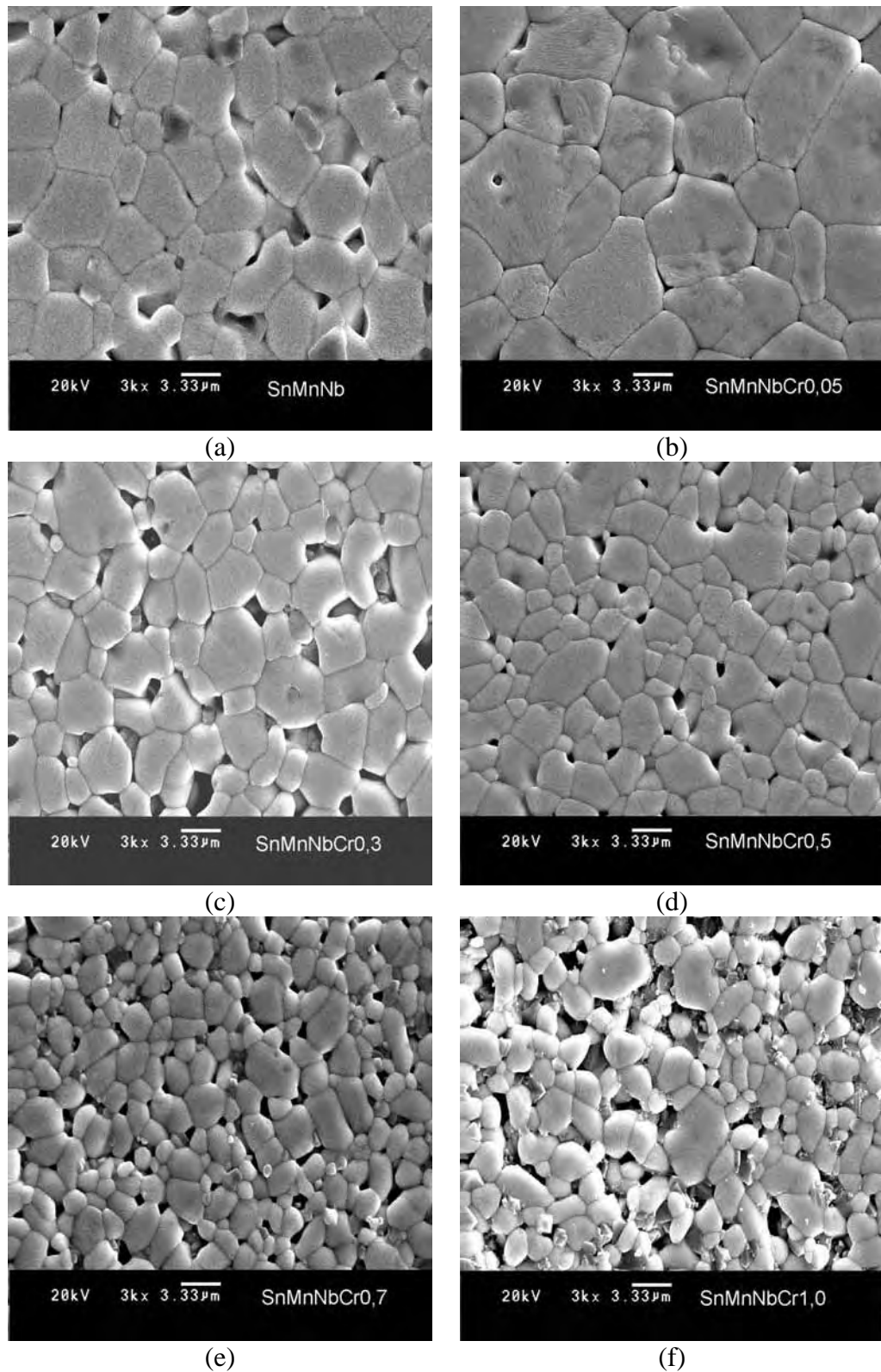


Figura 5.14 – Micrografias dos compactos sinterizados, a 1300°C por 3 horas, dos sistemas preparados pelo método Pechini com: (a) 0,0% mol de Cr; (b) 0,05% mol de Cr; (c) 0,3% mol de Cr; (d) 0,5% mol de Cr; (e) 0,7% mol de Cr e (f) 1,0% mol de Cr.

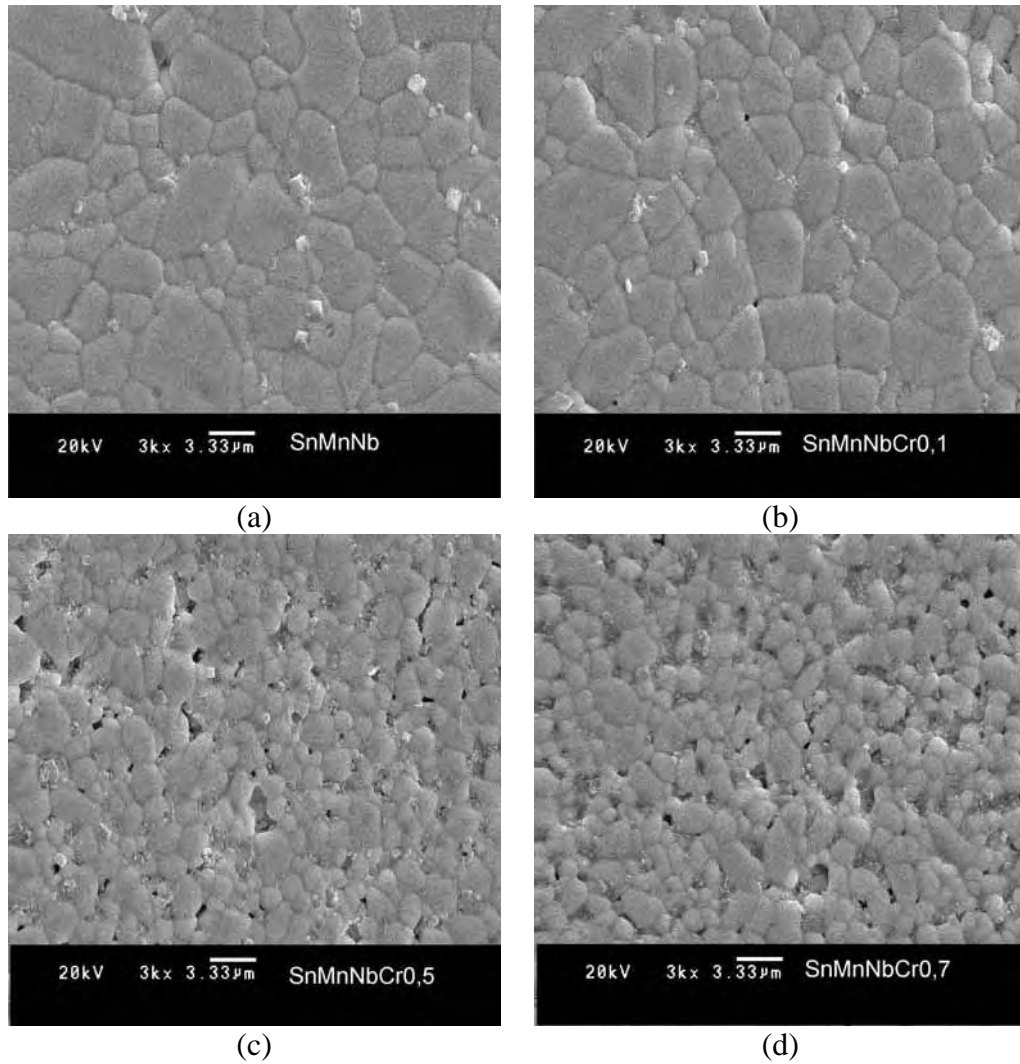


Figura 5.15 – Micrografias dos compactos sinterizados, a 1300°C por 3 horas, dos sistemas preparados por mistura de óxidos com: (a) 0,0% mol de Cr; (b) 0,1% mol de Cr; (c) 0,5% mol de Cr e (d) 0,7% mol de Cr.

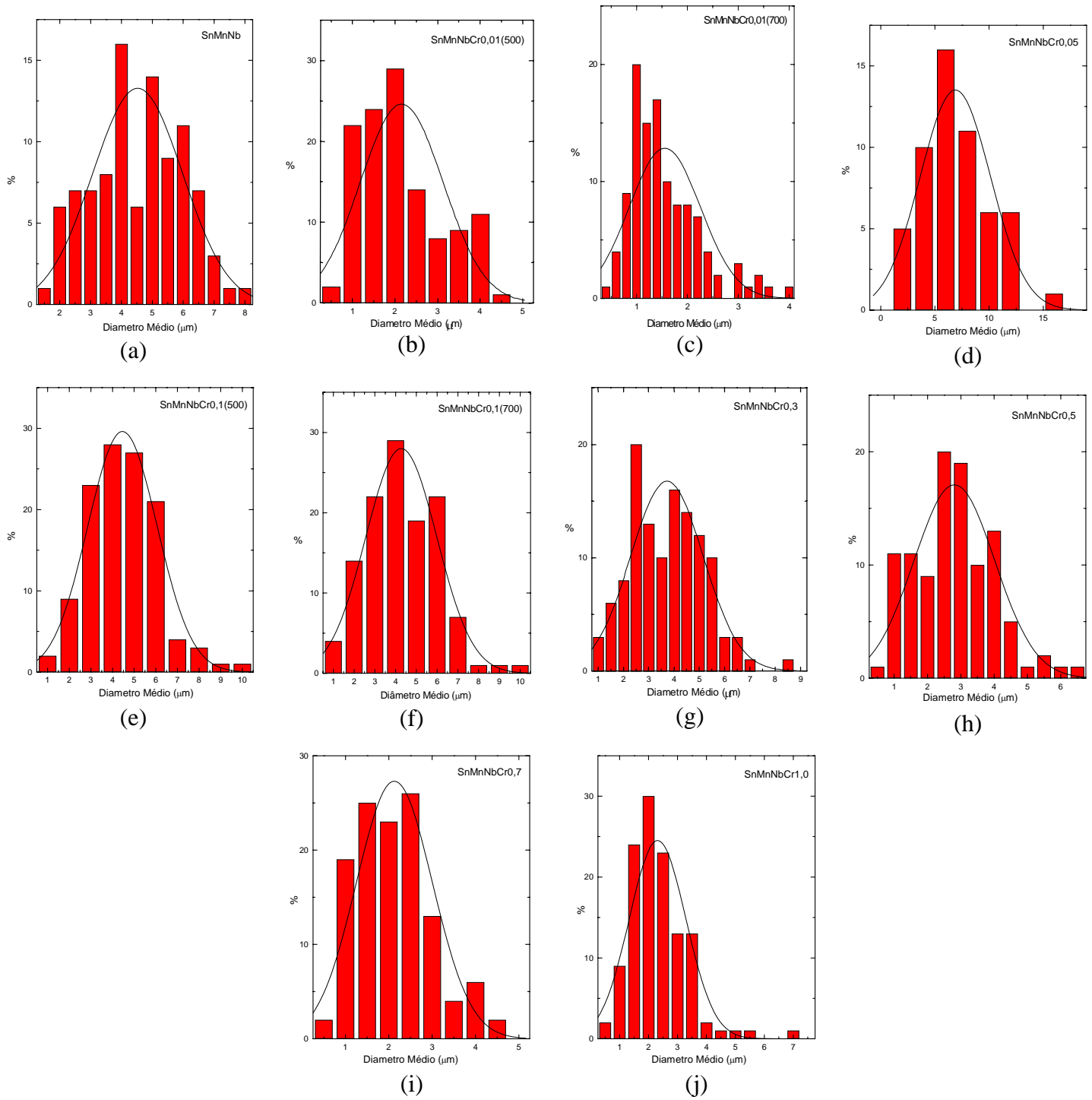


Figura 5.16 – Histogramas dos sistemas preparados pelo método Pechini com: (a) 0,0% mol de Cr; (b) 0,01% mol de Cr; (c) 0,05% mol de Cr; (d) 0,1% mol de Cr; (e) 0,3% mol de Cr; (f) 0,5% mol de Cr; (g) 0,7% mol de Cr e (h) 1,0% mol de Cr.

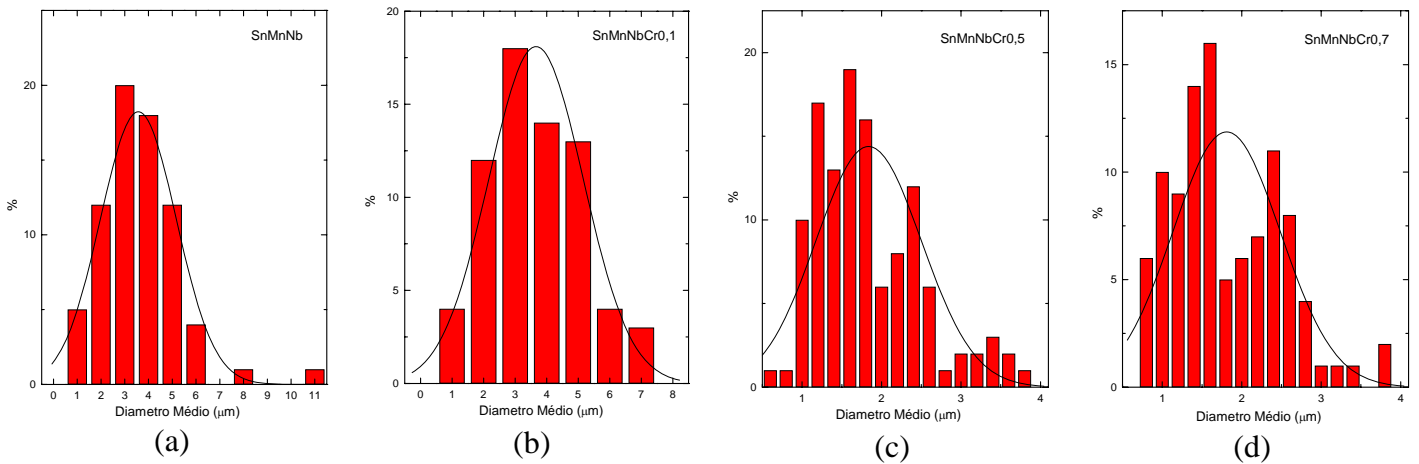


Figura 5.17 – Histogramas dos sistemas preparados por mistura de óxidos com: (a) 0,0% mol de Cr; (b) 0,1% mol de Cr; (c) 0,5% mol de Cr e (d) 0,7% mol de Cr.

Tabela 5.5 – Tamanho médio de grão ($T_{grão}$) dos sistemas sinterizados a 1300°C por 3 horas, preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos.

Sistema	T_{calc} (°C)	$T_{grão} \pm$ desvio padrão(μ m)	
		Método Pechini	Mistura de Óxidos
SnMnNb	500	4,52 \pm 1,46	3,75 \pm 1,60
SnMnNbCr0,01	500	2,16 \pm 0,97	-
	700	1,56 \pm 0,70	-
SnMnNbCr0,05	500	6,89 \pm 3,25	-
SnMnNbCr0,1	500	4,46 \pm 1,60	3,66 \pm 1,50
	700	4,27 \pm 1,71	-
SnMnNbCr0,3	500	3,72 \pm 1,43	-
SnMnNbCr0,5	500	2,81 \pm 1,21	1,83 \pm 0,67
SnMnNbCr0,7	500	2,13 \pm 0,88	1,81 \pm 0,68
SnMnNbCr1,0	500	2,31 \pm 0,98	-

Bueno et al. (1996a), analisando varistores à base de TiO_2 , que também apresentam estrutura rutilo, sugeriu que o cromo pode segregar na região de contorno de grão quando sua concentração é maior que 0,05% mol, diminuindo assim a presença de MnO_2 e conseqüentemente aumentando a porosidade do sistema.

As micrografias eletrônicas por varredura indicaram a presença de segregados de MnO_2 na superfície do material após ataque térmico realizado nas amostras, que segundo Gouvêa (1995) resulta da migração do manganês ao longo dos contornos de grão. A

eliminação destes segregados foi feita por processo de lixiviação com HCl, devido ao fato do $\text{HCl}_{\text{conc.}}$ ser seletivo na reação (VOGEL, 1981) quando se trata do sistema $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$, pois a frio o ácido clorídrico reage apenas com o óxido de manganês. O processo de eliminação do MnO_2 consistiu em submergir os compactos sinterizados em HCl a frio por 20 minutos. Pode-se então perceber visualmente a coloração marrom translúcido na solução ácida devido à formação de MnO_2 que dispersou no excesso de HCl.

5.4.3 – Caracterização Elétrica

5.4.3.1 – Condutividade Elétrica

Como descrito no item 2, o nióbio é largamente utilizado para promover a condutividade elétrica do SnO_2 . Entretanto, a adição de cromo ao SnO_2 só foi estudada quanto à sua influência nas características varistoras, com medidas de tensão-corrente, constatando um aumento do α de 8 para 41. Considerando essa grande influência do cromo nas propriedades elétricas de cerâmicas à base de SnO_2 , o efeito da concentração deste íon na condutividade elétrica do SnO_2 foi estudado com os sistemas apresentados na Tabela 5.2.

Como a natureza da atmosfera e a porosidade das cerâmicas de SnO_2 influem na condutividade elétrica, todas as medidas foram realizadas sob atmosfera de ar estático, permanecendo por um longo período (15 h) a 900°C , acreditando-se assim que o sistema tenha entrado em equilíbrio no que se refere à interação com a atmosfera. Desta maneira, procuramos minimizar as variáveis que afetam a condutividade, evidenciando o efeito do cromo.

Segundo estudo feito por Mazali (1997) as medidas podem ser realizadas durante o resfriamento contínuo do forno, pois verificou-se reprodutibilidade entre medidas realizadas nessas condições e medidas feitas estabilizando a temperatura por 30 minutos.

O comportamento da condutividade em função da temperatura dos sistemas preparados pelos métodos Pechini e mistura de óxidos estão ilustrados nas Figuras 5.18 e 5.19, respectivamente e a energia de ativação da condução esta apresentada na Tabela 5.6.

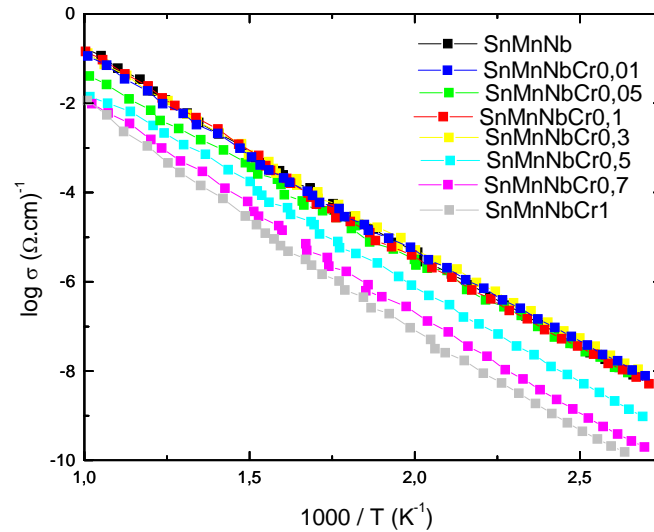


Figura 5.18 – Condutividade elétrica em função da temperatura do sistema SnMnNbCr_x, sendo $0 \leq x \leq 1,0$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método Pechini.

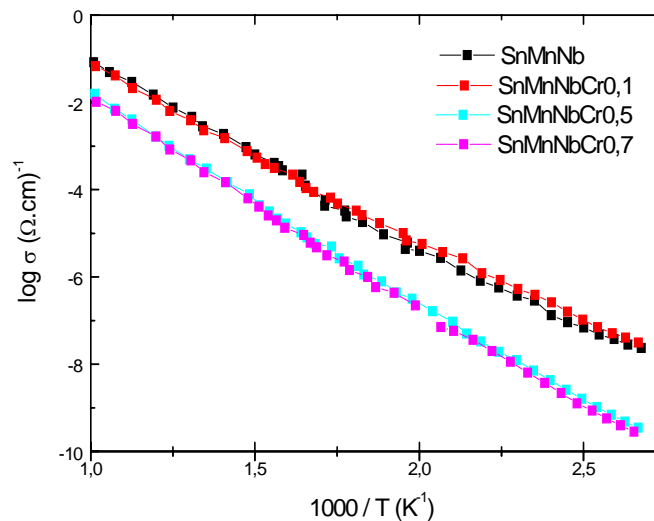


Figura 5.19 – Condutividade elétrica em função da temperatura do sistema SnMnNbCr_x, sendo $0 \leq x \leq 0,7$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método de mistura de óxidos.

Observa-se que a condutividade diminui conforme diminui a temperatura, o que é esperado para esse óxido semicondutor. O comportamento da condutividade em função da concentração de Cr mostra que para concentrações iguais e superiores a 0,5% mol há uma diminuição da condutividade, possivelmente devido a elevada porosidade provocada pela segregação de Cr no contorno de grão. Considerando o contorno de grão mais resistivo do que o grão, sabe-se que quanto maior o tamanho de grão, maior a condutividade da amostra. Fazendo uma correção da condutividade para tamanho de grão, obtêm-se as curvas das Figuras 5.20 e 5.21. Observa-se que, para temperaturas abaixo de 250°C, há um aumento da

condutividade conforme se aumenta a concentração de Cr até 0,3% mol, para o método Pechini e até 0,1% mol para mistura de óxidos, e que para concentrações superiores a essas há uma diminuição da condutividade. Pode-se pensar, a priori, que até 0,3% mol de Cr (Pch) e até 0,1% mol de Cr (Mox), esse cátion entra em solução sólida, mas não se saberia porque a condutividade deveria aumentar. Já a diminuição da condutividade para concentrações superiores a essas poderia ser explicada, dizendo que poderia haver um início de segregação de Cr no contorno de grão.

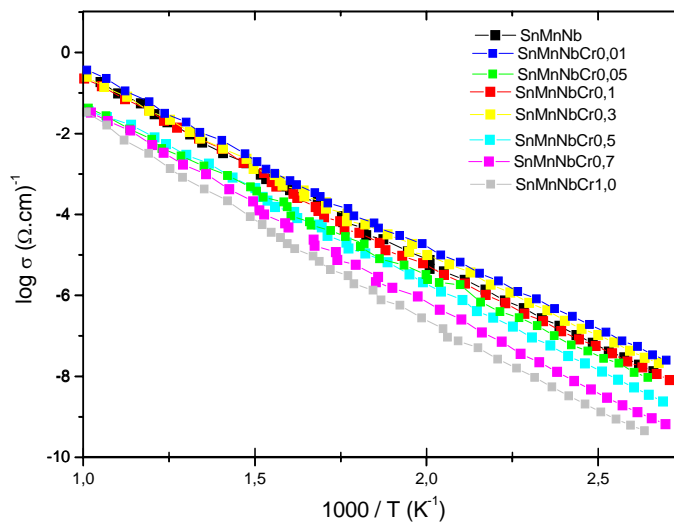


Figura 5.20 – Condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da temperatura dos sistemas SnMnNbCr_x, sendo 0 ≤ x ≤ 1,0 % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método Pechini.

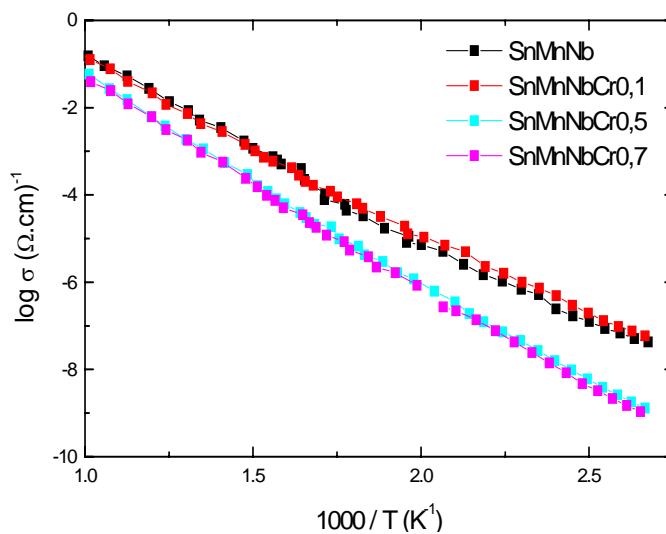


Figura 5.21 – Condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da temperatura dos sistemas SnMnNbCr_x, sendo 0 ≤ x ≤ 1,0 % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado por mistura de óxidos.

Nota-se também que as curvas com concentrações de Cr inferiores a 0,5% mol para ambos os métodos de preparação apresentam duas inclinações, enquanto que para concentrações superiores a estas existe um única inclinação. As duas energias de ativação poderiam ser associadas a defeitos extrínsecos, um relacionado ao Cr (E_a maior) e outro ao Nb, na forma Nb_{Sn}^{\bullet} (E_a menor) (ver tabela 5.6). Já, para amostras com $[Cr] \geq 0,5\%$ mol, nota-se um aumento da porosidade do material para ambos os métodos de preparação, diminuindo assim a condutividade. A única energia de ativação estaria relacionada ao defeito associado apenas ao Cr.

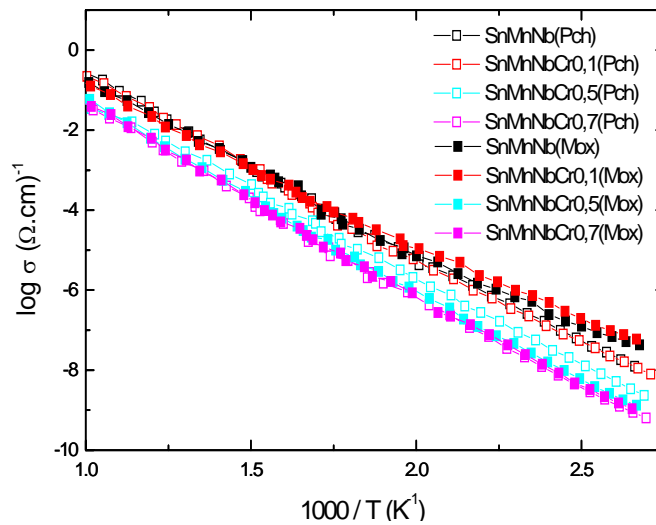


Figura 5.22 – Condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da temperatura do sistema SnMnNbCr_x, sendo $0 \leq x \leq 0,7$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método Pechini e por mistura de óxidos.

Na Figura 5.22 são comparadas as curvas de condutividade para os dois métodos de preparação. Observa-se que não há diferenças significativas entre eles, exceto em um caso. O pó Pechini é bem mais fino do que o pó preparado por mistura de óxidos (ver Tabela 5.2). No entanto, após a sinterização a 1300°C por 3 h de ambos os sistemas, o tamanho de grão resultou semelhante para os dois. Por isso, a normalização da condutividade para tamanho de grão não afetou a diferença de um método em relação ao outro, e as curvas ficaram praticamente sobrepostas. Ou seja, se não fosse feita a normalização, as curvas dos dois sistemas não seriam muito diferentes. Provavelmente, a presença do Cr evitou o crescimento mais rápido dos grãos nas cerâmicas preparadas por mistura de óxidos, pois, sabe-se (MAZALI, 1997) que sem o Cr essas cerâmicas têm tamanho de grão maior do que as preparadas por Pechini.

A condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da temperatura está representada na Figura 5.23 para as cerâmicas com 0,01 e 0,1% mol de Cr, calcinadas a 500°C e 700°C.

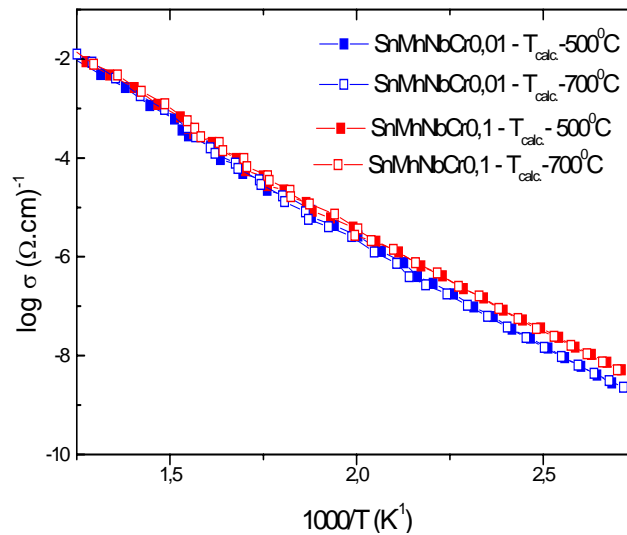


Figura 5.23 – Condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da temperatura dos sistemas SnMnNbCr_x, preparado pelo método Pechini, calcinados a 500°C e a 700°C e sinterizados a 1300°C por 3 h, sendo x = 0,01 e 0,1 % mol.

Verifica-se que as cerâmicas calcinadas a 700°C apresentam uma condutividade praticamente igual às calcinadas a 500°C. Isso significa que a temperatura de calcinação não influencia na condutividade elétrica, talvez porque as cerâmicas foram equilibradas a 900°C por 15 h, temperatura essa superior às de calcinação, sendo o tempo longo.

Nota-se, na Tabela 5.6, que a energia de ativação é praticamente a mesma para todos os sistemas estudados até 0,5% mol de Cr, para ambos os métodos de preparação, aumentando a partir dessa concentração. Esse aumento em E_a poderia ser devido à microestrutura heterogênea e porosidade, como vistos nas Figuras 5.13 a 5.15, já que a condutividade depende da passagem de corrente pelos contornos de grão, que por serem mais resistivos que o grão limitam essa passagem de corrente.

Tabela 5.6 - Energias de ativação obtidas através das medidas de condutividade elétrica dos sistemas preparados pelos métodos Pechini e mistura de óxidos, sinterizados a 1300°C por 3 horas.

Sistema	Método Pechini		Mistura de óxidos	
	Ea (eV)	ΔT (°C)	Ea (eV)	ΔT (°C)
SnMnNb	0,82	100-260	0,68	100-260
	0,91	260-900	0,87	260-900
SnMnNbCr0,01	0,79	100-260	-	-
	0,90	260-900	-	-
SnMnNbCr0,05	0,77	100-260	-	-
	0,85	260-900	-	-
SnMnNbCr0,1	0,78	100-260	0,70	100-260
	0,93	260-900	0,84	260-900
SnMnNbCr0,3	0,80	100-260	-	-
	0,89	260-900	-	-
SnMnNbCr0,5	0,84	100-900	0,94	100-900
SnMnNbCr0,7	0,90	100-900	0,92	100-900
SnMnNbCr1,0	0,99	100-900	-	-

A Figura 5.24 mostra o logaritmo da condutividade em função da concentração de Cr para ambos os métodos de preparação. Como já foi observado nas figuras anteriores, a condutividade aumenta até uma certa concentração (0,1% mol para Mox e 0,3% mol para Pch), e diminui para concentrações maiores, a partir desses valores. Considerando que estamos com sistemas densos, o comportamento elétrico dos sistemas deve estar relacionado ao contorno de grão e/ou ao contato do grão com a atmosfera e por isso, provavelmente, a condutividade diminui devido aos sistemas dopados com concentrações superiores a 0,3 %mol para Pch e 0,1% mol para Mox apresentarem tamanhos de grãos pequenos e elevada porosidade, o que os torna mais resistivos pela presença de maior número de contornos de grãos. Por isso, parece haver essa tendência no comportamento da condutividade em função da concentração de Cr. Nota-se também que a condutividade do sistema Mox atinge um máximo em concentração menor (0,1% mol) de Cr que o sistema Pch (0,3% mol). Isso porque no sistema Mox, o Cr já vai direto para o contorno de grão, enquanto que no sistema Pch, o dopante Cr ocupa uma posição da rede e teria maior dificuldade para migrar do grão para o contorno, corroborando o que foi discutido no item 5.3, em relação aos dados de dilatométrica.

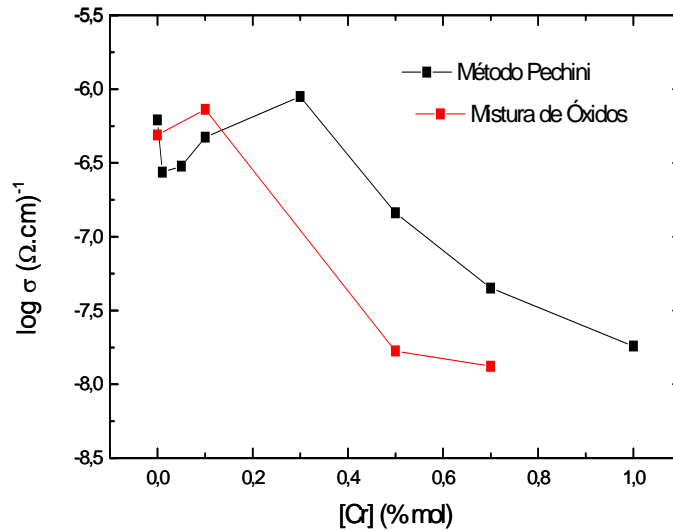


Figura 5.24 – Condutividade elétrica corrigida para tamanho de grão em função da concentração de Cr dos sistemas preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos, obtidas através das medidas de condutividade elétrica (Temperatura = 160°C).

5.4.3.2 – Espectroscopia de Impedância

As Figuras 5.25 e 5.26 ilustram espectros de impedância dos sistemas preparados pelo método Pechini e mistura de óxidos respectivamente. Os espectros foram ajustados e os resultados obtidos foram utilizados para calcular a energia de ativação dos sistemas.

Observa-se na Figura 5.24, que para os sistemas preparados pelo método Pechini com menores concentrações de Cr (até 0,5 mol%) a existência de pelo menos dois semicírculos, indicando a presença de pelo menos duas constantes de tempo, conforme Bueno et al. (1996b e 1998) que estudaram o sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$, preparado por mistura de óxidos. Nestes trabalhos propuseram que as respostas elétricas dos sistemas cerâmicos à base de SnO_2 podem ser representadas por um circuito equivalente composto por dois RC em série, com as resistências (R) em paralelo com os capacitores (C) (Figura 5.27).

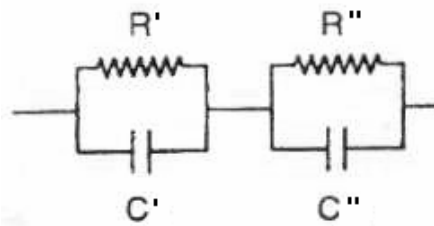
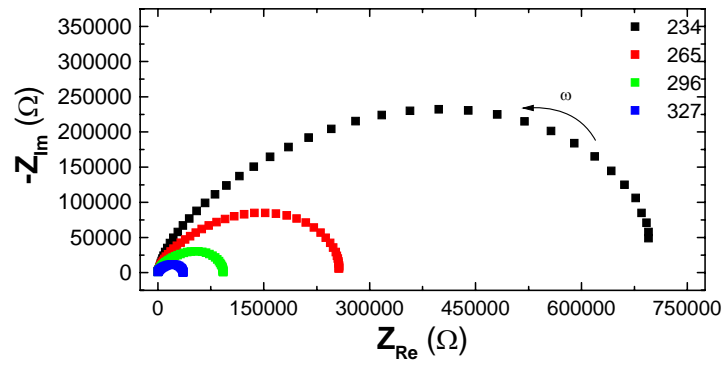
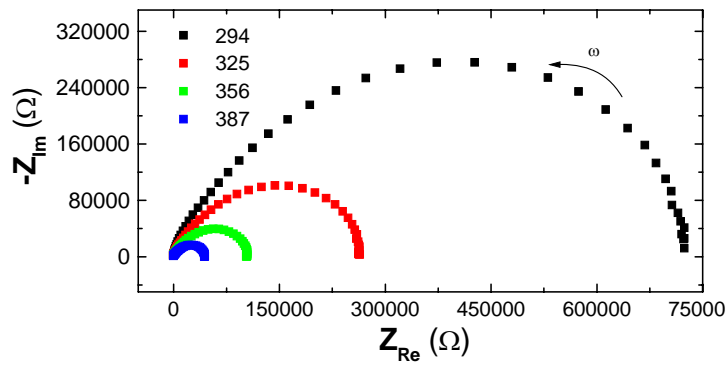


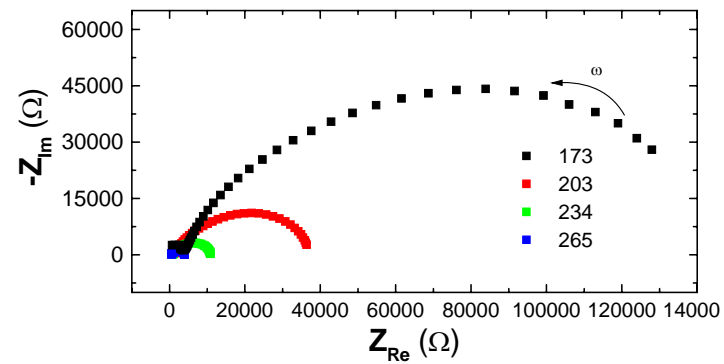
Figura 5.27 – Modelo contendo duas constantes de tempo proposto por Bueno et al. (1996a e 1998).



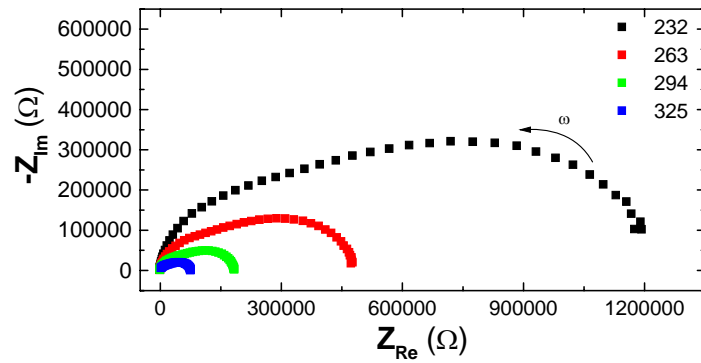
(a)



(b)

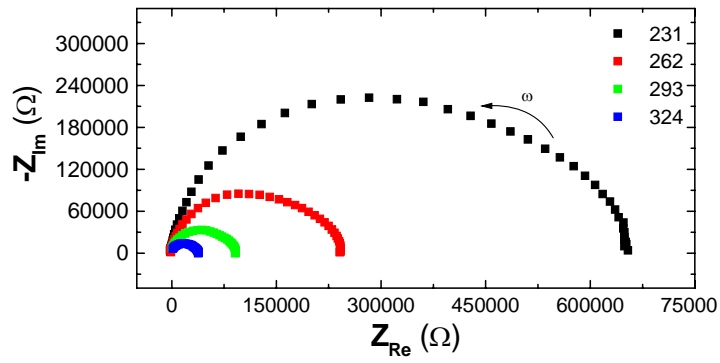


(c)

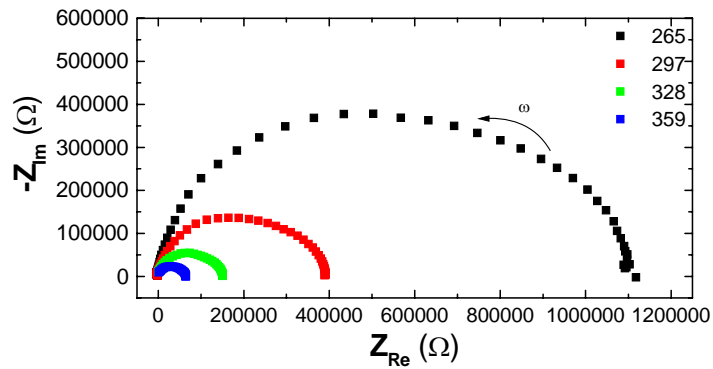


(d)

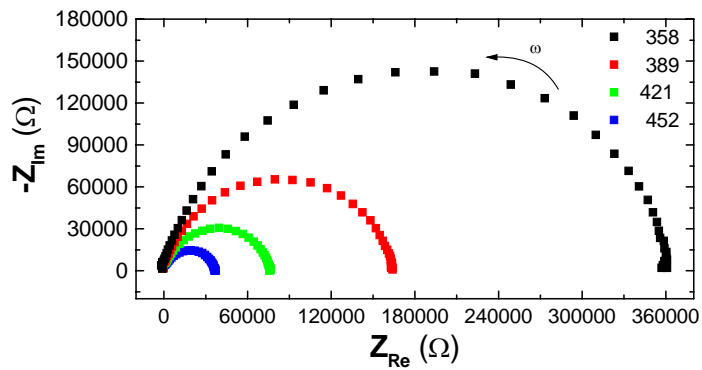
Figura 5.25 – Espectros de Impedância dos sistemas preparados pelo método Pechini, sinterizados a 1300°C por 3 horas com: (a) 0,0, (b) 0,01, (c) 0,05, (d) 0,1, (e) 0,3, (f) 0,5, (g) 0,7 e (h) 1,0% mol de Cr.



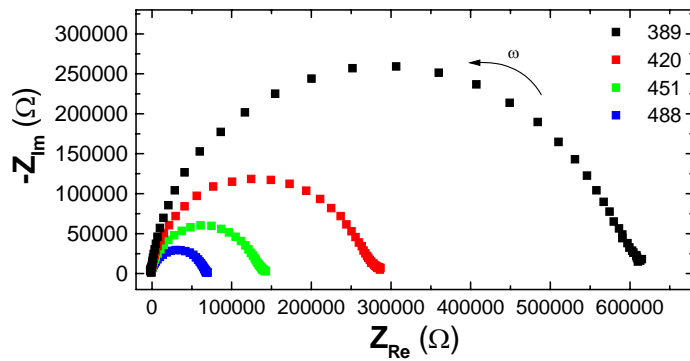
(e)



(f)

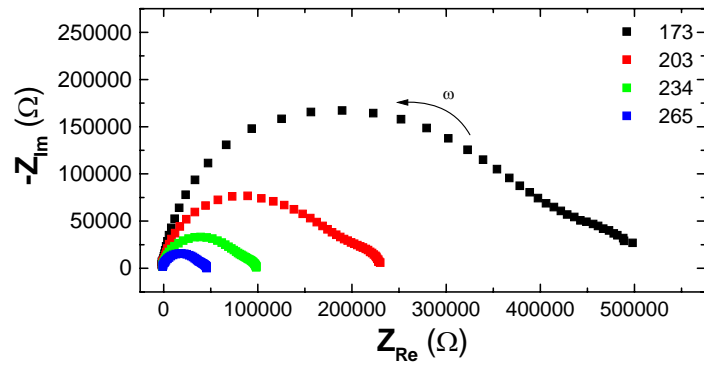


(g)

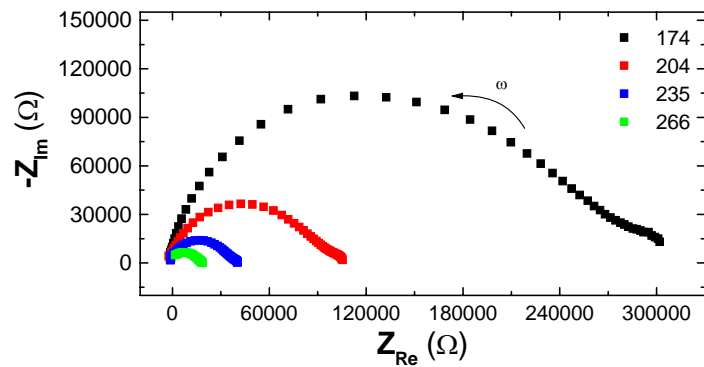


(h)

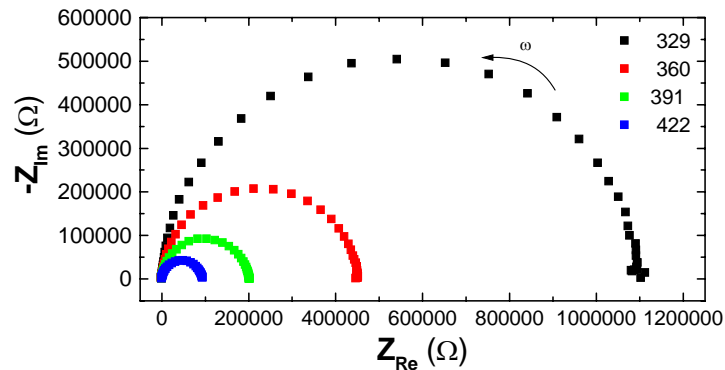
Continuação da Figura 5.25 - Espectros de Impedância dos sistemas preparados pelo método Pechini, sinterizados a 1300°C por 3 horas com: (a) 0,0, (b) 0,01, (c) 0,05, (d) 0,1, (e) 0,3, (f) 0,5, (g) 0,7 e (h) 1,0% mol de Cr.



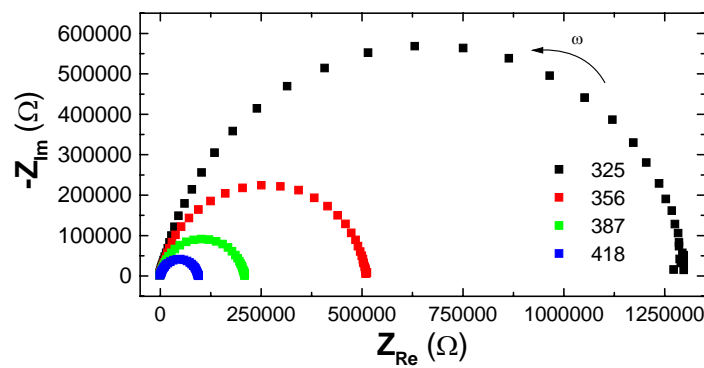
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.26 – Espectros de Impedância dos sistemas preparados por mistura de óxidos, sinterizados a 1300°C por 3 horas com: (a) 0,0, (b) 0,1, (c) 0,5, e (d) 0,7% mol de Cr.

Utilizando-se o modelo “brick layer” (VAN DIJK; BURGGRAAF, 1981) para estimarmos os valores de capacitância dos sistemas chegamos a um intervalo de 10^{-11} a 10^{-8} F/m², que são justamente valores de capacitância associados a fenômenos de contorno de grão. Isso nos leva a supor a presença de uma distribuição heterogênea do Cr no contorno de grão, com a existência de diferentes defeitos e/ou espécies adsorvidas. Segundo Bueno et al. (1996b) o principal papel dos defeitos gerados pelo Cr, tal como Cr_{Sn}' , é aumentar a adsorção de espécies como O' e O'' na superfície do contorno de grão e promover o decréscimo da condutividade pela doação de elétrons para o O_2 adsorvido nessa superfície. Desta forma a resistência do contorno de grão foi estimada considerando-se o intervalo de valores onde ocorre a interseção do semicírculo com o eixo real nos diagramas de impedância. A partir desses valores de resistência foi feito o gráfico de Arrhenius a fim de se obter a energia de ativação dos sistemas, que estão ilustrados na Tabela 5.7.

Para os sistemas preparados pelo método Pechini com maiores concentrações de Cr ($\geq 0,7$ mol%) (Figura 5.24g e 5.24h) e para os sistemas preparados por mistura de óxidos (Figura 5.25) observa-se a presença de um único semicírculo também com valores de capacitância associados a fenômenos de contorno de grão. Isso sugere que nessas concentrações o Cr vai para o contorno de grão e apresenta-se distribuído de forma homogênea. Vários pontos aparecem em frequência mais baixa que correspondem à contribuição do eletrodo e foram desprezados no ajuste dos semicírculos.

Nota-se, na Tabela 5.7, que a energia de ativação aumenta significativamente para 0,01% mol de Cr no sistema Pch e para concentrações superiores a 0,5% mol de Cr, para ambos os métodos de preparação. Esse aumento na E_a para concentrações elevadas de Cr poderia ser devido à microestrutura heterogênea e porosidade, como vistos nas Figuras 5.13 a 5.15. Essa porosidade afeta a condutividade que depende da passagem de corrente pelos contornos de grão, que por serem mais resistivos que o grão limitam essa passagem de corrente. Bueno et al. (1998) estudando o sistema $SnO_2-CoO-Nb_2O_5-Cr_2O_3$ observaram valores de energia de ativação de 0,39 e 0,77 eV para o sistema sem Cr, relacionando-os à presença de O_2' e O' respectivamente. Já a adição de Cr promoveu a redução de O_2' para O' e a redução de O' para O'' , levando a um aumento nas energias de ativação. Entretanto estes autores relacionaram os dois valores de energia de ativação a duas constantes de tempo observadas nos espectros de impedância. Nossos resultados apresentaram um único valor de energia de ativação, pois não conseguimos fazer a deconvolução dos dois semicírculos, exceto em um único caso apresentado a seguir. Entretanto, a presença de duas constantes de tempo

sugere a existência de 2 valores de energia de ativação para os sistemas com até 0,5% mol de Cr no método Pechini, o que concorda com os resultados observados das medidas de condutividade elétrica. Novamente, esses dois valores de E_a estariam associados à presença de dois defeitos extrínsecos, um do tipo Nb_{Sn}^{\bullet} e o outro contendo Cr. A presença de uma única constante de tempo para concentrações superiores a 0,5% mol de Cr para ambos os métodos de preparação provavelmente está associada à porosidade do material, provocada pela segregação do Cr no contorno de grão.

Tabela 5.7 - Energias de ativação obtidas através das medidas de espectroscopia de impedância dos sistemas preparados pelos métodos Pechini e mistura de óxidos, sinterizados a 1300°C por 3 horas.

Sistema	Método Pechini		Mistura de óxidos	
	Ea (eV)	ΔT (°C)	Ea (eV)	ΔT (°C)
SnMnNb	0,83	233-327	0,54	32-173
	0,87	327-453	0,84	173-358
SnMnNbCr0,01	0,98	265-383	-	-
	0,99	383-481	-	-
SnMnNbCr0,05	0,79	172-202	-	-
	0,75	202-265	-	-
SnMnNbCr0,1	0,86	294-356	0,67	172-391
	0,91	356-419	-	-
SnMnNbCr0,3	0,80	231-324	-	-
	0,85	324-449	-	-
SnMnNbCr0,5	0,89	265-359	0,95	329-491
	0,87	359-453	-	-
SnMnNbCr0,7	0,97	326-489	0,99	324-485
SnMnNbCr1,0	0,95	357-488	-	-

A Figura 5.28 ilustra os espectros de impedância do sistema sem Cr e com 0,7% mol de Cr ajustados teoricamente pelo programa Equivalent Circuit, utilizando duas e uma constante de tempo respectivamente.

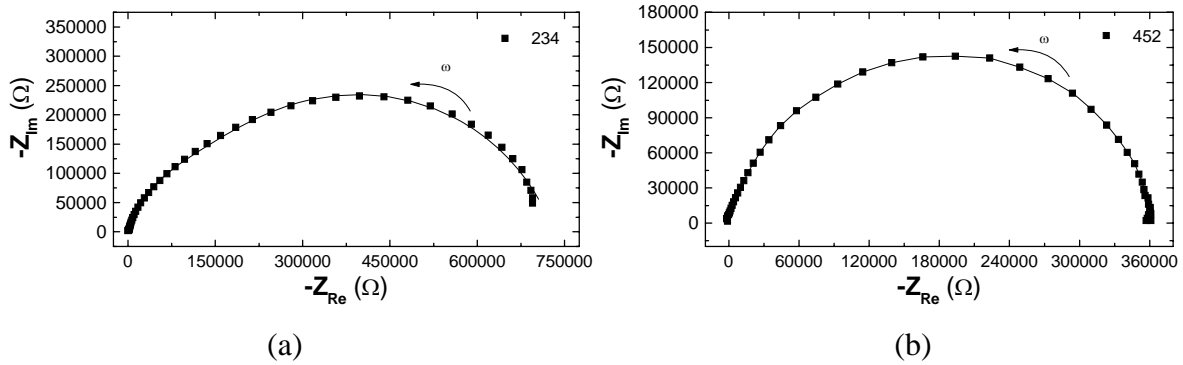


Figura 5.28 - Espectros de Impedância dos sistemas preparados pelo método Pechini, sinterizados a 1300°C por 3 horas com: (a) 0,0, e (b) 0,7% mol de Cr, ajustados com programa EQUIVCRT, utilizando o modelo de duas e uma constantes de tempo respectivamente.

Em todos os sistemas estudados observa-se um deslocamento do centro do semicírculo abaixo do eixo real devido à existência de uma distribuição de tempos de relaxação, ou seja, a uma distribuição de circuitos RC com valores diferentes de R e C. Isso pode estar relacionado a uma distribuição de níveis de armadilhamento provocada pela adição de dopantes nos sistemas (SMITH et al., 1989).

A Figura 5.29 mostra o logaritmo da condutividade em função da concentração de Cr para ambos os métodos de preparação. Observa-se que a condutividade aumenta até uma certa concentração (0,3% mol), e diminui para concentrações maiores, para os sistemas preparados pelo método Pechini, o que está de acordo com a Figura 5.24. Para os sistemas preparados por misturas de óxidos a condutividade diminui em função da concentração de Cr. Conclui-se que tanto a medida de condutividade elétrica como a medida de impedância apresentam o mesmo resultado, indicando que a diminuição da condutividade está relacionada à segregação do Cr no contorno de grão para concentrações superiores a 0,3% mol. Estes sistemas apresentaram tamanhos de grãos pequenos e elevada porosidade, o que os torna mais resistivos pela presença de maior número de contornos de grãos.

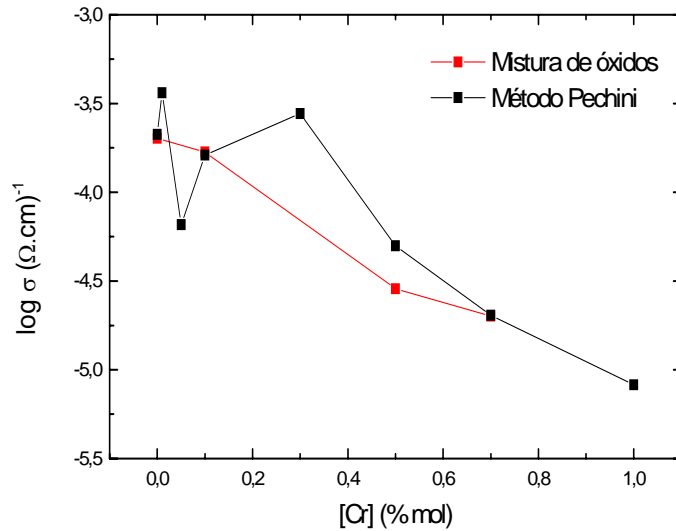


Figura 5.29 - Condutividade elétrica função da concentração de Cr dos sistemas preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos, obtidas através das medidas de espectroscopia de impedância (Temperatura = 160°C).

5.4.3.3 – Medidas de Tensão-Corrente

As curvas logarítmicas da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para os sistemas preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos estão ilustradas na Figura 5.30 e 5.31, respectivamente. Os valores de α estão ilustrados na Tabela 5.8 (Valores de campo elétrico de ruptura não foram obtidos uma vez que a densidade de corrente não atingiu 1mA/cm²).

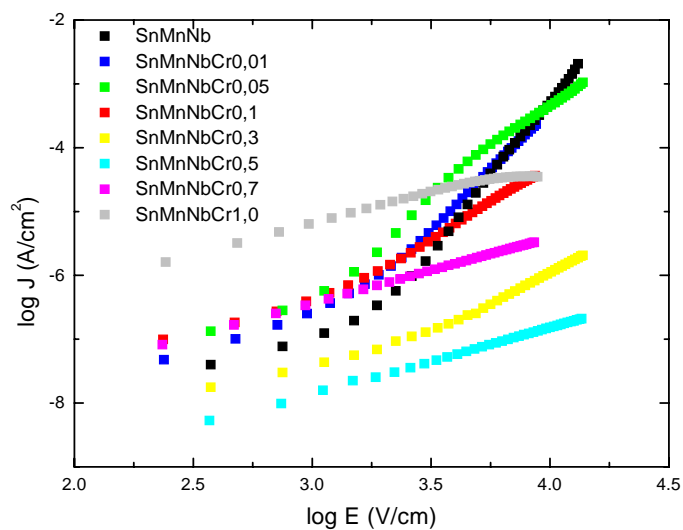


Figura 5.30 – Curva de tensão-corrente do sistema SnMnNbx, sendo 0 ≤ x ≤ 1,0 % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método Pechini.

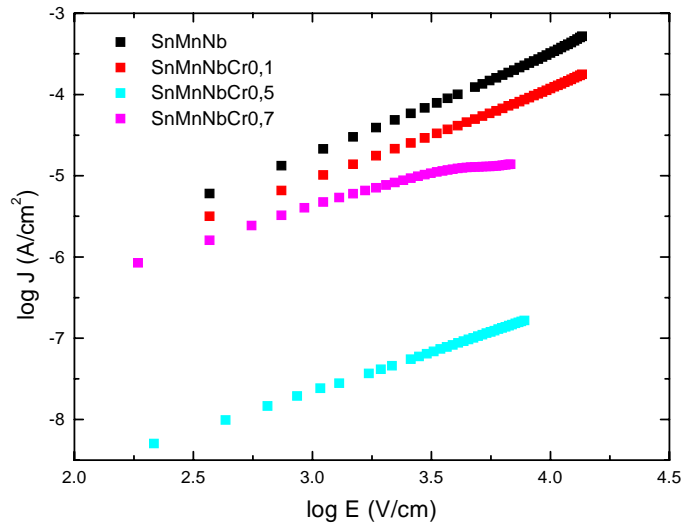


Figura 5.31 – Curva de tensão-corrente do sistema SnMnNbCr_x, sendo $0 \leq x \leq 0,7$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado por mistura de óxidos.

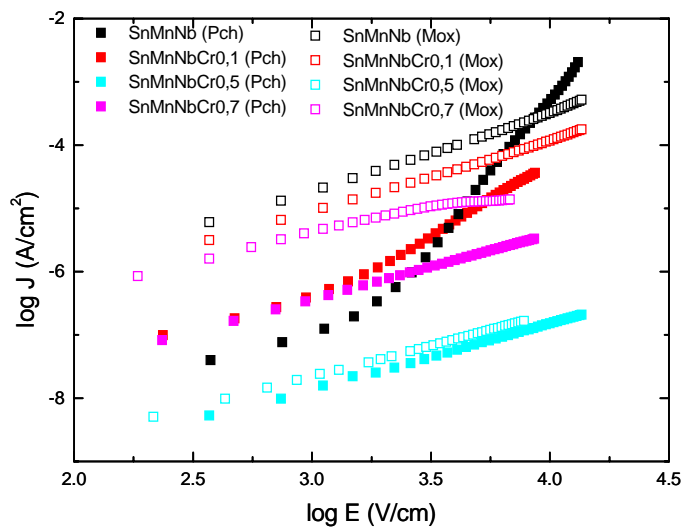


Figura 5.32 – Curva de tensão corrente do sistema SnMnNbCr_x, sendo $0 \leq x \leq 0,7$ % mol, sinterizado a 1300°C por 3 horas, preparado pelo método Pechini e por mistura de óxidos.

Os sistemas mostraram-se altamente resistivos, com corrente da ordem de nanoampères. Para campos elétricos aplicados da ordem de 10^4 V/cm não atingimos a região de ruptura. Essa alta resistividade pode estar associada à utilização de manganês como agente densificante, pois seu mecanismo de densificação envolve a criação de vacâncias de oxigênio adicionais na matriz de SnO₂, aumentando a resistividade. Uma sugestão para explicar a alta resistividade dessas cerâmicas com 1% mol de Mn seria a presença de clusters do tipo

$[Mn''_{Sn}V_O^{\bullet\bullet}]^x \cdot O_O^x$, em que o Mn^{2+} estaria associado à vacância de oxigênio, na superfície do grão. Sabe-se, de medidas de EPR (LAS et al., 1999), que o Mn^{2+} ocupa sítios na superfície da partícula e poderia muito bem formar clusters do tipo indicado. Assim, esses clusters deveriam ter resistividade maior do que no caso em que o Mn^{2+} e as vacâncias de oxigênio não formassem clusters.

Os sistemas preparados pelo método Pechini mostraram-se mais resistivos nas medidas de ExJ, onde obtivemos maiores valores de α para esses sistemas, em relação aos preparados por mistura de óxidos (Figura 5.32). Considerando-se que a não linearidade surge na barreira de potencial formada na interface entre os grãos condutores e os contornos de grãos isolantes temos que o método Pechini é mais eficiente que o mistura de óxidos para obtenção dos fenômenos de contorno de grão. Segundo Mazali (1997) isso se deve ao fato de que os dopantes estão introduzidos diretamente na rede do SnO_2 , quando preparados pelo método Pechini, fazendo com que os mesmos tenham que migrar até a superfície do grão, aumentando provavelmente a resistência do contorno.

Tabela 5.8 – Coeficiente de não-linearidade (α) da curva E x J dos sistemas preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos sinterizados a $1300^{\circ}C$ por 3 horas.

Sistema	α	
	Método Pechini	Mistura de Óxidos
SnMnNb	4,50	1,38
SnMnNbCr0,01	3,79	-
SnMnNbCr0,05	2,45	-
SnMnNbCr0,1	2,26	1,22
SnMnNbCr0,3	1,97	-
SnMnNbCr0,5	1,06	1,00
SnMnNbCr0,7	1,02	< 1
SnMnNbCr1,0	< 1	

O aumento da concentração de Cr para ambos os métodos de preparação leva a uma diminuição do coeficiente de não-linearidade (Tabela 5.8). Isso nos indica que as propriedades elétricas de cerâmicas à base de SnO_2 são dependentes da concentração de Cr. Segundo Pianaro et al. (1999) esta diminuição do α pode estar associada ao aumento da concentração de Cr na superfície do grão de SnO_2 através da criação de defeitos atômicos (Cr'_{Sn}) ou devido à segregação do Cr no contorno de grão. Conforme já discutido anteriormente, o aumento da concentração de Cr diminui o tamanho de grão e deixa a

microestrutura mais porosa; considerando-se que a formação de barreiras elétricas é favorecida pelo aumento da porosidade, é esperada uma diminuição no α dessas cerâmicas com o aumento da concentração de Cr. Baixas concentrações de Cr favorecem a adsorção de oxigênio no contorno de grão aumentando, conseqüentemente, o α . Os sistemas com 1,0% mol Cr (Pch) e 0,7% mol (Mox) apresentaram valores de α menores que 1 e, de acordo com suas curvas de tensão-corrente (Figuras 5.30 e 5.31), estão com suas propriedades varistoras degradadas.

6 – CONCLUSÕES

A partir das medidas de BET constatou-se que o pó Pechini é mais fino e, portanto, mais reativo que o pó preparado por mistura de óxidos. A princípio, parece que essa diferença no tamanho das partículas não é importante, porque a microestrutura resultante das cerâmicas preparadas pelos dois métodos não foi muito diferente. No entanto, o tamanho médio de partículas aumentou com o aumento da concentração de Cr, a partir de 0,1%mol para as cerâmicas preparadas por mistura de óxidos e a partir de 0,5%mol para as cerâmicas preparadas por Pechini. Isso pode ter se refletido na microestrutura em função do aumento da concentração de Cr, resultando em cerâmicas porosas.

Do estudo da calcinação a duas temperaturas diferentes concluiu-se que, apesar das diferenças observadas na área superficial e nas curvas de dilatométrica, mostrando um rearranjo de partículas no pó calcinado a 500°C e um indício de formação de pescoço no pó calcinado a 700°C, os resultados de densidade relativa e condutividade elétrica não foram diferentes, levando à escolha da temperatura de 500°C como padrão para as calcinações.

Os resultados obtidos da comparação dos dois métodos de preparação e do aumento da concentração de Cr levaram-nos a propor um modelo para a distribuição do Cr na superfície ou contorno de grão das cerâmicas à base de SnO₂. Esse modelo assume que existe segregação de Cr ou formação de uma segunda fase no contorno de grão, ou um gradiente de concentração na superfície do grão, conforme se aumenta a concentração de Cr. Isso é evidenciado indiretamente por vários resultados. Uma evidência direta poderia ter sido obtida por microscopia eletrônica de transmissão, por exemplo, mas não foi realizada. As evidências indiretas são:

1 – Temperatura de máxima taxa de retração linear maior para o sistema Pechini do que para o de mistura de óxidos, sugerindo que, no sistema Pechini, o Cr estaria em solução sólida no grão ou formando um gradiente de concentração nas primeiras camadas da superfície do grão, necessitando de energia para migrar para a superfície ou contorno de grão; no sistema de mistura de óxidos, o Cr já estaria na superfície ou contorno de grão. Sabendo-se que a introdução de Cr cria vacâncias de oxigênio (equação 2.14), o número dessas vacâncias seria menor no contorno de grão do sistema Pechini do que no sistema preparado por mistura de óxidos. Uma vez que a densificação se dá por difusão de vacâncias, seria preciso uma energia maior para a sinterização do sistema Pechini. Poderia haver uma contribuição das vacâncias introduzidas pelo Mn, mas resultados obtidos por Mazali (1997) mostram que não há

diferença de temperatura entre os sistemas Sn-1% mol Mn, preparados pelo método Pechini e por mistura de óxidos.

2 – As curvas de condutividade em função da concentração de Cr obtidas por impedância complexa e por condutividade são semelhantes, indicando que o fenômeno da condutividade é governado pelas propriedades de contorno de grão.

3 – Aumento da porosidade, segregação de Cr no contorno de grão e Cr em solução sólida na superfície do grão formando um gradiente de concentração, provocariam um efeito bloqueante, responsável pelo aumento da barreira de potencial no contorno de grão, conseqüentemente diminuindo a condutividade e o α . Para explicar o aumento da porosidade bem como da diminuição da condutividade, quando se aumenta a concentração de Cr a partir de 0,3% mol, pode-se supor que o Cr segrega como uma segunda fase, a qual inibe o crescimento de grão, aumentando a porosidade. O surgimento dessa fase acarreta uma diminuição no número de vacâncias de oxigênio (PIANARO et al, 1999), mas se esse número diminui, o número de elétrons de condução aumenta (LAS et al, 1993), o que contraria o resultado experimental (Fig. 5.24 e 5.29). Na verdade, podemos supor que nem todo Cr introduzido vai formar a segunda fase, pois sempre haverá uma parte do Cr que forma solução sólida substitucional na superfície do grão. Essa parte substitucional introduz vacâncias de oxigênio (eq. 2.16) cujo número aumenta com o aumento da concentração de Cr. Portanto, o número de elétrons de condução deve diminuir, concordando com o resultado experimental.

4 – A presença de dois semicírculos nas curvas de impedância complexa das cerâmicas preparadas por Pechini e com baixa concentração de Cr (até $\approx 0,5\%$ mol) sugere uma distribuição heterogênea do Cr no contorno de grão, com a existência de diferentes defeitos e /ou espécies adsorvidas. Para o método de mistura de óxidos e para concentrações superiores de Cr no método Pechini foi observado a existência de um único semicírculo, sugerindo que o Cr vai para o contorno de grão e apresenta-se distribuído de forma homogênea.

8 – REFERÊNCIAS

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

ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R.; PIANARO, S. A.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Effect of La_2O_3 doping on the microstructure and electrical properties of a SnO_2 -based varistor. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 12, p. 69-74, 2001.

ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; ZARA, A. J.; PIANARO, S. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Fe_2O_3 doping on the electrical properties of a SnO_2 -based varistor. **J. Mater. Sci.**, v. 37, p. 2407-2411, 2002.

BACCAN, N.; ALEIXO, L. M.; STEIN, E.; GODINHO, O. E. S. **Introdução a semimicroanálise qualitativa**. 3.ed. Campinas: Editora Unicamp, 1990. p. 215-216.

BACELAR JR, W. K. **Estudo da influência dos óxidos de Mn, Co e Cr nas propriedades varistoras do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$** . 2000. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 30, p. 2657-2670, 1969.

BESSO, M. M. **Tin salts of citric acid and method of preparation**. U. S. Patent, n. 3123120, 1965.

BOUKAMP, B.A. A nonlinear least-squares fit procedure for analysis of immitance data of electrochemical systems, **Solid State Ionics**, v. 20, n. 1, p. 31-44, 1986.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. The adsorption of gas in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309, 1938.

BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronic:** processing, properties and applications. New York: Marcel Dekker, 1986. p. 55-56, 446-450.

BUENO, P. R.; CAMARGO, E.; LONGO, E.; LEITE, E.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Effect of Cr₂O₃ in the varistor behaviour of TiO₂. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 15, p. 2048-2050, 1996a.

BUENO, P. R.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Um modelo para descrever o mecanismo de formação da barreira de potencial no contorno de grão de varistores à base de dióxido de estanho. **Cerâmica**, v. 42, n. 277, p. 618-621, 1996b.

BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. **J. Appl. Phys.**, v. 84, n. 7, p. 3700-3705, 1998.

BUENO, P. R.; SANTOS, M. R. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; BISQUERT, J.; BELMONTE, G. G.; SANTIAGO, F. F. Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO₂ systems displaying nonohmic behavior. **J. Appl. Phys.**, v. 88, n. 11, p. 6545-6548, 2000.

BUENO, P. R.; SANTOS, M. R. C.; SIMÕES, L. G. P.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Low-voltage varistor based on (Sn, Ti)O₂ ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n. 1, p. 282-284, 2002a.

BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; BACELAR JR, W. K.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; BELMONTE, G. G.; BISQUERT, J. Analysis of the admittance-frequency and capacitance-voltage of dense SnO₂.CoO-based varistor ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 91, n. 9, p. 6007-6014, 2002b.

CASTRO, M. S.; ALDAO, C. M. Characterization of SnO₂-varistors with different additives. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, p. 2233-2239, 1998.

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) oxide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 3, p. 799-804, 1996.

CLARKE, D. R. Varistor ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.

COLES, G. S. V.; WILLIAMS, G.; SMITH, B. Selectivity studies on tin oxide-based semiconductor gas sensor. **Sens. Actuators B**, v. 3, p. 7-14, 1991.

DOLET, D.; HEINTZ, J. M.; RABARDEL, L.; ONILLON, M.; BONNET, J. P. Sintering mechanisms of 0,99 SnO₂-CuO mixtures. **J. Mater. Sci.**, v. 30, p. 365-368, 1995.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists and geologists**, 2. ed. New York: Plenum Press, 1992. 440 p.

GOUVÊA, D. **Efeito da segregação do manganês na morfologia dos pós e na sinterização do SnO₂**. 1995. 129 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

GOUVÊA, D.; VARELA, J. A.; SMITH, A.; BONNET, J. P. Morphological characteristics of SnO₂-based powders containing manganese. **Eur. J. Solid State Inorg. Chem.**, v. 33, p. 343-354, 1996a.

GOUVÊA, D.; SMITH, A.; BONNET, J. P. Manganese segregation on the surface of SnO₂ based powders. **Eur. J. Solid. Inorg. Chem.**, v. 33, p. 1015-1023, 1996b.

HOHENBERGER, G.; TOMANDL, G. Sol-gel processing of varistor powders. **J. Mater. Res.**, v. 7, n. 3, p. 546-548, 1992.

JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical properties of SnO₂ materials I – preparation and defect structure. **J. Electrochem. Soc.**, v. 123, n. 9, p. 199C-205C, 1976a.

JARZEBSKI, Z.M.; MARTON, J.P. Physical properties of SnO₂ materials II – electrical properties. **J. Electrochem. Soc.**, v. 123, n. 9, p. 299C-310C, 1976b.

JIANG, S. P.; LOVE, J. G.; BADWAL, S. P. S. Electrochemical techniques in studies of solid ionic conductors. **Key Engineering Materials**, v. 125-126, p. 81-132, 1997.

KOHNKE, E. E. Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 23, p. 1557-1562, 1962.

LACERDA JR, W. **Caracterização física e elétrica de cerâmicas com propriedades varistoras**. 2000. 82 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

LAS, W. C.; DOLET, N.; DORDOR, P.; BONNET, J. P. Influence of additives on the electrical properties of dense SnO₂-based ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 74, n. 10, p. 6191-6196, 1993.

LAS, W. C.; GOUVEA, D., SANO, W. EPR of Mn as densifying agent in SnO₂ powders. **Solid State Sciences**, v. 1, n. 6, p. 331-337, 1999.

LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors. **J. Mater. Sci.**, v. 27, p. 5325-5329, 1992.

LEITE, E. R.; NASCIMENTO, A. M.; BUENO, P. R., LONGO, E.; VARELA, J. A. The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO₂ based varistor. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 10, p. 321-327, 1999.

LEVINSON, L. M.; PHILIPP, R. H. Zinc oxide varistors: a review. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 65, n. 4, p. 639-646, 1986.

LI, C. P.; WANG, J. F.; SU, W. B.; CHEN, H. C.; WANG, W. X.; ZHUANG, D. X.; XU, L. Nonlinear electrical properties of cobalt doped SnO₂.Ni₂O₃.Nb₂O₅ varistors. **Eur. Phys. J. A**, v. 16, p. 3-9, 2001a.

LI, C.; WANG, J.; SU, W.; CHEN, H.; ZHONG, W.; ZHANG, P. Effect of Mn^{2+} on the electrical nonlinearity of (Ni, Nb)-doped SnO_2 varistors. **Ceram. Int.**, v. 27, p. 655-659, 2001b.

LI, C. P.; WANG, J. F.; SU, W. B.; CHEN, H. C.; WANG, W. X.; ZANG, G. Z.; XU, L. Nonlinear electrical properties of $SnO_2.Li_2O.Ta_2O_5$ varistors. **Ceram. Int.**, v. 28, p. 521-526, 2002.

MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**: emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons, 1987. 346 p.

MAIER, J.; GÖPEL, W. Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin (IV) oxide. **J. Solid State Chem.**, v. 72, p. 293-302, 1988.

MAZALI, I. D. **Efeito do método de preparação e da concentração de antimônio na sinterização e propriedades elétricas de cerâmicas densas à base de dióxido de estanho**. 1997. 128 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

MCALEER, J. F.; MOSELEY, P. T.; NORRIS, J. O. W.; WILLIAMS, D. E. Tin dioxide gas sensors – Part 1. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, v. 83, p. 1323-1346, 1987.

MCALEER, J. F.; MOSELEY, P. T.; NORRIS, J. O. W.; WILLIAMS, D. E. Tin dioxide gas sensors – Part 2. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1**, v. 84, p. 441-457, 1988.

MENENGOTTO, G. F.; PIANARO, S. A.; ZARA, A. J.; ANTUNES, S. R.; ANTUNES, A. C. Varistor behavior of the system $SnO_2.CoO. Ta_2O_5.Cr_2O_3$. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 13, p. 253-256, 2002.

MUCCILLO, R.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Impedance spectroscopy of $SnO_2: CoO$ during sintering. **Mater. Lett.**, v. 30, p. 125-130, 1997.

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. 1179-1185, 2001.

OLIVEIRA, M. M. **Estudo da influência dos óxidos de Al, Pr, Ce e La nas propriedades varistoras do sistema SnO₂. CoO. Nb₂O₅ e um novo modelo de degradação.** 2002. 119 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of La₂O₃, Pr₂O₃ and CeO₂ on the nonlinear properties of SnO₂ multicomponent varistors. **Mater. Chem. Phys.**, v. 74, p. 150-153, 2002.

PARIA, M. K.; BASU, S.; PAUL, A. Enhanced sintering of tin dioxide with additives under isothermal condition. **Trans. Indian Ceram. Soc.**, v. 42, n. 4, p. 90-95, 1983.

PARK, S. J.; HIROTA, K.; YAMAMURA, H. Densification of nonadditive SnO₂ by isostatic pressing. **Ceram. Int.**, v. 10, n. 3, p. 115-116, 1984.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.** U. S. Patent, n. 3330697, 1967.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO₂-based varistor system. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 14, p. 692-694, 1995.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical properties of the SnO₂-based varistor. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 9, p. 159-165, 1998.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructure and electric properties of a SnO₂-based varistor. **Ceram. Int.**, v. 25, p. 1-6, 1999.

SAHAR, M. R.; HASBULLAH, M. Properties of SnO₂-based ceramics. **J. Mater. Sci.**, v. 30, p. 5304-5306, 1995.

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

SMITH, A.; BAUMARD, J. F.; ABELARD, P.; DENANOT, M. F. AC impedance measurements and V-I characteristics for Co-, Mn-, or Bi-doped ZnO. **J. Appl. Phys.**, v. 65, p. 5119-5125, 1989.

SUZUKI, M.; MURAOKA, M.; MATSUSHITA, J. S. Sintering of indium-tin-oxide with vanadium oxide additive. **Mat. Sci. Eng. B**, v. 54, n. 1, p.46-50, 1998.

VAN DIJK, T.; BURGGRAAF, A. J. Grain boundary effects on ionic conductivity in ceramic Gd_xZr_{1-x}O_{2-(x/2)} solid solutions. **Phys. Status Sol. α -Appl. Res.**, v. 63, n. 1, p. 229-240, 1981.

VARELA, J. A.; WHITTEMORE, O. J.; LONGO, E. Pore size evolution during sintering of ceramic oxide. **Ceram. Int.**, v. 16, n. 3, p. 177-189, 1990.

VARELA, J. A.; GOUVEA, D.; LONGO, E.; DOLET, N.; ONILLON, M.; BONNET, J. P. The effect of additives on the sintering of tin oxide. In. CHAKLANDER, A. C. D.; LUND, J. A. (Ed.). **Sintering'91**. Switzerland: Trans. Tech., 1992. v. 25/26, p. 259-263.

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

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. Tradução Antonio Gimeno. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

WANG, Y. J.; WANG, J. F.; LI, C. P.; CHEN, H. C.; SU, W. B.; ZHONG, W. L.; ZHANG, P. L.; ZHAO, L. Y. Effects of niobium dopant on the electrical properties of SnO₂-based varistor system. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 20, p. 19-21, 2001.

WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1987. 546 p.

YANG, S. L.; WU, J. M. Effects of Nb₂O₅ IN (Ba, Bi, Nb)-added TiO₂ ceramics varistors. **J. Mater. Res.**, v. 10, n. 2, p. 345-352, 1995.

YONGJUN, W.; JINFENG, W.; HONGCUN, C.; WEILIE, Z.; PEILIN, Z.; HUOMIN, D.; LIANYI, Z. Electrical properties of SnO₂-ZnO-Nb₂O₅ varistor system. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 33, p. 96-99, 2000.

ZAGUETE, M. A.; VARELA, J. A.; BASTOS, C. M. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E. Obtenção e caracterização de PZT a partir de solução orgânica de citratos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 35., 1991, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1991. v. 1, p. 93-101.

ZAHARESCU, M.; MIHAIU, E.; ZUCA, S.; MATIASOVSKY, K. Contribution to the study of SnO₂-based ceramics-Part I. **J. Mater. Sci.**, v. 26, p. 1666-1672, 1991.

ZUCA, S.; MIHAIU, S.; ZAHARESCU, M.; MATIASOVSKY, K. Contribution to the study of SnO₂-based ceramics-Part II. **J. Mater. Sci.**, v.26, p.1673-1676, 1991.

APÊNDICE I: CÁLCULO DE DOPAGEM

A dopagem do material foi feita em termos de porcentagem molar atômica (% mol) e este valor, em seguida, foi convertido em massa de óxido, no caso de mistura mecânica de óxidos, ou em massa de solução Pechini dos respectivos cátions, quando o material foi preparado por via química. A seguir é descrito o cálculo empregado para a realização das dopagens.

$$MM_m^M = \% mol_m^A \cdot mol_m^A + \% mol_m^B \cdot mol_m^B + \dots + \% mol_m^X \cdot mol_m^X \quad (A.1)$$

em que MM_m^M é a massa molecular do material (metal) dopado de acordo com a porcentagem de cada componente constituinte do material (índice m indica metal); $\% mol_m^X$, porcentagem molar de cada componente e mol_m^X é o peso molecular de cada componente.

Para uma determinada massa, M_m , que se queira preparar do material, o número de mols, n_{mol} , é dado por:

$$n_{mol} = \frac{M_m}{MM_m^M} = \frac{M_m}{(\% mol_m^A \cdot mol_m^A + \% mol_m^B \cdot mol_m^B + \dots + \% mol_m^X \cdot mol_m^X)} \quad (A.2)$$

sendo que M_m também pode ser escrita como:

$$M_m = M_m^A + M_m^B + \dots + M_m^X \quad (A.3)$$

onde M_m^X é a massa de cada componente do material. Com base na equação A.2, a equação A.3 pode ser reescrita como:

$$M_m = n \cdot \% mol_m^A \cdot mol_m^A + n \cdot \% mol_m^B \cdot mol_m^B + \dots + n \cdot \% mol_m^X \cdot mol_m^X \quad (A.4)$$

Para conhecermos a quantidade de cada componente (M_m^X), da massa total M_m , temos que primeiramente determinar o número de mols, n , dessa massa M_m e, em seguida,

determinar os valores de M_m^A , M_m^B , ... M_m^X , de acordo com a equação A.4, de onde tiramos que:

$$M_m^X = n \cdot (\% mol_m^X \cdot mol_m^X) \quad (A.5)$$

No caso de preparação por mistura de óxidos, as quantidades M_m^X devem ser convertidas em massa de óxidos:

$$M^{óxido} = \frac{(mol^{óxido} \cdot M_m^X)}{mol^{metal}} \quad (A.6)$$

ou em massa de solução estoque, no caso de preparação pelo Método Pechini:

$$M_{sol}^{metal} = \frac{(100 \cdot M_m^X)}{C_{sol}^{metal}} \quad (A.7)$$

em que $M^{óxido}$ é a massa de óxido a ser pesada; M_m^X , a massa de metal a ser calculada; M_{sol}^{metal} , a massa de solução Pechini do metal a ser pesada e C_{sol}^{metal} é a concentração da solução Pechini do metal expressa em g metal / 100 g de solução.