

DANIELA RUSSO LEITE

Caracterização elétrica e microestrutural de
cerâmicas varistoras de baixa tensão à base de
 $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ e SnO_2 dopadas com CoO e Nb_2O_5

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

Orientador: Prof. Dr. Mario Cilense

Agência Financiadora  **CAPES**

**Araraquara – SP
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA

L533c Leite, Daniela Russo
Caracterização elétrica e microestrutural de cerâmicas varistoras de baixa tensão à base de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ e SnO_2 dopadas com CoO e Nb_2O_5 / Daniela Russo Leite. – Araraquara : [s.n], 2007
107 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Mario Cilense

1. Cerâmica eletrônica. 2. Materiais. 3. Microestrutura. I. Título.

Daniela Russo Leite

Dados Pessoais

Nascimento: 22/03/1978

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Ribeirão Preto – SP

Estado Civil: Solteira

Filiação: Maria Helena Russo Leite e Celso Paulo Leite

Profissão: Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas/Licenciado em Química

Documento de identidade: RG 25.762.893-9 (SSP-SP)

Cadastro de Pessoa Física: CPF 253.882.398-61

Endereço: Avenida Guanabara, 308, Jardim Brasil, Araraquara – S.P., CEP:14811-108

Endereço Profissional: Rua Prof. Francisco Degni, s/n, Quitandinha, Araraquara – S.P.

Caixa Postal: 355 CEP:14801-970

Endereço eletrônico: danirussoleite@hotmail.com

Formação Acadêmica

1 Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas

Curso de Bacharelado em Química, concluído em 08/12/1999, no Instituto de Química – UNESP, Campus de Araraquara –SP.

Projeto de Iniciação Científica: Caracterização física e elétrica de cerâmicas à base de SnO₂

Bolsa PIBIC/CNPq, duração 01/1998 a 12/1999, Orientador: Profa. Dra. Wanda Cecília Las

2 Mestre em Química

Curso de Pós Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química, concluído em 29/11/2002, no Instituto de Química – UNESP, Campus de Araraquara – SP.

Projeto de Mestrado: Caracterização elétrica de cerâmicas à base de SnO₂ dopadas com Mn, Nb e Cr

Bolsa FAPESP, duração 01/2001 a 12/2002, Orientador: Profa. Dra. Wanda Cecília Las

3 Licenciado em Química

Curso de Licenciatura em Química, concluído em 06/12/2003, no Instituto de Química – UNESP, Campus de Araraquara –SP.

4 Doutora em Química

Curso de Pós Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química, concluído em 29/06/2007, no Instituto de Química – UNESP, Campus de Araraquara – SP.

Projeto de Doutorado: Caracterização elétrica e microestrutural de cerâmicas varistoras de baixa tensão à base de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ e SnO_2 dopadas com CoO e Nb_2O_5

Bolsa CAPES, duração 07/2003 a 01/2007, Orientador: Prof. Dr. Mario Cilense

Produção Científica

Trabalhos publicados em anais de congressos

1 Leite, D. R., Tebcherani, S. M. Efeito do nióbio nos parâmetros de sinterização do dióxido de estanho dopado com manganês. In: *Congresso de Iniciação Científica da UNESP*, 10, 1998, Rio Claro. Resumos...p.53, 1998.

2 Leite, D. R., Mazali, I. O., Las, W. C. Condutividade elétrica de cerâmicas densas de $\text{SnO}_2\text{:Mn}$ dopadas com nióbio ou antimônio. In: *Congresso de Iniciação Científica da UNESP*, 11, 1999, Araraquara. Resumos...p.70, 1999.

3 Aguiar, E. C., Leite, D. R. Comparação da condutividade de cerâmicas à base de dióxido de estanho dopado com Nb e Sb. In: *Congresso de Iniciação Científica da UNESP*, 12, 2000, São José do Rio Preto. Resumos...p.173, 2000.

4 Leite, D. R., Las, W. C., Zaghet, M. A., Perazolli, L. A., Tebcherani, S. M., Lacerda, W. J. Efeito da concentração de Cr e da temperatura de calcinação na caracterização física de cerâmicas à base de dióxido de estanho. In: *Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 45, 2001, Florianópolis. Anais...(CD)

5 Leite, D. R., Las, W. C., Cilense, M., Varela, J. A. Efeito da concentração de Cr na caracterização microestrutural e elétrica de cerâmicas à base de dióxido de estanho. In: *Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 46, 2002, São Paulo. Anais...(CD).

6 Leite, D. R., Las, W. C., Zaghet, M. A., Cilense, M. The effect of Cr concentration on the electrical conductivity of SnO_2 -based ceramics. In: *Meeting Brazilian Society for Materials Research*, 1, 2002, Rio de Janeiro. Anais...p.179, 2002.

7 Leite, D. R., Las, W. C., Zaghet, M. A., Cilense, M. The effect of Cr concentration and preparation method on the microstructure and electrical characterization of SnO_2 -based ceramics. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 15, 2002, Natal. Anais...(CD).

8 Leite, D. R., Lacerda, W. Jr., Las, W. C., Cilense, M. Estudo da influência dos dopantes Nb e Sb nas características elétricas e microestruturais de cerâmicas à base de SnO_2 . In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 15, 2002, Natal. Anais...(CD).

9 Leite, D. R., Las, W. C., Brankovic, G., Zaghete, M. A., Cilense, M., Varela, J. A. Use of impedance spectroscopy in the study of the effect of Cr concentration on the electrical properties of SnO₂-based ceramics. In: *International Latin American Conference on Powder Technology*, 4, 2003, Guarujá. Anais...p.109, 2003.

10 Leite, D. R., Cilense, M., Zaghete, M. A., Varela, J. A. Influence of addition of seeds on the microstructure and electrical properties of SnO₂ based low voltage varistor In: *Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais*, 3, 2004, Foz de Iguaçu. Anais...p.252, 2004.

11 Leite, D. R., Cilense, M., Zaghete, M. A., Varela, J. A., Góes, M. S., Paiva-Santos, C. O., Perruci, N. A. F. Efeito da temperatura de calcinação na sinterização e na (micro)estrutura do sistema Sn_{0,9}Ti_{0,1}O₂ dopado com CoO e Nb₂O₅ In: *Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, 28, 2005, Poços de Caldas. Anais...p. QM-106, 2005.

12 Leite, D. R., Cilense, M., Bueno, P. R., Zaghete, M. A., Varela, J. A. Estudo do efeito da concentração de TiO₂ nas propriedades microestruturais e elétricas de cerâmicas a base de (Sn,Ti)O₂. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 17, 2006, Foz do Iguaçu. Anais...(CD).

13 Leite, D. R., Cilense, M., Zaghete, M. A., Varela, J. A., Góes, M. S., Paiva-Santos, C. O. Estudo do sistema Sn_{0,9}Ti_{0,1}O₂ dopado com CoO e Nb₂O₅ calcinado a diferentes temperaturas utilizando Método de Rietveld. In: *Latin American Workshop on Applications of Powder Diffraction*, 2007, Campinas. Anais...p.145, 2007.

Trabalhos publicados periódicos

1 Leite, D. R., Las, W. C., Zaghete, M. A., Cilense, M., Varela, J. A. The effect of Cr concentration and preparation method on the microstructure and electrical characterization of SnO₂-based ceramics. *Materials Research*, v. 6, p. 457-461, 2003.

2 Leite, D. R., Las, W. C., Brankovic, G., Zaghete, M. A., Cilense, M., Varela, J. A. Use of impedance spectroscopy in the study of the effect of Cr concentration on the electrical properties of SnO₂-based ceramics. *Materials Science Forum*, v. 498, p.337-341, 2005.

3 Brankovic, G., Brankovic, Z., Leite, D. R., Varela, J. A. Temperature dependence of fractal dimension of grain boundary region in SnO₂ based ceramics. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 19, p. 6193-6197, 2006.

4 Leite, D. R., Mazali, I. O., Aguiar, E. C., Las, W. C., Cilense, M. The effect of Sb and Nb on the electrical conductivity of tin dioxide based ceramics. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 19, p. 6256-6259, 2006.

5 Leite, D. R., Góes, M. S., Paiva-Santos, C. O., Cilense, M., Varela, J. A., Bueno, P. R. Aspects of solid state formation and properties of Sn_{0,9}Ti_{0,1}O₂ system doped with CoO and Nb₂O₅. *Powder Diffraction Journal*, submetido em maio de 2007.

DEDICATÓRIA

Ao “Autor e Consumador da fé”, pelo dom da vida e
a minha família, meu pai, minha mãe e minha irmã,
pelo amor, carinho, empenho e paciência a mim dedicado.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Mario Cilense pela orientação, dedicação e paciência.

À Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Zaguete Bertochi e ao Prof. José Arana Varela pelas sugestões e colaboração durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Bueno pelas sugestões, incentivo, colaboração na interpretação das medidas de impedância e esclarecimentos na qualificação.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelas sugestões e esclarecimentos na qualificação.

Ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva-Santos e amigos Neide, Selma e Marcio pela colaboração na realização das medidas de difração de raios X e refinamento utilizando o método de Rietveld.

Aos funcionários e amigos do Instituto de Química pelos serviços prestados e pela amizade.

À Juliana e Sérgio pelo auxílio com as medidas de Espectroscopia de Reflectância Difusa.

Ao Rorivaldo pelo auxílio com os resultados de FEG, Ronald com os resultados de EFM e Yve com os resultados de MET.

À D. Maria pela amizade e auxílio no laboratório.

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

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos amigos pelo incentivo, carinho e paciência.

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

EPÍGRAFE

*“Ainda que eu fale as línguas dos homens e dos anjos, se não tiver amor, serei como o bronze
que soa ou como o címbalo que retine.*

*Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência;
ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de transportar montes, se não tiver amor, nada serei”*

I Coríntios 13:1-2

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VII
LISTA DE SÍMBOLOS	VIII
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
1) INTRODUÇÃO	1
2) FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
Semicondutores	5
Varistores	7
Dióxido de Estanho	8
Dióxido de Titânio	14
Sistemas Binários a base de (Sn,Ti)O ₂	19
Sementes de Crescimento	22
3) OBJETIVOS	24
4) MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 – MATÉRIAS PRIMAS	25
4.2 – MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PÓS – MISTURA DE ÓXIDOS	25
4.2.1 - Sistemas Binários à base de SnO ₂	26
4.2.2 - Sistemas contendo Sementes de Crescimento	26
4.3 – COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO	26
4.4 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	28
4.4.1 – Área Superficial – Método BET	28
4.4.2 – Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	28
4.4.3 – Dilatometria	28
4.4.4 – Difração de Raios X	29
4.4.4.1 – Método de Rietveld	29
4.4.5 – Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do Ultravioleta-Visível	30
4.4.6 – Microscopia Eletrônica	31
4.4.6.1 - Microscopia Eletrônica de Transmissão	31
4.4.6.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura	31
4.4.6.2.1 - MEV por Feixe de Emissão de Campo	32
4.4.6.3 - Microscopia de Força Eletrostática	32
4.4.7– Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X	33
4.4.8– Caracterização Elétrica	33
4.4.8.1 – Medidas de Tensão-Corrente	33
4.4.8.1.1 - Medidas de Tensão-Corrente em função da Temperatura	35
4.4.8.2 – Espectroscopia de Impedância	36

4.4.8.3 - Medidas de Capacitância-Voltagem	37
5) RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1 – Estudo do efeito da temperatura de calcinação na estrutura do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ - Caracterização do pó	38
5.1.1 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	39
5.1.2 Área Superficial	39
5.1.3 Comportamento de Sinterização – Dilatometria	40
5.1.4 - Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do UV-Vis	42
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Emissão de Campo	45
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão	46
5.1.7 Caracterização Estrutural – Difração de Raios X e Método de Rietveld	51
5.1.8 Conclusões Parciais	54
5.2 - Estudo do efeito da temperatura de calcinação e da concentração de TiO_2 na microestrutura dos sistemas $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0,5 < x < 10\%$ mol) dopados com 1% mol de CoO e 0,05% mol Nb_2O_5 – Compactos sinterizados	56
5.2.1 - Densidade Relativa e Caracterização Microestrutural	56
5.2.2 - Microscopia de Força Eletrostática	61
5.2.3 - Difração de Raios X	64
5.2.4 - Conclusões Parciais	65
5.3 - Estudo do efeito da variação de concentração de TiO_2 e Cr_2O_3 nas propriedades microestruturais e elétricas das cerâmicas a base de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$	67
5.3.1 - Densidade Relativa e Caracterização Microestrutural	67
5.3.2 - Caracterização Elétrica	71
5.3.2.1 - Medidas de Tensão-Corrente	71
5.3.2.1.1 - Medidas de Tensão-Corrente em função da Temperatura	75
5.3.2.2 - Medidas de Capacitância-Voltagem	77
5.3.2.3 - Espectroscopia de Impedância	78
5.3.3 - Conclusões Parciais	85
5.4 - Efeito da adição de sementes de crescimento em sistemas varistores a base de SnO_2	86
5.4.1 - Densidade Relativa e Caracterização Microestrutural	86
5.4.2 - Caracterização Elétrica	89
5.4.2.1 - Medidas de Tensão-Corrente	89
5.4.2.2 - Espectroscopia de Impedância	90
5.4.2.3 - Medidas de Capacitância-Voltagem	91
5.4.3 - Conclusões Parciais	92
6) CONCLUSÕES	94
7) SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	95
8) REFERÊNCIAS	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	A evolução dos materiais. AC – Antes de Cristo, e DA – Dias Atuais (HENCH e WEST, 1990)	1
Figura 2.1	Excitação térmica de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um semiconductor intrínseco (CALLISTER, 2002)	5
Figura 2.2	Condução por excitação de um elétron de um estado doador para a banda de condução em um semiconductor extrínseco do tipo n (CALLISTER, 2002)	6
Figura 2.3	Condução por excitação de um elétron da banda de valência para um estado aceitador (ou receptor) em um semiconductor do tipo p (CALLISTER, 2002)	6
Figura 2.4	Curva $J \times E$ não-ôhmica característica de materiais varistores	7
Figura 2.5	Representação da cela unitária da estrutura cristalina do SnO_2 (WebElements periodic table)	8
Figura 2.6	Modelo de defeitos atômicos proposto por Bueno et al. (1998), descrevendo a barreira de potencial no contorno de grão em varistores à base de SnO_2	13
Figura 2.7	Modelo utilizado para sensores de gases mostrando: (a) a região de depleção e (b) a barreira energética na região intergranular (WANG, AKBAR e MADOU, 1998)	14
Figura 2.8	Representação da cela unitária da estrutura cristalina do TiO_2 (tipo rutilo) (WebElements periodic table)	15
Figura 2.9	Estruturas do tipo anatásio e rutilo, respectivamente para o TiO_2	15
Figura 2.10	Modelo de defeitos atômico proposto por Li et al. (2002a), descrevendo a barreira de potencial no contorno de grão em varistores à base de TiO_2	17
Figura 2.11	(a) Energia Livre em função da concentração e (b) Diagrama de fase	20
Figura 2.12	Diagrama de fase do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ determinado por Naidu e Virkar (1998)	21
Figura 5.1.1	Curva TG/DTA do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ (taxa de aquecimento: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; atmosfera: ar sintético seco; fluxo: $100\text{ mL}/\text{min}$; cadinho de alumina)	39
Figura 5.1.2	Dilatogramas do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado até 800°C : (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear em função da temperatura	41
Figura 5.1.3	Dilatogramas do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado acima de 800°C : (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear em função da temperatura	42
Figura 5.1.4	Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado a diferentes temperaturas	43
Figura 5.1.5	Ilustração esquemática do comportamento do <i>band gap</i> do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, em função da temperatura de calcinação	43
Figura 5.1.6	Espectros na região do UV-Vis para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas	44
Figura 5.1.7	Micrografias obtidas por FEG do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado a (a) sem calcinação, (b) 700°C , (c) 800°C , (d) 900°C , (e) 1000°C e (f) 1100°C	46
Figura 5.1.8	Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 800°C em campo claro	47
Figura 5.1.9	EDX e Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 800°C em campo claro	47
Figura 5.1.10	Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 1000°C em campo claro	48
Figura 5.1.11	EDX e Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 1000°C em campo claro	48
Figura 5.1.12	EDX e Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 1000°C em campo claro	49
Figura 5.1.13	EDX e Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 1000°C em campo claro	49

Figura 5.1.14	Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 1100°C em campo claro	50
Figura 5.1.15	EDX e Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 1100°C em campo claro	50
Figura 5.1.16	Difratogramas de raios X do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas [anatase - N° 21-1276 * e rutilo – N° 41-1445]	51
Figura 5.1.17	Gráficos de Rietveld do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a: (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C e (e) 1100°C	54
Figura 5.2.1	Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas e sinterizado a 1350°C/4 h: (a) sem calcinação, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) 1000°C e (f) 1100°C	57
Figura 5.2.2	Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas e sinterizado a 1350°C/4 h: (a) sem calcinação, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) 1000°C e (f) 1100°C	58
Figura 5.2.3	Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas e sinterizado a 1350°C/4 h: (a) sem calcinação, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) 1000°C e (f) 1100°C	59
Figura 5.2.4	Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas e sinterizado a 1350°C/4 h: (a) sem calcinação, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) 1000°C e (f) 1100°C	60
Figura 5.2.5	Micrografias obtidas por EFM com aumento da tensão aplicada: (a) 0 V, (b) 1 V, (c) 2 V, (d) 3 V e (e) 4 V para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$	62
Figura 5.2.6	Micrografia obtida por EFM da região de contorno de grão em função da tensão aplicada para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$	62
Figura 5.2.7	Gráfico da energia vs. tensão aplicada para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ ilustrando a condução de carga mínima	64
Figura 5.2.8	Difratogramas de raios X do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas.[anatase - N° 21-1276 * e rutilo – N° 41-1445]	64
Figura 5.2.9	Difratogramas de raios X do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas	65
Figura 5.3.1	Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$, sinterizado a 1350 por (a) 4 e (b) 8 h	68
Figura 5.3.2	Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$, sinterizado a 1350 por (a) 4 e (b) 8 h	69
Figura 5.3.3	Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$, sinterizado a 1350 por (a) 4 e (b) 8 h	69
Figura 5.3.4	Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$, sinterizado a 1350 por (a) 4 e (b) 8 h	69
Figura 5.3.5	Micrografia obtida por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ sinterizado a 1350°C por 4 h	70
Figura 5.3.6	EDX (a) grão e (b) contorno de grão, e micrografia obtida por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ sinterizado a 1350°C por 4 h	70
Figura 5.3.7	Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) em função do aumento da quantidade de TiO_2	72
Figura 5.3.8	Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) em função da adição e do aumento da quantidade de Cr_2O_3	73
Figura 5.3.9	Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$	73
Figura 5.3.10	Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$	74
Figura 5.3.11	Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$	74
Figura 5.3.12	Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$	74
Figura 5.3.13	Curvas de $\ln J$ em função de $E^{0,5}$ em função da temperatura do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$ sinterizado a 1350°C/4h	75
Figura 5.3.14	Curvas de $\ln J$ em função de $E^{0,5}$ em função da temperatura do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ sinterizado a 1350°C/4h	75

Figura 5.3.15	Curvas de $\ln J$ em função de $E^{0,5}$ em função da temperatura do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	76
Figura 5.3.16	Curvas de $\ln J$ em função de $E^{0,5}$ em função da temperatura do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	76
Figura 5.3.17	Curvas de $\ln J$ em função de $E^{0,5}$ em função da temperatura do sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	76
Figura 5.3.18	Comportamento Mott-Schottky dos sistemas sinterizados a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$.	78
Figura 5.3.19	Diagramas de impedância do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	79
Figura 5.3.20	Diagramas de impedância do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	79
Figura 5.3.21	Diagramas de impedância do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	79
Figura 5.3.22	Diagramas de impedância do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	80
Figura 5.3.23	Diagramas de impedância do sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	80
Figura 5.3.24	Representação do circuito equivalente associado aos diferentes processos de relaxação: R_t e C_t representam a resistência e a capacitância das cargas espaciais (ou traps) e $R_{C.G.}$ representa a resistência do contorno de grão (ORLANDI et al., 2004)	81
Figura 5.3.25	Modelo de defeitos atômicos e eletrônicos proposto para a formação da barreira de potencial no SnO_2 (BUENO et al., 2002a)	81
Figura 5.3.26	Curvas capacitância-frequência do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	83
Figura 5.3.27	Curvas capacitância-frequência do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	84
Figura 5.3.28	Curvas capacitância-frequência do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	84
Figura 5.3.29	Curvas capacitância-frequência do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	84
Figura 5.3.30	Curvas capacitância-frequência do sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$	84
Figura 5.4.1	Micrografias obtidas por SEM do sistema SCN + sem. Co sinterizados por $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$: (a) sem semente; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10%	87
Figura 5.4.2	Micrografias obtidas por SEM do sistema SCN + sem. Cu sinterizados por $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$: (a) sem semente; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10%	88
Figura 5.4.3	Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema SCN + sem. Co, sinterizados por $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$	89
Figura 5.4.4	Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema SCN + sem. Cu, sinterizados por $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$	89
Figura 5.4.5	Diagramas de impedância do sistema SCN + sem. Co, sinterizado a $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$	90
Figura 5.4.6	Diagramas de impedância do sistema SCN + sem. Cu, sinterizado a $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$	90
Figura 5.4.7	Comportamento Mott-Schottky dos sistemas estudados: (a) SCN + sem. Co e (b) SCN + sem. Cu, sinterizados a $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Estimativas do Mercado Norte Americano de Componentes de Cerâmicas Avançadas para 2008. (US\$ Milhões)	2
Tabela 2.1	Dopantes utilizados com a finalidade de promover a densificação do SnO_2	10
Tabela 2.2	Dopantes utilizados com a finalidade de promover a condutividade elétrica do SnO_2	11
Tabela 2.3	Dopantes utilizados com a finalidade de melhorar a propriedade varistora do SnO_2	12
Tabela 2.4	Dopantes utilizados com a finalidade de melhorar as propriedades elétricas do TiO_2	17
Tabela 4.1	Características dos reagentes utilizados no processamento dos pós quanto a densidade teórica ($d_{teórica}$), à área superficial (S_{BET}) e ao tamanho médio de partículas (D_{BET})	25
Tabela 5.1.1	Composição em termos de porcentagem molar atômica dos sistemas estudados e nomenclatura adotada para cada sistema, onde C = Cobalto e N = Nióbio	38
Tabela 5.1.2	Valores de área superficial e tamanho médio de partículas obtidos para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado em diferentes temperaturas	40
Tabela 5.1.3	Valores de E_g para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ em função das diferentes temperaturas de calcinação	44
Tabela 5.1.4	Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas. Os índices estão definidos em Larson e Von Dreele (2001)	52
Tabela 5.1.5	Porcentagem em massa das fases presentes para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas obtidos no refinamento pelo Método de Rietveld	52
Tabela 5.1.6	Parâmetros de cela unitária obtidas no refinamento pelo Método de Rietveld para as fases SnO_2 e $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$	53
Tabela 5.2.1	Densidade relativa (d_R) e tamanho médio de grãos ($T_{grão}$) dos sistemas sinterizados a $1350^\circ\text{C}/4\text{ h}$	56
Tabela 5.3.1	Densidade a verde (d_v), densidade relativa (d_R) e tamanho médio de grãos ($T_{grão}$) dos compactos a verde e sinterizados a 1350°C por 4 e 8 horas	67
Tabela 5.3.2	Coefficiente de não-linearidade (α) da curva $E \times J$, tensão de ruptura (E_R) e corrente de fuga (I_f) dos sistemas sinterizados a 1350°C por 4 e 8 horas	71
Tabela 5.3.3	Valores de altura (ϕ), largura (ω), densidade de doadores no grão (N_d) e densidade de doadores na interface (N_{IS}) para a barreira de potencial do tipo Schottky dos sistemas sinterizados a $1350^\circ\text{C}/4\text{ h}$	77
Tabela 5.3.4	Valores de Energias de ativação obtidas através das medidas de espectroscopia de impedância dos sistemas estudados	83
Tabela 5.4.1	Composição em termos de porcentagem molar atômica dos sistemas estudados e nomenclatura adotada para cada sistema	86
Tabela 5.4.2	Densidade relativa (d_R) e tamanho médio de grãos ($T_{grão}$) dos sistemas sinterizados a $1400^\circ\text{C}/4\text{ h}$	86
Tabela 5.4.3	Coefficiente de não-linearidade (α) da curva $E \times J$, tensão de ruptura (E_R) e corrente de fuga (I_f) dos sistemas sinterizados a $1400^\circ\text{C}/4\text{ h}$	87
Tabela 5.4.4	Valores de altura (ϕ), largura (ω), densidade de doadores no grão (N_d) e densidade de doadores na interface (N_{IS}) para a barreira de potencial do tipo Schottky dos sistemas Valores de altura (ϕ), largura (ω), densidade de doadores no grão (N_d) e densidade de doadores na interface (N_{IS}) para a barreira de potencial do tipo Schottky dos sistemas sinterizados a $1400^\circ\text{C}/4\text{ h}$.	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAGR Annual Average Growth Rate
BET Brunauer, Emmett and Teller Method
DTA Differential Thermal Analysis
EDX Energy Dispersive X-ray
EFM Electrostatic Force Microscopy
FEG Field Emission Gun
GSAS General Structure Analysis System
JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards
SEM Scanning Electron Microscopy
TEM Transmission Electron Microscopy
TG Termogravimetry
XRD X-ray Diffraction

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
A^*	Constante de Richardson
$a.c.$	Corrente alternada
C	Capacitância
C'	Parte real da capacitância complexa
C''	Parte imaginária da capacitância complexa
d	Espessura
d_A	Densidade de Arquimedes
$d_{água}$	Densidade da água
D_{BET}	Tamanho médio de partícula
$d.c.$	Corrente contínua
d_R	Densidade relativa
$d_{teórica}$	Densidade teórica
d_V	Densidade a verde
E	Campo elétrico
E_a	Energia de Ativação
E_g	Valor do <i>band gap</i> óptico
E_R	Tensão de Ruptura
f	Frequência ressonante na ponteira do microscópio
h	Constante de Planck
I	Corrente
I_f	Corrente de fuga
$Im(Z)$ ou Z''	Parte Imaginária da impedância
j	Operador imaginário
J	Densidade de corrente
k	Constante de Boltzman
k_m	Constante relacionada à microestrutura do material
m	Massa
$m_{úmida}$	Massa úmida da amostra
m_{imersa}	Massa imersa da amostra
n	Número médio de barreiras elétricas
N_d	Densidade de doadores no grão
n_e	Número de junções com carga acumulada (barreiras efetivas)
N_{IS}	Densidade de doadores na interface
n_T	Número total de contornos de grãos
q	Carga do elétron

r	Raio
R	Resistência
$Re(Z)$ ou Z'	Parte real da impedância
S_{BET}	Área superficial específica
T	Temperatura
T_C	Temperatura crítica
$T_{calc.}$	Temperatura de calcinação
$T_{grão}$	Tamanho médio de grão
v	Volume
V	Tensão
v_b	Tensão por barreira
X_C	Composição crítica
w	Largura da barreira de potencial
Z	Impedância complexa
z	Distancia entre a amostra e a ponteira.
Z_m	Fator de escala da imagem
α	Coefficiente de não-linearidade de componentes varistores
β	Constante relacionada a largura da barreira de potencial
$\overline{\Delta G}$	Energia livre
$\Delta L/L_0$	Retração Linear
ΔT	Variação de temperatura
ε_o	Permissividade no vácuo
ε_r	Permissividade relativa
ϕ	Altura da barreira de potencial
φ	Ângulo de fase
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo do feixe de raios X incidente
ω	Frequência angular

RESUMO

O desenvolvimento de dispositivos varistores de baixa tensão tem atraído grande interesse uma vez que os equipamentos eletrônicos modernos, de uso doméstico, necessitam de sistemas não-lineares com tensão de ruptura da ordem de 100 V/cm para proteção contra sobrecarga de tensão. Neste sentido, cerâmicas a base de $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ ($0,5 < x < 10\%$ mol) dopadas com 1% mol CoO, 0,05% mol Nb_2O_5 e 0,05 e 0,1% mol Cr_2O_3 foram preparadas pelo método de mistura de óxidos, visando sua utilização como varistores de baixa tensão, com tamanho de grãos, condutividade, coeficiente de não-linearidade (α) e tensão de ruptura (E_R) controlados. Foram investigadas a influência dos dopantes e da temperatura de calcinação em relação à microestrutura e as propriedades elétricas destas cerâmicas. Foram utilizadas medidas de área superficial, TG, XRD e Método de Rietveld, espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis, FEG e TEM a fim de caracterizar os pós preparados. Observou-se a formação de solução sólida entre o TiO_2 e o SnO_2 a partir de 1000°C . O TiO_2 mostrou-se efetivo quanto ao favorecimento do crescimento dos grãos dos sistemas sinterizados. Os sistemas com maiores concentrações de TiO_2 apresentaram elevada resistividade, que pode estar relacionada à baixa mobilidade eletrônica deste óxido (TiO_2) quando comparada ao SnO_2 . Análises de EDX e a caracterização elétrica por I-V e C-V indicaram que o Ti também seja responsável pela formação da barreira de potencial na região de contorno de grãos, formando provavelmente uma segunda fase rica em Ti e Co. A adição de Cr ao sistema contendo 1% mol de TiO_2 favoreceu a formação da barreira de potencial na região de contorno de grão. Os sistemas contendo menores concentrações de TiO_2 (0,5 e 1,0% mol) apresentaram valores de E_R de 410 e 617 V/cm, respectivamente, indicando características varistoras para aplicação em baixas tensões. Os sistemas a base de SnO_2 contendo sementes de crescimento compostas por $\text{SnO}_2 + 1\%$ mol CoO e $\text{SnO}_2 + 1\%$ mol CuO também foram caracterizados quanto a microestrutura e propriedades elétricas visando obter varistores de baixa tensão. A adição de sementes também possibilitou a obtenção de um tamanho médio de grão maior em relação aos sistemas varistores à base de SnO_2 . Todos os sistemas contendo sementes de crescimento apresentaram propriedades elétricas características de sistemas varistores de baixa tensão, entretanto, o que apresentou menor tensão de ruptura foi o sistema SCN + sem. Cu, contendo 1,0% de sementes (298 V/cm).

Palavras-chaves: $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, varistores, baixa tensão

ABSTRACT

The development of low-voltage varistor devices has attracted much attention since modern electronic equipments require for non-linear systems with breakdown voltages around 100 V/cm for protection against voltage surges. Therefore, $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ -based ceramics with $0.5 < x < 10\%$ mol, doped with 1% mol CoO, 0.05% mol Nb_2O_5 and 0.05 and 0.1% mol Cr_2O_3 , were prepared by mechanical mixing, aiming to the synthesis of low-voltage varistors with controlled grain size, conductivity, nonlinearity coefficient (α) and breakdown voltage (E_R). The influence of the additives and of the calcination temperature on the microstructure development and on the electrical properties of these ceramics was investigated. The prepared powders were characterized by means of surface area measurements, TG, XRD and Rietveld refinement, UV-Vis absorption spectroscopy, FEG and TEM. The solid solution between the TiO_2 and the SnO_2 was observed to start around 1000°C . It was established that TiO_2 enhances the grain growth and increases the resistivity of the studied compositions. The high resistivity could be related to the low electronic mobility of this oxide (TiO_2) when compared to that of SnO_2 . The acquisition of I-V and C-V curves for electrical characterization, along with EDX analysis, indicated that TiO_2 is also responsible for the potential barrier formation in the grain boundary region, maybe due to the formation of a secondary phase rich in Ti and Co. The addition of Cr to the system containing 1% mol TiO_2 enhanced the formation of the potential barrier in the grain boundary region. The systems with minor TiO_2 concentrations (0.5 and 1.0% mol) presented E_R values of 410 and 617 V/cm, respectively, displaying a varistor behavior suitable for low-voltage applications. The microstructure and electric properties of SnO_2 -based systems containing seed-grains of SnO_2 +1% mol of CoO and SnO_2 +1% mol of CuO, were also characterized in order to obtain low-voltage varistors. The average grain size of these systems was bigger than that of SnO_2 -based varistors. All of the systems containing growing seeds showed the characteristic electrical properties of low-voltage varistors systems, however, that presented smaller breakdown voltage was the system SCN + sem. Cu, containing 1,0% of seeds (298 V/cm).

Keywords: $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, varistors, low-voltage

1) INTRODUÇÃO

A arte de produzir objetos cerâmicos tais como louças, tijolos, vasos, etc. a partir da queima da argila é uma técnica tão antiga quanto a origem da civilização humana. O desenvolvimento da habilidade de manipulação e controle das propriedades dos materiais cerâmicos levou ao desenvolvimento de ligas metálicas com elevado ponto de fusão. As transições desde a idade da pedra, passando pela cerâmica, bronze, ferro e aço, culminaram em nossa moderna sociedade industrializada (Figura 1.1).

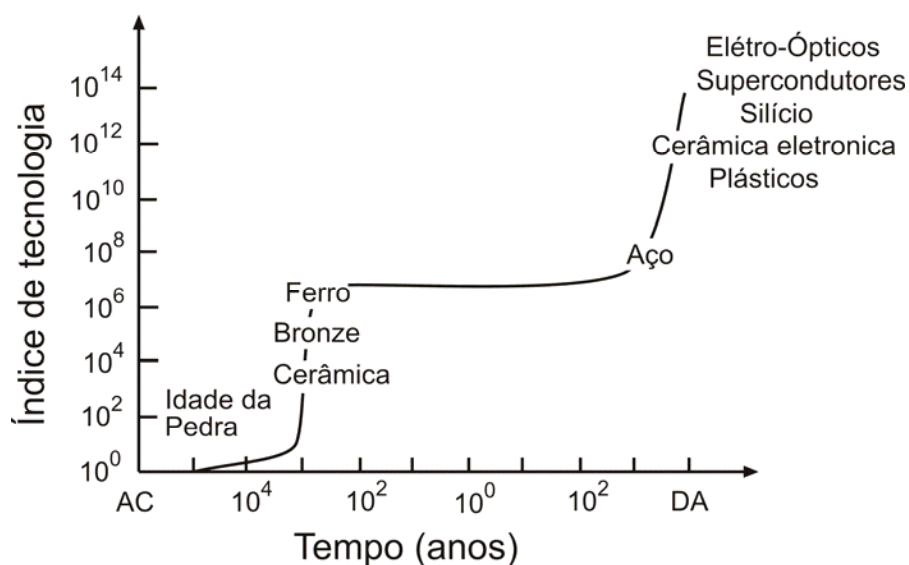


Figura 1.1 – A evolução dos materiais. AC – Antes de Cristo, e DA – Dias Atuais (HENCH e WEST, 1990).

Atualmente, o processamento cerâmico está intimamente relacionado com ciência aplicada. A utilização do termo “cerâmica avançada” designa estruturas com funções específicas e é caracterizado por materiais não-metálicos e inorgânicos, que tem como diferencial em relação à cerâmica convencional a utilização de matérias primas altamente puras em sua síntese e apresentam composição química, processamento, estrutura cristalina e microestrutural rigorosamente controlados.

Segundo estimativas publicadas em 2004 pela BCC Research (Business Communications Company, Inc.), o mercado de cerâmicas avançadas deverá crescer de US\$ 8,6 bilhões em 2003 para US\$ 12,9 bilhões em 2008, com uma taxa média de crescimento anual (Annual Average Growth Rate - AAGR) de 8,3%, e dentro destas estimativas, as cerâmicas eletrônicas correspondem à maior porcentagem de mercado (Tabela 1).

Tabela 1 – Estimativas do Mercado Norte Americano de Componentes de Cerâmicas Avançadas para 2008. (US\$ Milhões)

Materiais	2003	2008	AAGR%
Cerâmicas Estruturais	515	900	11,8
Cerâmicas Eletrônicas	5.720	8.520	8,3
Revestimentos Cerâmicos	860	1.290	8,4
Cerâmicas relacionadas a processamentos químicos e ambientais	1.550	2.170	7,0
Total	8.645	12.880	8,3

Fonte: BCC, Inc. Advanced Materials Reports.

Esse desenvolvimento da indústria de cerâmica eletrônica ocupou um papel fundamental na transição histórica entre a idade do aço e a era da informatização. O desenvolvimento de cerâmicas eletrônicas específicas tem sido acompanhado principalmente por pesquisas relacionadas à necessidade de uma melhor compreensão dos fenômenos físicos e químicos do 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, sistemas sensores de gases, varistores, etc.).

A utilização de energia elétrica tornou-se imprescindível em nosso dia-a-dia. Entretanto, por motivos diversos, o seu fornecimento na maioria das vezes é acompanhado por sobrecargas de tensões momentâneas, podendo danificar (muitas vezes irreversivelmente) os equipamentos elétricos e eletrônicos acoplados à rede elétrica. Desta forma, desde a década de 30 vem sendo pesquisado e aplicado um dispositivo cerâmico, o varistor, que protege os equipamentos desses efeitos danosos. A proteção ideal contra sobrecargas de tensões tem sido um aspecto de importância primordial com o avanço da eletrônica em todos os campos. Os varistores aparecem então como elementos de proteção indispensáveis por sua vasta aplicação e confiabilidade.

Varistores são cerâmicas eletrônicas policristalinas que apresentam elevada densificação e característica tensão-corrente não-ôhmica e são utilizadas em dispositivos eletrônicos para proteção contra sobrecarga de tensão (CLARKE, 1999). Funcionalmente os varistores atuam como isolantes, mas quando são submetidos a uma tensão conhecida como tensão de ruptura (E_R), eles atuam como condutores. Esta tensão é proporcional ao número de barreiras de potenciais formadas entre as faces paralelas do varistor e, desta forma,

aumentando-se o tamanho médio de grãos para uma espessura fixa do material podem ser projetados varistores para aplicações em baixas tensões. O estudo e desenvolvimento de dispositivos varistores de baixa tensão são particularmente interessantes uma vez que os equipamentos eletrônicos modernos, de uso doméstico, necessitam de sistemas não-lineares com E_R da ordem de 100 V/cm ou menos para proteção contra sobrecarga de tensão.

A primeira cerâmica varistora foi desenvolvida aproximadamente em 1930 em substituição ao retificador de selênio para a proteção de sistemas telefônicos. O varistor de SiC foi desenvolvido pelo laboratório System Bell e publicado em 1954 por Frosch.

A propriedade não-ôhmica do ZnO, o sistema tradicionalmente mais estudado e utilizado comercialmente, foi publicada por Matsuoka, Masuyama e Iida em 1969. Este sistema apresenta um coeficiente de não-linearidade (α) normalmente entre 20 e 60 e é densificado pela presença de Bi_2O_3 que forma uma fase líquida durante o estágio de sinterização, apresentando um sistema policristalino. Outros óxidos 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 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 di-logaritmo da densidade de corrente (J) vs. campo elétrico (E) na região entre 1 e 10 mA/cm².

Uma alternativa aos varistores à base de ZnO foi apresentada na literatura por Pianaro et al. (1995) e registrada, em 1996 com a patente da invenção “*Composições varistoras à base de dióxido de estanho com elevada propriedade não-linear e processamento*”. Os sistemas à base de SnO_2 apresentam características elétricas altamente não-lineares, próximas dos varistores comerciais de ZnO, com a vantagem das cerâmicas de SnO_2 apresentarem uma microestrutura mais simples, ou seja, são monofásicas dentro do limite de detecção da técnica de difração de raios X, e necessitam de concentrações mais baixas de dopantes para atingir boas características varistoras e alta densificação em comparação aos sistemas à base de ZnO. Um outro ponto que torna o SnO_2 particularmente interessante é devido ao fato do Brasil possuir grandes reservas de cassiterita, o que facilita a obtenção de uma cerâmica avançada por meio de uma matéria prima nacional.

Entretanto, cerâmicas à base de SnO_2 apresentam baixa densificação quando puras; supõe-se que essa baixa densificação seja devido 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 o efeito dos dopantes na sinterização

e densificação, na condutividade elétrica e nas propriedades não-ôhmicas do SnO_2 , visando sua aplicação como varistor (PIANARO et al., 1995). Cerâmicas com alto nível de densificação é um dos pré-requisitos para que estas apresentem 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 TiO_2 , diferente do SnO_2 , apresenta altos níveis de densificação durante a sinterização mesmo na ausência de aditivos, entretanto, apresenta propriedades muito semelhantes as do SnO_2 , inclusive na suas aplicações como varistores (YAN; RHODES, 1982; PENNEWISS; HOFFMANN, 1990; YANG; WU, 1995a e 1995b), sensores de gases e umidade (SERMON; WALTON, 1997; SHARMA et al., 1997 e 1998), dispositivos ópticos (LI; CHEN, 1996), células solares e catalisadores (COX et al., 1988; STUCKI, GREUTER, 1990).

Uma combinação das propriedades físicas destes dois óxidos tem sido estudada a partir da solução $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), visando sua aplicação como cerâmica sensora (ZAKRZEWSKA et al., 1997; RADECKA et al., 1999 e 2001). Nestes trabalhos verificou-se que este sistema apresenta, por exemplo, a boa estabilidade das propriedades sensoras do SnO_2 combinada com a boa estabilidade química do TiO_2 a baixas temperaturas. Entretanto, poucos trabalhos relatam as propriedades elétricas do $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$, principalmente quando da adição de dopantes.

2) FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Semicondutores

Os materiais 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. Estes materiais apresentam condutividade entre 10^{-5} e 10^2 $(\Omega.\text{cm})^{-1}$ a 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 2.1). Tanto os elétrons promovidos para a banda de condução quanto os buracos da banda de valência podem conduzir a eletricidade.

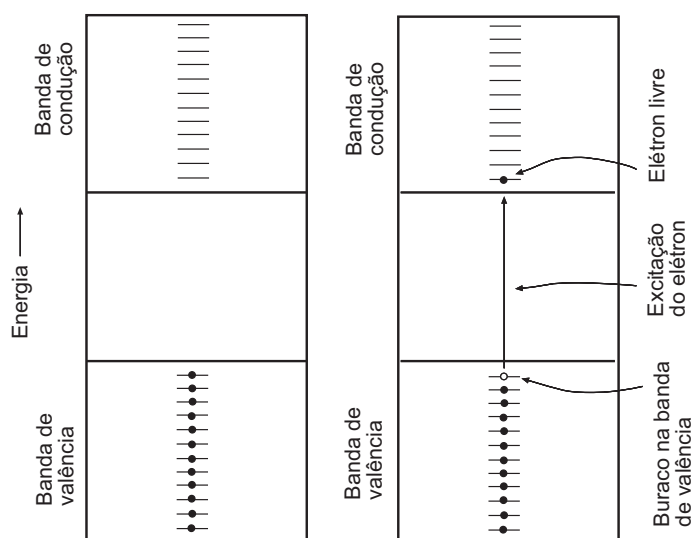


Figura 2.1 – Excitação térmica de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um semicondutor intrínseco (CALLISTER, 2002).

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 ao 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 proibida, próximo à banda de condução. Este dopante comporta-se então como um doador de elétrons e a condutividade predominante será dependente da concentração de portadores de cargas negativas na banda de condução, caracterizando desta forma um semicondutor extrínseco do tipo n (Figura 2.2).

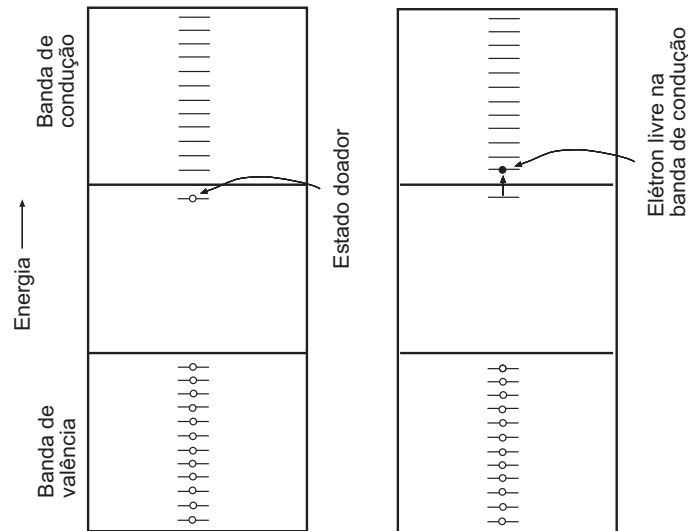


Figura 2.2 – Condução por excitação de um elétron de um estado doador para a banda de condução em um semicondutor extrínseco do tipo n (CALLISTER, 2002).

Quando um dopante com número de elétrons de valência menor que o da matriz substitui um átomo da rede cristalina, origina-se uma deficiência eletrônica vista como um buraco fracamente ligado ao átomo dopante, ocupando um estado de energia também situado dentro do intervalo de energia proibida, próximo à banda de valência. Assim, os elétrons da banda de valência são transferidos para esses estados aceitadores originando buracos na banda de valência. Portanto, a condutividade predominante depende da concentração de portadores de cargas positivas na banda de valência, caracterizando um semicondutor extrínseco do tipo p (Figura 2.3).

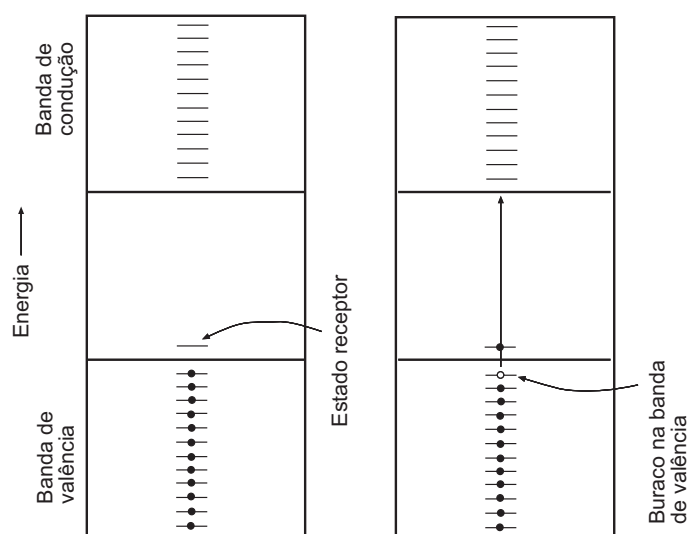


Figura 2.3 – Condução por excitação de um elétron da banda de valência para um estado aceitador (ou receptor) em um semicondutor do tipo p (CALLISTER, 2002).

Varistores

A não-linearidade E vs. J em cerâmicas não-ôhmicas é definida pela equação empírica:

$$J = k \cdot E^\alpha \quad (2.1)$$

sendo J a densidade de corrente (A/cm^2); k uma constante relacionada com a microestrutura do material; E o campo elétrico aplicado (V/cm) e α o coeficiente de não-linearidade (Figura 2.4).

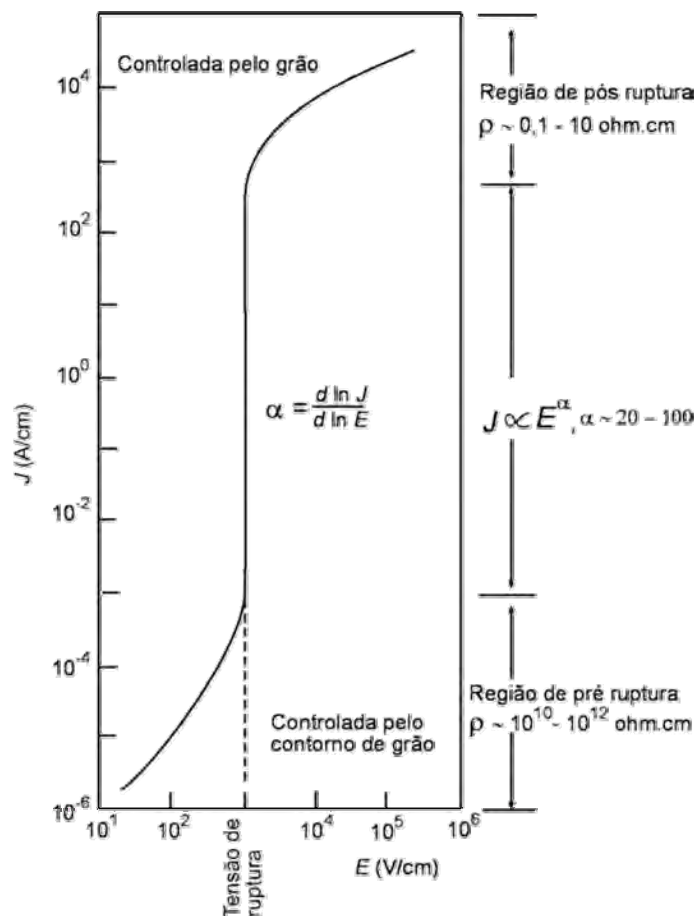


Figura 2.4 – Curva J vs. E não-ôhmica característica de materiais varistores.

O modelo mais aceito para descrever as propriedades não-ôhmicas de cerâmicas varistoras tem por base a presença de uma dupla barreira de potencial do tipo Schottky, localizada na junção entre os grãos, onde os grãos possuem uma característica tipo n (com uma alta concentração de vacâncias de oxigênio e dopantes doadores) e o contorno de grão, uma característica tipo p (com dopantes aceitadores segregados), formando então uma junção n-p-n.

Vários tipos de processamento têm sido utilizados na obtenção de cerâmicas varistoras, como mistura de óxidos, coprecipitação (MUSIC et al., 2003), sol-gel (ZHANG et al., 2005), desidratação por resfriamento rápido (freeze drying) (BELLINI; MORELLI; KIMINAMI, 2003), combustão (DE SOUZA et al., 2004) e método dos precursores poliméricos (Pechini) (LEITE, et al., 2003 e LEITE et al., 2005).

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. Estas técnicas garantem a homogeneidade atômica dos cátions no composto final, entretanto, apresentam custo elevado. O processamento convencional de mistura de óxidos é o mais utilizado em nível industrial por ser o de menor custo e proporcionar bons resultados

Dióxido de Estanho

O SnO_2 é um semicondutor do tipo n e apresenta uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo. Sua cela unitária contém seis átomos: dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio como ilustrado na Figura 2.5. Cada átomo de estanho está coordenado octaédricamente por oxigênios e os raios iônicos para o O^{2-} e Sn^{4+} são respectivamente 1,40 e 0,69 Å (JARZEBSKI; MARTON, 1976b).

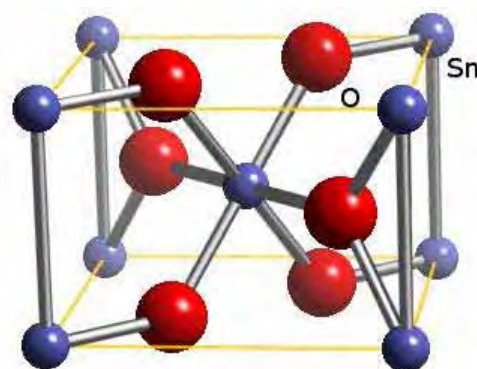
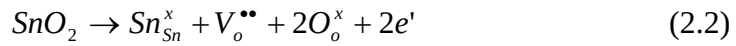


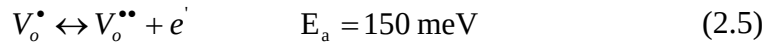
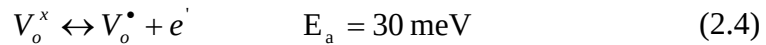
Figura 2.5 – Representação da cela unitária da estrutura cristalina do SnO_2 (WebElements periodic table).

O SnO_2 comporta-se como um semicondutor de banda larga na região de condutividade intrínseca, com intervalo de energia proibida de 3,5 eV. Sua condutividade elétrica resulta da existência 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 (KOHNKE, 1962) (equações 2.2 e 2.3):



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 ocorre apenas em temperaturas elevadas, 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 (1976a) 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 energia de ionização das vacâncias de oxigênio, respectivamente:

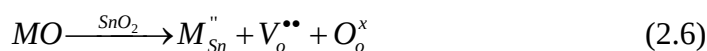


Como já mencionado, o SnO_2 puro não densifica durante a sinterização devido à predominância de mecanismos de transporte de massa não densificantes como evaporação-condensação que promovem apenas coalescência e crescimento de grãos (CERRI et al., 1996). Park, Hirota e Yamamura (1984) obtiveram uma densidade igual a 97% da densidade teórica do SnO_2 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 tem sido usada para promover a densificação de SnO_2 , como mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Dopantes utilizados com a finalidade de promover a densificação do SnO₂.

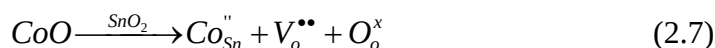
Substâncias	Referências
CuO	VARELA; WHITTEMORE; LONGO, 1990; ZUCA et al., 1991; DOLET et al., 1995; WANG et al, 2006a.
MnO ₂	CERRI et al., 1996; GOUVÊA; SMITH; BONNET, 1996a e 1996b; BUENO et al., 2004; ORLANDI et al. 2004.
CoO e Co ₂ O ₃	CERRI et al., 1996; MUCCILLO et al., 1997; CASTRO; ALDAO, 1998; VARELA et al., 1999.
ZnO	WANG et al., 2000; WANG et al., 2001.
Ni ₂ O ₃	LI et al., 2001a e 2001b; WANG et al., 2003.
Li ₂ O	LI et al., 2002a.

Óxidos de metais de transição (com fórmula geral MO) podem promover a densificação de cerâmicas à base de SnO₂. Estes cátions (átomos aceitadores) substituem íons de estanho e criam defeitos na rede cristalina de acordo com a equação:



A formação de vacâncias de oxigênio favorece o processo de difusão na rede do SnO₂, conduzindo a densificação.

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 que a formação de vacâncias de oxigênio pela substituição do íon Sn⁴⁺ por íons Co²⁺ favorece o processo de difusão e aumenta a densificação (equação 2.7).



O CoO pode segregar no contorno do grão do SnO₂ e criar uma grande concentração de vacâncias de oxigênio; uma nova fase é formada pela difusão para o contorno dos grãos de defeitos relacionados ao Co, gerando instabilidade para precipitação de estado sólido e influenciando assim na sinterização (VARELA et al., 1999; CASTRO; ALDAO, 1998; LI et al., 2001b).

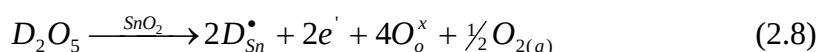
O cobalto atua também como formador da barreira de potencial do SnO_2 devido à presença de defeitos do tipo Co_{Sn}'' na região dos contornos de grão. A presença de metais segregados na região de contornos de grão leva a um enriquecimento desta região com espécies de oxigênio (O' e O'') (LEITE et al, 1999; LI et al, 2001a;.SANTOS et al., 2001; BACELAR et al., 2002).

Um outro grupo de óxidos utilizados como dopantes são citados por promoverem um aumento da condutividade elétrica no SnO_2 (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Dopantes utilizados com a finalidade de promover a condutividade elétrica do SnO_2 .

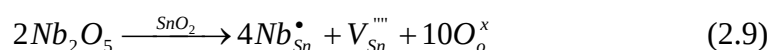
Substâncias	Referências
Nb_2O_5	PIANARO et al., 1995 e 1998; LEITE et al., 2006
Sb_2O_5	COX et al., 1982; ZUCA et al., 1991; SAHAR; HASBULLAH, 1995; MAZALI; LAS; CILENSE, 2003.
Ta_2O_5	ANTUNES et al., 1998; SANTOS et al., 2001; DHAGE; SAMUEL; RAVI, 2003.
V_2O_5	DHAGE; SAMUEL; RAVI, 2003.

A incorporação destes óxidos (doadores) com valência 5+ aumenta a condutividade elétrica no SnO_2 uma vez que existe uma compensação de cargas por um elétron extra como mostrado na equação abaixo:



em que D representa Nb, Sb, Ta e V.

Segundo Bueno et al. (1998), Li et al. (2001a e 2001b) e Bacelar et al. (2006), a presença de Nb_2O_5 leva à formação de defeitos na estrutura 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 $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5$ e verificaram que cerâmicas com 0,05% mol de Nb, sinterizadas a 1300°C em atmosfera de oxigênio a uma taxa de resfriamento de 2°C/min apresentaram o valor de $\alpha = 32$ e que este comportamento é dependente da temperatura de sinterização devido à mudança de defeitos dominantes associados com a interface entre os grãos de SnO_2 .

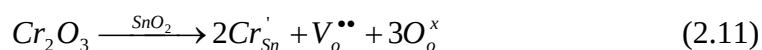
Segundo Bacelar et al. (2006), defeitos do tipo Co_{Sn}'' presentes na região de contorno de grão aprisionam os elétrons liberados pelo $\text{Nb}_{\text{Sn}}^\bullet$ (de acordo com a equação 2.8) e, deste modo, criam uma barreira de potencial na região de contorno de grão.

Uma vez obtidas cerâmicas à base de SnO_2 com elevadas densificação e condutividade elétrica, óxidos (aceitadores) compostos por metais com valência 3+ foram adicionados aos sistemas com a finalidade de melhorar suas propriedades varistoras. A Tabela 2.3 mostra os referidos óxidos e suas respectivas citações bibliográficas.

Tabela 2.3 - Dopantes utilizados com a finalidade de melhorar a propriedade varistora do SnO_2 .

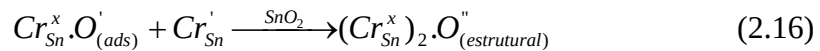
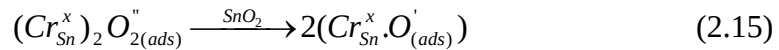
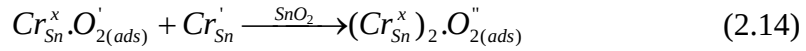
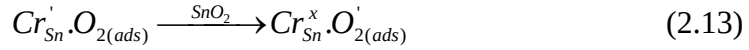
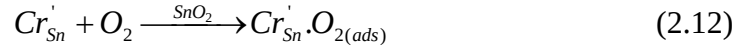
Substâncias	Referências
Cr_2O_3	PIANARO et al, 1995 e 1999; BUENO et al., 1998; MENEGOTTO et al., 2002.
La_2O_3	OLIVEIRA et al., 2001; ANTUNES et al., 2001; CÁSSIA-SANTOS et al., 2005.
Pr_2O_3	OLIVEIRA et al., 2002; BUENO et al., 2002a; WANG et al., 2004.
Fe_2O_3	ANTUNES et al., 2002; PARRA et al., 2005a.
Sc_2O_3	ZANG et al., 2004; WANG et al., 2005a.
Ga_2O_3	WANG et al., 2005b.
Y_2O_3	PARRA et al., 2005b.
Dy_2O_3	WANG et al., 2006b.

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 valor de $\alpha = 41$ e $E_R = 4000 \text{ V/cm}$. Segundo os autores a adição do Cr_2O_3 na rede do SnO_2 leva a substituição do Sn^{4+} pelo Cr^{3+} , de acordo com a equação 2.11:



Bueno et al. (1998) sugeriram que as propriedades elétricas dos sistemas varistores dependem da concentração de espécies de oxigênio nas interfaces dos contornos de grãos do

SnO₂. As equações de 2.12 a 2.16 foram então propostas para descrever o mecanismo de adsorção de espécies predominantes na interface do contorno de grão:



Utilizando espectroscopia de impedância, estes mesmos autores verificaram que espécies aceitadoras de elétrons como o $Cr_{Sn}^{' }$ e $C_{Sn}^{'' }$ geram sítios de adsorção na região de contorno de grão, induzindo a adsorção de $O^{' }$ e $O^{'' }$. Estes defeitos de cargas negativas ($V_{Sn}^{''''}$, $O^{' }$ e $O^{'' }$) presentes na região interfacial são estabilizados por defeitos de cargas positivas ($Nb_{Sn}^{\bullet}$ e $V_O^{\bullet\bullet}$) presentes na região de depleção, formando assim a barreira de potencial. A Figura 2.6 ilustra o modelo de formação da barreira de potencial para varistores à base de SnO₂ proposto por Bueno et al. (1998).

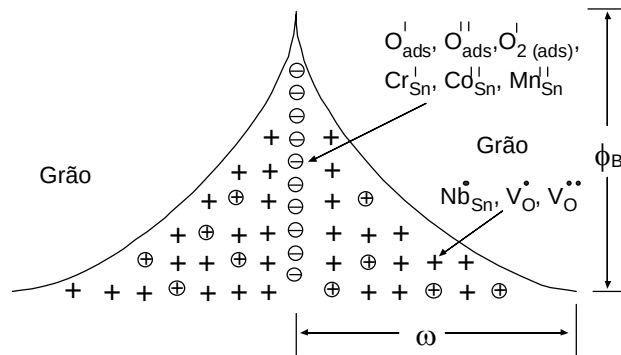


Figura 2.6 – Modelo de defeitos atômicos proposto por Bueno et al. (1998), descrevendo a barreira de potencial no contorno de grão em varistores à base de SnO₂.

Bueno et al. (2000) propuseram que a dupla barreira de potencial de cerâmicas à base de SnO₂ é tipo Schottky, semelhante ao sistema varistor tradicional à base de ZnO.

Segundo Pianaro et al. (1999) e Menegotto et al. (2002), a adição de Cr₂O₃ em concentrações superiores a 0,05% mol degrada as propriedades não-ôhmicas devido ao fato da microestrutura das cerâmicas mostrarem-se dependente da concentração de Cr₂O₃, diminuindo o tamanho de grão e a densidade, e conseqüentemente aumentando 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 do coeficiente de não-linearidade.

Fazendo uma analogia ao modelo proposto por Wang, Akbar e Madou (1998) para sensores de gases formados por semicondutores, uma vez que estes também consideram a presença de uma barreira de potencial do tipo Schottky localizada na junção entre os grãos, é possível compreender melhor a formação de espécies de oxigênio O' e O'' . De acordo com a Figura 2.7, quando o sensor de gás é exposto a uma atmosfera oxidante, os oxigênios adsorvidos na superfície dos grãos removem elétrons da banda de condução (aprisionando os elétrons), tornando-se negativamente carregados e formando assim a barreira de potencial no contato intergranular.

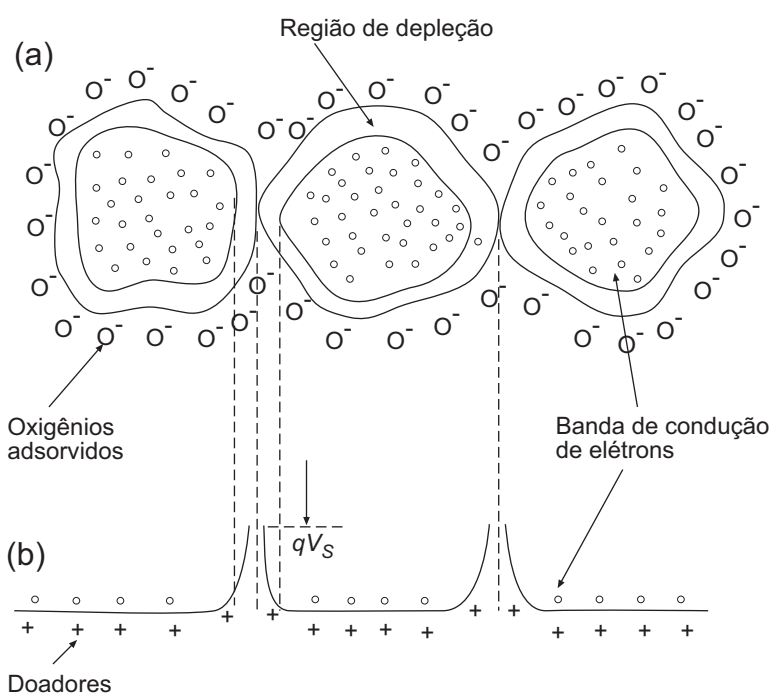


Figura 2.7 - Modelo utilizado para sensores de gases mostrando: (a) a região de depleção e (b) a barreira energética na região intergranular (WANG; AKBAR; MADOU, 1998).

Dióxido de Titânio

O TiO_2 , isomorfo ao SnO_2 , também apresenta estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo, estando cada átomo de titânio coordenado octaetricamente pelos oxigênios (Figura 2.8) e os raios iônicos para o O^{2-} e Ti^{4+} são, respectivamente, 1,40 e 0,605 Å. Entretanto outras estruturas cristalinas polimórficas também são observadas para o TiO_2 : tipo anatásio, também

com estrutura tetragonal e tipo brookita, com estrutura ortorômbica (CHUNG; LO; SAMORJAI, 1997).

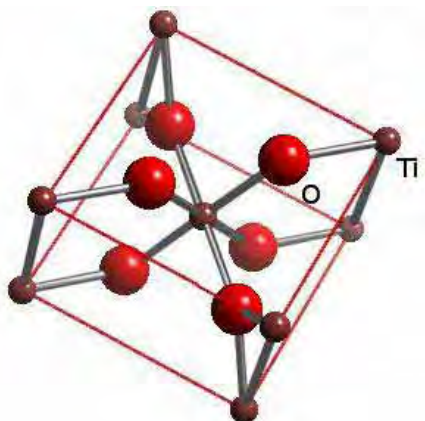


Figura 2.8 – Representação da célula unitária da estrutura cristalina do TiO_2 tipo rutilo (WebElements periodic table).

Um maior empacotamento pode ser observado na estrutura tipo rutilo quando comparada as demais estruturas do dióxido de titânio, na qual cada octaedro está ligado diretamente a outro por dois átomos de oxigênio, como mostrado na Figura 2.9. Esta diferença entre as duas estruturas cristalográficas implica em um índice de refração mais alto, maior estabilidade e maior densidade da forma rutilo.

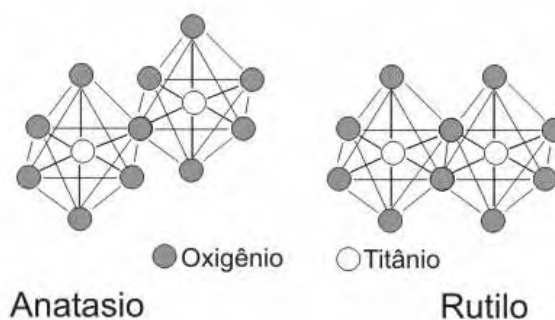


Figura 2.9 – Estruturas para o TiO_2 do tipo anatásio e rutilo, respectivamente.

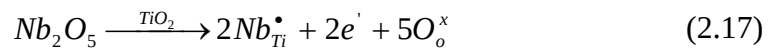
Segundo dados da literatura, há uma transformação da estrutura anatásio (mais estável em baixas temperaturas) para rutilo (estável em temperaturas elevadas) em função do tratamento térmico e a região de temperatura na qual ocorre esta transição de fase está entre 600 e 925°C (KUMAR et al., 1993; IZUTSU; NAIR; MIZUKAMI, 1997).

A temperatura exata desta transformação de fase é significativamente afetada pelas condições de preparação, pelo tamanho das partículas e pela quantidade de impurezas

presentes no sistema. Arroyo et al. (2002) estudaram o efeito do íon Mn^{2+} na transição de fase anatásio-rutilo do TiO_2 e observaram que, quando o Mn é adicionado em pequenas concentrações (até 1,5% mol), os íons Mn^{2+} são inicialmente incorporados nas posições intersticiais do TiO_2 e, como consequência a fase anatásio é estabilizada. Um aumento na temperatura de calcinação ($> 550^\circ C$) oxida o Mn^{2+} a Mn^{4+} , que é então incorporado nas posições substitucionais. Quando a concentração de Mn é igual ou maior a 2,0% mol, os íons Mn^{2+} , agora segregados na superfície das partículas, favorecem a nucleação do rutilo, diminuindo a temperatura de transição anatásio-rutilo. A transformação de fase para o sistema com 0,5% e 2,5%mol de Mn ocorre entre $550 - 800^\circ C$ e $650 - 700^\circ C$, respectivamente.

Varistores à base de TiO_2 projetados para operar em baixa voltagem foram inicialmente desenvolvidos em 1982 por Yan e Rhodes, que obtiveram valores do coeficiente de não-linearidade entre 3 e 4 quando doparam o TiO_2 com Nb e Ba. Cerâmicas varistoras para aplicação em baixas tensões à base de TiO_2 com diferentes tipos de dopantes continuaram a serem desenvolvidas visando principalmente o efeito dos dopantes nas propriedades elétricas, como mostra a Tabela 2.4.

De acordo com Yan e Rhodes (1982), a adição de dopantes pentavalentes (Nb_2O_5) diminui a resistividade do TiO_2 para valores aproximadamente entre $10-100 \Omega.cm$ a $25^\circ C$ através da doação de elétrons de condução (equação 2.17) e, também, por terem raios iônicos similar ao Ti^{4+} , apresentam facilidade para se solubilizar na rede do TiO_2 .



e

$$n = [Nb_{Ti}^{\bullet}] \quad (2.18)$$

onde n é a concentração eletrônica.

Yang e Wu (1995a) estudando o efeito da adição de Nb_2O_5 a cerâmicas varistoras à base de TiO_2 dopadas com Ba e Bi, observaram um valor do coeficiente de não-linearidade igual a 9,5 para o sistema contendo 0,25% mol de Nb. Também foi observado que a adição de Nb_2O_5 ao sistema provoca uma diminuição no tamanho médio de grãos uma vez que a dissolução do Nb na rede do TiO_2 aumenta a concentração de elétrons e a pressão parcial de oxigênio. Este aumento na pressão parcial de oxigênio diminui a concentração de vacâncias de oxigênio que são responsáveis pelo crescimento dos grãos.

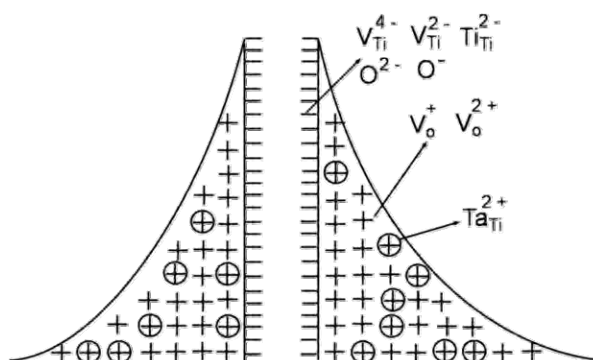
Tabela 2.4 - Dopantes utilizados com a finalidade de melhorar as propriedades elétricas do TiO₂.

Substâncias	Sistemas	Referências
Al ₂ O ₃ (0,01-0,3% mol)	TiO ₂	PENNEWISS; HOFFMANN, 1990
PbCO ₃	TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	WU; LAI, 1991
BaCO ₃ e Bi ₂ O ₃	TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	YANG; WU, 1995a
Nb ₂ O ₅ (0,125-1,0% mol)	TiO ₂ -BaCO ₃ -Bi ₂ O ₃ ,	YANG; WU, 1995b
Cr ₂ O ₃ (0-0,35% mol)	TiO ₂ -Nb ₂ O ₅	BUENO et al., 1996
SrCO ₃ (1,0% mol)	TiO ₂ -Nb ₂ O ₅ -Bi ₂ O ₃	SANTHOSH; KHARAT; DATE, 1996
Mn (0-20% mol)	TiO ₂ -Ba-Bi-Nb,	CHENG; WU, 1997
CaCO ₃ (0,5-2,0% mol)	TiO ₂ -Ta ₂ O ₅	WANG et al., 2002
Ta ₂ O ₅ e Cr ₂ O ₃	TiO ₂ -MnO ₂	SOUZA et al., 2002
Ta ₂ O ₅ (0,05-1,0% mol)	TiO ₂	LI et al., 2002b
CeO ₂ , Nb ₂ O ₅ , CaCO ₃ e SiO ₂	TiO ₂	LI et al., 2003
Bi ₂ O ₃ e BaO	TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ -MnO ₂	BOMIO et al., 2004
BaCO ₃ (0,5% mol)	TiO ₂ -Ta ₂ O ₅	GAIKWAD; NAVALE; RAVI, 2005
BaCl ₂ .2H ₂ O ,Bi(NO ₃) ₃ e NbCl ₅	TiO ₂	HSIANG; WANG, 2006
Cr ₂ O ₃ (0-0,05% mol)	TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ -MnO ₂	DE SOUZA et al., 2006

Bueno et al. (1996) mostraram que a adição de Cr₂O₃ no sistema TiO₂-Nb₂O₅ resulta em um aumento da resistividade elétrica devido à segregação de Cr na região de contorno de grão. De modo análogo ao SnO₂, a introdução de Cr₂O₃ na rede do TiO₂ conduz a substituição do Ti⁴⁺ pelo Cr³⁺ de acordo com a seguinte equação, proposta por Souza et al. (2004):



Na Figura 2.10 está ilustrado o modelo proposto por Li et al. (2002a) para formação da barreira de potencial em sistemas varistores à base de TiO₂-Ta₂O₅.

**Figura 2.10** – Modelo de defeitos atômico proposto por Li et al. (2002a), descrevendo a barreira de potencial no contorno de grão em varistores à base de TiO₂.

Estes defeitos gerados pela presença de pequena quantidade de Cr_2O_3 são fundamentais na formação da barreira de potencial nos contornos de grãos sendo, conseqüentemente, responsáveis pelas propriedades varistoras do TiO_2 . Entretanto, o excesso de Cr_{Ti}' destrói as características elétricas do material devido, provavelmente, a sua segregação nos contornos de grãos.

Sousa et al. (2002) estudaram a influência do Cr_2O_3 e do Ta_2O_5 nas propriedades elétricas do sistema $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2$ e observaram que a adição de 0,025% mol de Cr_2O_3 e 0,25% mol de Ta_2O_5 leva a um coeficiente de não-linearidade igual a 8 e $E_R = 34 \text{ V/cm}$. Também foi verificado que o aumento da concentração de Ta_2O_5 de 0,05 para 0,25% mol altera substancialmente o comportamento não-linear do sistema. As amostras com 0,05% mol de Ta_2O_5 apresentaram um comportamento resistivo e, com a adição de 0,25%mol foi observado um comportamento característico de varistores de baixa tensão. A adição de 0,025% mol de Cr_2O_3 ao sistema $\text{TiO}_2\text{-MnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ promoveu um aumento do coeficiente de não-linearidade de 2,6 para 8, resultado este, semelhante ao causado pela adição de Cr ao SnO_2 .

Bomio et al. (2004) investigaram a influência das condições de sinterização no comportamento não-linear do sistema $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}_2$ dopado com BaO e Bi_2O_3 e obtiveram um varistor de baixa tensão ($\alpha = 5$ e $E_R = 30 \text{ V/cm}$) pela substituição de Nb_2O_5 pelo Ta_2O_5 (sistema estudado previamente por Yang e Wu, 1995a). Neste trabalho também foi verificado que os parâmetros de sinterização (temperatura, tempo e taxa de resfriamento) afetam o coeficiente de não-linearidade, tensão de ruptura e tamanho médio de grãos do material. As melhores propriedades elétricas foram obtidas nas seguintes condições: 1400°C por 2 horas com taxa de esfriamento de 10°C/min .

De Sousa et al. (2006) observaram através de resultados de impedância que a adição de Cr^{3+} à matriz de TiO_2 contribui para a formação da barreira de potencial. Isso, conseqüentemente, contribui para o aumento da concentração de barreiras efetivas e leva a uma melhora das propriedades não-lineares e da tensão de ruptura. A adição de uma pequena quantidade de Cr_2O_3 (0,025% mol) leva a um aumento no valor do coeficiente não-linear e da tensão de ruptura, relacionados provavelmente à precipitação do Cr na região do contorno de grão. Entretanto, quantidades maiores de Cr_2O_3 (0,05% mol) aumentam a condutividade e diminuem o coeficiente não-linear, fenômeno este atribuído a um aumento da altura da barreira de potencial. A elevada concentração de doadores neste sistema provavelmente não tem energia suficiente para sobrepor a barreira de potencial, reduzindo o α , ou seja, deteriorando as propriedades elétricas.

De um modo geral, observa-se que o $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e o Cr_2O_3 têm um efeito extremamente importante no comportamento não-linear destes sistemas à base de TiO_2 , atuando de maneira semelhante aos sistemas à base de SnO_2 .

Sistemas Binários à base de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$

A analogia estrutural entre os dois óxidos SnO_2 e TiO_2 que compõem o sistema binário, cristalizando na estrutura tetragonal do tipo rutilo, tem sido um desafio na investigação da solução sólida $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ visando sua aplicação em cerâmicas com propriedades sensoras de gases (ZAKRZEWSKA; RADECKA; REKAS, 1997; RADECKA; ZAKRZEWSKA; REKAS, 1998; MOON; YU; CHOI, 2004; CARNEY; YOO; AKBAR, 2005).

As propriedades cristalográficas e termodinâmicas do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ têm sido investigadas a fim de se determinar o diagrama de fase (e conseqüentemente o *gap* de miscibilidade), determinar as temperaturas e composições críticas (T_C e X_C) acima das quais o sistema existe como solução sólida, ou seja, apresenta estabilidade, e de estudar a decomposição espinodal:

- PADUROW, 1956 $\rightarrow T_C = 1330^\circ\text{C}$ e $X_C = 50\%$,
- GARCIA; SPEIDEL, 1972 $\rightarrow T_C = 1475^\circ\text{C}$ e $X_C = 45\%$ e
- PARK; MITCHELL; HEUER, 1975 $\rightarrow T_C = 1430^\circ\text{C}$ e $X_C = 47\%$.

Estes autores realizaram estudos somente acima de 1000°C , uma vez que a cinética do estado sólido em cerâmicas é bastante lenta a temperaturas baixas devido ao baixo coeficiente de difusão. Naidu e Virkar (1998) contornaram esta limitação usando sal fundido de LiCl-KCl que facilita a difusão dos cátions Sn^{4+} e Ti^{4+} . Neste trabalho foi demonstrado que ocorre decomposição espinodal no sistema $(\text{Sn, Ti})\text{O}_2$ em baixas temperaturas (até 400°C).

A decomposição espinodal ocorre em sistemas binários e é caracterizada por um mecanismo pelo qual um sistema homogêneo se decompõe espontaneamente em duas fases isoestruturais. Assim, como uma decomposição “espontânea”, a decomposição espinodal ocorre porque no intervalo de composição no qual o processo acontece, qualquer flutuação na composição, por menor que seja, resulta num abaixamento da energia livre do sistema (BURKE, 1965). Como a energia livre ($\overline{\Delta G}$) varia acompanhando a formação das fases e depende da composição da solução, estas relações são melhores analisadas quando utilizamos

um diagrama energia livre-composição para uma temperatura em que exista solução sólida (Figura 2.11a).

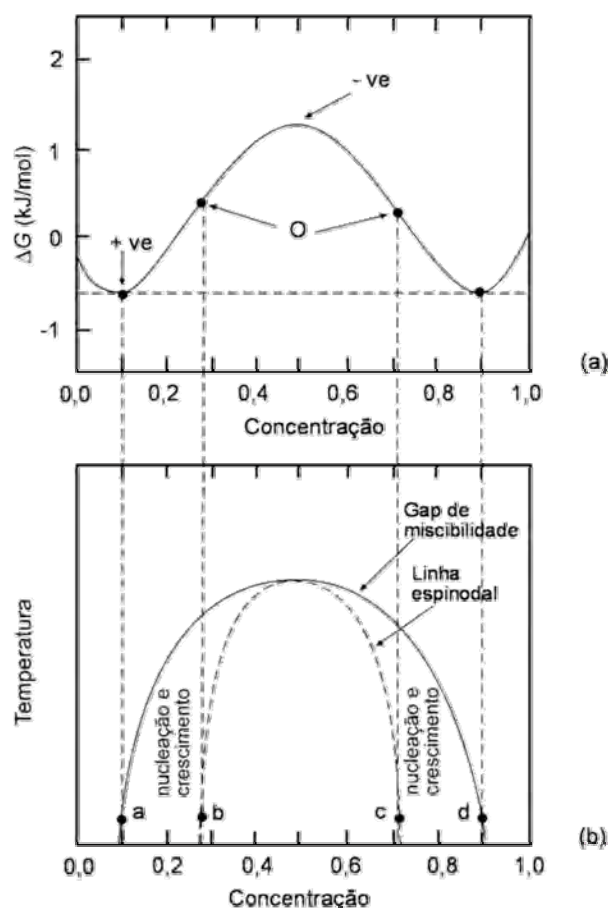


Figura 2.11 – (a) Energia Livre em função da concentração e (b) Diagrama de fase.

Na Figura 2.11a, as regiões entre os pontos **a** e **b** e entre **c** e **d**, onde a curvatura é positiva, ou seja, $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial C^2} > 0$ a decomposição é governada pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Já entre os pontos **b** e **c**, onde a inclinação da curva é negativa ($\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial C^2} < 0$), observa-se o mecanismo de decomposição espinodal. A linha espinodal, na Figura 2.11b, (local dos pontos de decomposição no diagrama de fase que satisfazem à condição na qual a derivada segunda da energia livre em relação à composição é zero – ponto de inflexão), identifica as temperaturas e as composições onde a decomposição espinodal pode ocorrer. Neste caso, a linha espinodal pode ser entendida como o limite entre as partes instáveis (região de decomposição espinodal) e metaestáveis (regiões de nucleação e crescimento) de uma região bifásica.

Na Figura 2.12 é ilustrado o diagrama de fase, proposto por Naidu e Virkar (1998), característico dos sistemas $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ em função da temperatura. As curvas experimentais

deste diagrama foram obtidas por Naidu e Virkar (1998), Yuan e Virkar (1988) e Park, Mitchell e Heuer (1975) para análise do *gap* de miscibilidade.

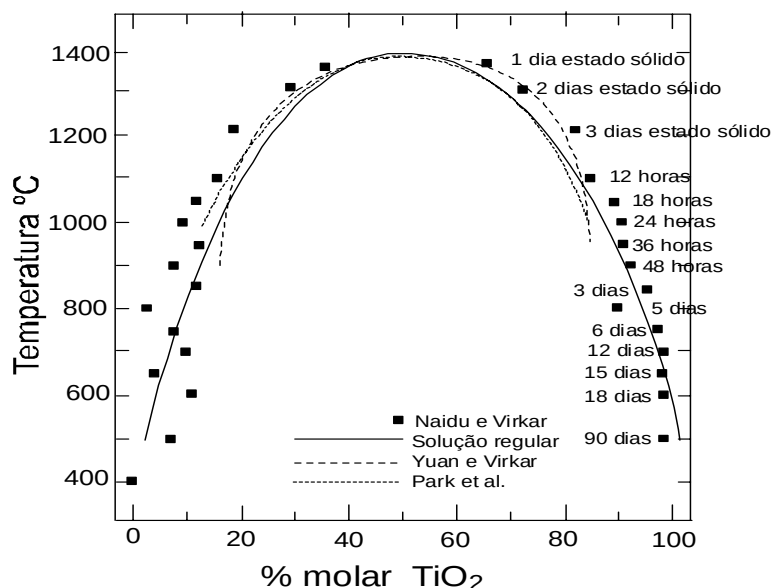


Figura 2.12 – Diagrama de fase do sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ determinado por Naidu e Virkar (1998).

Yuan e Virkar (1988) mostraram que a solução sólida quando aquecida abaixo da temperatura crítica decompõe espinodalmente em fases ricas em Ti e Sn. Eles investigaram também amostras preparadas pelo método de co-precipitação e sugeriram que amostras co-precipitadas, quando aquecidas até 800°C , apresentam a formação de uma única fase com estrutura rutilo e aquecendo o sistema até temperaturas iguais ou superiores a 900°C , durante diferentes intervalos de tempos, ocorre separação de fases. Baseados em estudos de difração de raios X do sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ calcinado a diferentes temperaturas, os autores demonstraram a existência de estruturas moduladas composicionalmente, durante o processo de separação de fase, revelados pelo aparecimento de picos de difração principalmente correspondente as reflexões de Bragg (110) e (101). Ainda neste trabalho, foi observado que os sistemas cerâmicos de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ que apresentam decomposição espinodal são extremamente sensíveis à presença de impurezas cujo estado de oxidação difere do estado de oxidação da matriz. Íons de valência menores que o da matriz (estado de oxidação $3+$ – Al_2O_3) contribuem para a cinética de decomposição espinodal e íons com valência maiores que o da matriz (estado de oxidação $5+$ – Ta_2O_5) retardam a cinética de decomposição espinodal.

Entretanto, existem poucas informações a respeito das propriedades ópticas e elétricas do sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$. As propriedades elétricas, sensoras e a sinterabilidade de alguns óxidos semicondutores podem ser controladas pelo uso de aditivos. Este controle é essencial para

obter um material de alto desempenho: como varistores, resistores, capacitores ou cerâmicas sensoras de gases. Bueno et al. (2002b) produziram um sistema à base de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ dopado com 0,05% mol de Nb_2O_5 com propriedades não-lineares características de um varistor de baixa tensão ($\alpha = 9$, $E_R = 420 \text{ V/cm}$, $T_{\text{grão}} = 11,1 \text{ } \mu\text{m}$ e $v_b = 0,46 \text{ V/barreira}$). Este comportamento está provavelmente relacionado com a presença de uma fase segregada entre os grãos que não foi detectada por difração de raios X ou SEM. A presença desta fase segregada é causada possivelmente pela decomposição espinodal.

Bueno et al. (2003) estudaram o comportamento de sinterização e do transporte de massa no sistema $(\text{Sn, Ti})\text{O}_2$ e observaram, além da alta densificação dos sistemas depois de sinterizados, a presença de dois mecanismos de transporte de massa influenciando a densificação do sistema: o primeiro ao redor de 1000°C governado principalmente pela difusão de átomos de Ti intersticiais e vacâncias de Ti e o segundo mecanismo, que ocorre entre $1100\text{-}1300^\circ\text{C}$, associado provavelmente à difusão de vacâncias de oxigênio, similar ao que ocorre no sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ e $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$.

Simões et al. (2005) investigaram o efeito da adição de La_2O_3 e da atmosfera de O_2 nas propriedades elétricas do sistema $(\text{Sn, Ti})\text{O}_2$ dopados com Co e Nb, obtendo valores de $E_R = 1500 \text{ V/cm}$ e $\alpha = 9$. Os resultados obtidos também indicaram que a adição de La aumenta a resistividade do sistema de forma semelhante ao comportamento do Cr. O tratamento térmico em atmosfera de O_2 favorece a obtenção de varistores de alta tensão, uma vez que esta molécula atua na formação da barreira de potencial.

Estes resultados indicam a importância de estudos no sentido de mostrar mais evidências experimentais a respeito das modificações estruturais e morfológicas promovidas pela presença de dopantes na rede do sistema binário $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ por meio da caracterização microestrutural e elétrica destes sistemas, visando sua aplicação com dispositivos varistores de baixa tensão.

Sementes de Crescimento

A aplicação de cerâmicas à base de SnO_2 como varistores de alta ou baixa tensão está diretamente associada à formação e a quantidade de barreiras de potencial localizadas na região de contorno de grãos e, que podem, por exemplo, ser controlada durante a sinterização e/ou pela quantidade de metais (dopantes) segregados ou precipitados na referida região. Sistemas varistores à base de SnO_2 , dopados com CoO , Nb_2O_5 e Cr_2O_3 apresentam uma tensão por barreira da ordem de $2,6 \text{ eV}$ e uma altura de barreira estimada em

aproximadamente 1,0 eV (BUENO et al., 2000) e, quando preparados pelo método convencional de mistura de óxidos, têm um tamanho médio de grãos que varia entre 2,5 e 5,5 μm , levando a uma tensão de ruptura da ordem de 4000-6000 V/cm (PIANARO et al., 1995).

Para obtermos varistores à base de SnO_2 com baixa tensão de ruptura, o tamanho médio de grãos necessariamente deve ser maior (da ordem de 20 μm) em relação aos varistores de SnO_2 já estudados (PIANARO et al., 1995 e 1999) para que seja obtido um menor número de barreiras efetivas por unidade de comprimento (espessura do varistor).

Uma das maneiras de obtermos um maior crescimento dos grãos é aumentando a temperatura e/ou o tempo de sinterização. Leite et al. (1999) relataram a relação entre o tamanho médio dos grãos e as condições de sinterização do sistema Sn-Co-Nb-Cr e observaram um aumento do tamanho médio de grão com o aumento da temperatura de sinterização. Entretanto, para a temperatura de sinterização de 1350°C, observa-se uma diminuição do coeficiente de não-linearidade, provavelmente associada ao processo de evaporação do SnO_2 que pode alterar a concentração de defeitos responsáveis pelo comportamento varistor. Santos et al. (2006) estudaram a influencia do tempo de sinterização nas características elétricas e microestruturais de varistores à base de SnO_2 e observaram que a tensão por barreira varia de acordo com o tempo de sinterização. O tempo de sinterização de 1 hora a 1300°C foi insuficiente para a formação das barreiras, assim como o tempo de 12 horas a 1350°C foi muito longo, causando a degradação das propriedades elétricas do material, provavelmente também associada à volatilização dos aditivos.

Outra maneira de obter um maior crescimento dos grãos, entretanto sem a utilização de uma temperatura e/ou tempo de sinterização muito elevado, é a adição de sementes responsáveis por favorecer o crescimento dos grãos.

Os trabalhos relatados na literatura sobre a utilização de sementes para favorecer o crescimento dos grãos e conseqüentemente obter varistores de baixa tensão são poucos e referentes apenas a sistemas à base de ZnO:

- Eda, Inada e Matsuoka (1983), adicionaram 10,0% de sementes de ZnO dopado com 0,5% mol de Ba (ordem de 63-105 μm) ao sistema varistor tradicional de ZnO e obtiveram grãos de até 500 μm e uma tensão de ruptura de 60 V/cm,
- Zhou e Yang (1995) estudaram o efeito da variação da quantidade de sementes de ZnO (entre 20-100 μm) adicionadas ao sistema varistor tradicional à base de ZnO dopado com Bi, Sb, Co, Mn e Cr e obtiveram uma tensão de ruptura de 260 V/cm quando 5,0% de semente foi adicionada ao sistema e

- Souza et al. (2003) investigaram o efeito da adição e também da variação da concentração de sementes nas propriedades elétricas de sistemas varistores à base de ZnO e constataram que a adição de sementes diminui a tensão de ruptura e aumenta o coeficiente de não-linearidade, sendo então efetiva na obtenção de varistores de baixa tensão. Quando da adição de 10,0% de sementes ao sistema, obtiveram uma tensão de ruptura de 400 V/cm e $\alpha = 13$.

Os resultados obtidos para o ZnO mostram que é possível a obtenção de varistores de baixa tensão utilizando sementes de crescimento.

De acordo com a literatura, dopantes como o CoO e o CuO alteram a microestrutura do SnO₂ e favorecem o crescimento dos grãos. Fayat e Castro (2003) estudando o efeito dos dopantes na microestrutura de cerâmicas à base de SnO₂ observaram grãos de até 20 µm para sistemas contendo 0,34 %mol de Co₂O₃ provavelmente favorecidos pela formação de vacâncias de oxigênio e por mecanismos de difusão no estado sólido. Lalande et al. (2000) observaram um tamanho médio de grãos da ordem de 10 µm em cerâmicas à base de SnO₂ dopadas com 7,5 %mol de CuO sinterizadas a 1400°C, provavelmente relacionado à formação de fase líquida durante a sinterização.

Desta forma, estudaremos também o efeito da adição e da variação da quantidade de sementes de crescimentos do tipo SnO₂-1,0% mol de CoO e SnO₂-1,0% mol de CuO adicionadas ao sistema SnO₂+ 1,0% mol de CoO + 0,05% mol de Nb₂O₅ por meio da caracterização microestrutural e elétrica dos sistemas, visando obter varistores de baixa tensão.

3) OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho teve como finalidade preparar cerâmicas à base de (Sn_{1-x}Ti_x)O₂ (0,50<x<10% mol) pelo método de mistura de óxidos, visando sua utilização como varistores de baixa tensão com tamanho de grãos, condutividade, coeficiente de não-linearidade e tensão de ruptura controlados, investigando a influência dos dopantes e da temperatura de calcinação em relação a microestrutura e as propriedades elétricas das cerâmicas.

Também foi proposto verificar o efeito da adição de sementes de crescimento (do tipo SnO₂-1,0% mol de CoO e SnO₂-1,0% mol de CuO) ao sistema varistor à base de SnO₂-CoO-Nb₂O₅ com relação a microestrutura e propriedades elétricas dos sistemas visando obter varistores de baixa tensão.

4) MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – MATÉRIAS PRIMAS

Os reagentes utilizados no processamento dos pós nesse trabalho são de natureza comercial, todos de grau analítico, cujas características estão mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características dos reagentes utilizados no processamento dos pós quanto à densidade teórica ($d_{teórica}$), à área superficial (S_{BET}) e ao tamanho médio de partículas (D_{BET}).

Reagente	Fórmula	Origem	Mol (g/mol)	$d_{teórica}$ (g/cm ³)	S_{BET} (m ² /g)	D_{BET} (μm)
Óxido de Cobalto	CoO	Aldrich	74,93	6,40	7,7	0,122
Óxido de Cobre	CuO	Riedel	79,55	6,31	5,2	0,183
Óxido de Cromo	Cr ₂ O ₃	Vetec	151,99	5,22	1,0	1,16
Óxido de Estanho	SnO ₂	Cesbra	150,71	6,95	3,8	0,229
Óxido de Nióbio	Nb ₂ O ₅	Puratronic	265,81	4,60	0,34	3,81
Óxido de Titânio	TiO ₂	Vetec	79,87	4,23	8,4	0,169
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Synth	60,10	-	-	-

O Nb₂O₅ e o Cr₂O₃ apresentaram maiores tamanhos de partículas em relação aos outros óxidos, portanto, necessitaram de uma desaglomeração prévia (em almofariz) para que pudessem estar homogeneamente distribuídos nos sistemas. O TiO₂ utilizado para a preparação do sistema binário (Sn,Ti)O₂ foi caracterizado previamente por XRD e apresentou picos referentes a fase anatásio.

4.2 - MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS PÓS – MISTURA DE ÓXIDOS

O processamento cerâmico consiste basicamente em uma mistura inicial e moagem dos óxidos, via úmido (utilizando isopropanol), para melhorar a homogeneização, 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.

4.2.1 - Sistemas Binários à base de SnO_2

A quantidade de cada óxido foi calculada em termos de porcentagem molar. Esses óxidos foram misturados e posteriormente homogeneizados utilizando moinho de bolas por 8 horas em meio de isopropanol. Após a moagem, os pós foram secos a 120°C , para eliminação do isopropanol, e peneirados em peneira de malha 50 mesh, e em seguida calcinados em diferentes temperaturas (700 , 800 , 900 , 1000 e 1100°C) por 2 horas. No processo de mistura de óxidos a dopagem ocorre por meio de reação no estado sólido em temperaturas elevadas.

4.2.2 - Sistemas à base de SnO_2 contendo Sementes de Crescimento

Sistemas contendo 99,0% mol SnO_2 + 1,0% mol CoO e 99,0% mol SnO_2 + 1,0% mol CuO foram preparados, homogeneizados e compactados uniaxialmente na forma de discos de uma polegada. Em seguida, estes sistemas foram sinterizados a 1400°C por 4 h em atmosfera de vapor de água. Estes compactos foram então triturados em almofariz e separados em diferentes tamanhos por meio de peneiras ($25\mu\text{m}$). Estas partículas foram adicionadas ao sistema SnO_2 + 1,0% mol de CoO + 0,05% mol de Nb_2O_5 nas quantidades de 0; 1,0; 5,0 e 10% em massa.

4.3 – COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO

Os pós foram compactados uniaxialmente na forma de discos de 12 mm de diâmetro e 2,0 mm de altura (empregou-se 0,80 g de pó na preparação de cada compacto), com uma pressão da ordem de 15 MPa e, em seguida, foram 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.

Durante a sinterização foram utilizadas, como suporte para os compactos, navículas de alumina e os compactos foram dispostos em colunas. Os primeiros compactos de cada coluna, inferiores e superiores, foram utilizados como proteção. Para a sinterização foi utilizado um forno tubular de resistência de MoSi_2 , com taxas de aquecimento e resfriamento programáveis.

As condições para a sinterização foram estabelecidas com base nos resultados previamente obtidos nos estudos de dilatometria dos sistemas. As condições estabelecidas para a sinterização foram: 1400°C por 4 horas para os sistemas com sementes de crescimento

e 1350°C por 4 horas para os sistemas $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$, sob atmosfera de vapor de água (fluxo de 50 cm^3/min) e com taxas de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. A escolha da temperatura de sinterização dos sistemas $(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$ também levou em conta a tentativa de evitar a formação da decomposição espinodal, observada em sistemas binários à base de SnO_2 e TiO_2 (NAIDU e VIRKAR, 1998).

Todos os sistemas foram sinterizados em atmosfera rica em vapor de água. Varela et al. (1990) estudaram a sinterização do MgO e observaram que o tamanho de grão cresce com o aumento da temperatura e tempo de sinterização quando esta ocorre em atmosfera de argônio, com pressão de vapor de água de 2,3 KPa. Para pressões parciais de vapor de água variando de 2,3 a 31,8 KPa foi verificado que, tanto a velocidade de sinterização como a velocidade de crescimento de grãos, são proporcionais à pressão de vapor de água elevado à 3/2. Isso sugere que o vapor de água promove a transferência de massa na superfície e que estes mecanismos estão controlando a densificação e o crescimento dos cristais.

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

$$d_v = \frac{m}{v} \quad (4.1)$$

sendo m a massa, v o volume ($\pi.r^2.d$), r o raio e d a espessura dos compactos.

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

$$d_A = \left(\frac{m_{\text{úmida}}}{m_{\text{imersa}}} \right) d_{\text{água}} \quad (4.2)$$

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

Para todos os sistemas foi calculada a densidade relativa (d_R) dos compactos sinterizados:

$$d_R = \left(\frac{d_A}{d_{teórica}} \right) 100 \quad (4.3)$$

sendo d_A a densidade do compacto sinterizado obtida pelo método de Arquimedes e $d_{teórica}$ a densidade teórica do SnO_2 que é o principal constituinte da matriz (6,95 g/cm³).

4.4 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 – 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:

$$D_{BET} = \frac{6}{d_{teórica} \cdot S_{BET}} \quad (4.4)$$

sendo $d_{teórica}$ a densidade teórica (g/cm³), S_{BET} (m²/g) a área superficial específica e D_{BET} (μm) o tamanho médio de partículas.

4.4.2 – Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

Na termogravimetria a massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a aquecimento controlado. O registro da curva TG permite obter conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra e dos intermediários. Na análise térmica diferencial, a diferença de temperatura entre a substância analisada e o material-referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma taxa de aquecimento constante. A curva DTA fornece informações a respeito da natureza das reações ocorridas na substância analisada com base na diferença de temperatura, ΔT , podendo ser

exotérmica ($\Delta T > 0$) ou endotérmica ($\Delta T < 0$). A caracterização por TG/DTA simultânea foi realizada no equipamento NETZSCH 490.

4.4.3 – 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 $50\text{ cm}^3/\text{min}$.

4.4.4 – Difração de Raios X

A difratometria de raios X foi utilizada para a identificação das fases formadas nas amostras. As medidas foram realizadas utilizando o método do pó, em um difratômetro de raios X Rigaku, modelo rint 2000, utilizando radiação K_α do tubo de cobre ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) e filtro de níquel. Nesta técnica um feixe de raios X de comprimento de onda λ incidindo sobre um cristal, sofre difração nos planos cristalográficos do material policristalino. A difração ocorre para todos os planos de espaçamento (d), que formam ângulos específicos com o feixe de raios X incidente (θ), de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.5)$$

A partir dos dados obtidos nos ensaios de XRD foi possível determinar as distâncias interplanares, d_{hkl} , que foram indexadas com os ângulos 2θ nos difratogramas e compara-las aos bancos de dados (JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para identificação dos compostos e fases presentes nos sistemas estudados.

4.4.4.1 – Método de Rietveld

O método de Rietveld (1969) consiste em refinar estruturas cristalinas fazendo uso de dados de difração de raios X ou nêutrons por pó. A estrutura cristalina é refinada de forma a

fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime o melhor possível do difratograma observado (PAIVA-SANTOS, 1990).

O padrão observado é definido pela intensidade dos pontos medidos (y_{io}) num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante. O difratograma calculado é definido pelos n pontos calculados (y_{ic}), nas mesmas posições dos pontos observados (y_{io}) (RIETVELD, 1969). O modelo pode ser refinado pela minimização do resíduo entre o valor experimental e o valor calculado utilizando método dos mínimos quadrados, segundo a expressão:

$$S = \sum w_i |y_{io} - y_{ic}|^2 \quad (4.6)$$

em que w_i é dado pela expressão:

$$(w_i)^{-1} = \sigma_i^2 = \sigma_{ip}^2 + \sigma_{ib}^2 \quad (4.7)$$

O termo σ_{ip} é o desvio padrão associado com os picos obtidos no difratograma de raios X e σ_{ib} é o desvio padrão associado com a intensidade de “background”.

O método de Rietveld permite realizar refinamento de cela unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial, simultaneamente. Os parâmetros de ajuste por refinamento incluem cela unitária, posição atômica e parâmetros térmicos. O método de Rietveld foi utilizado através do programa GSAS (General Structure Analysis System).

4.4.5 - Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do Ultravioleta-Visível

Na Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do UV-VIS utilizando a técnica de reflectância difusa, luz total refletida consiste na reflexão especular, na qual o ângulo incidente é igual ao ângulo de reflexão, e na reflexão difusa, na qual a radiação entra na amostra e sofre reflexão, refração, espalhamento e absorção, antes de deixar a superfície em todas as direções. Os espectros de absorção trazem informações sobre o comprimento de onda da luz absorvida, isto é, sobre a energia necessária para promover um elétron de um determinado nível de energia para um nível mais elevado. A interpretação dos espectros

constitui uma ferramenta muito útil para descrever e compreender os níveis de energia dos átomos e moléculas (LEVER, 1986; LEE, 1999). Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-VIS, pela técnica de reflectância difusa dos pós foram obtidos em espectrofotômetro Varian 5G UV-VIS-NIR 500, equipado com acessório que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas, num intervalo de 200 a 800 nm.

4.4.6 – Microscopia Eletrônica

4.4.6.1 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta muito importante para o entendimento das características microestruturais de materiais cerâmicos, quanto à distribuição de dopantes e características morfológicas do pó ou grãos. As amostras observadas por microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas a partir de uma suspensão do pó a ser analisado em etanol, submetida a ultra-som e depositadas sobre um porta-amostra, que é constituído por uma pequena grade de cobre (3 mm de diâmetro), recoberto com carbono. O microscópio utilizado para análise das partículas é da marca Philips, modelo CM-200.

4.4.6.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura tem como principal aplicação à observação da superfície de materiais. O microscópio utilizado para análise da microestrutura dos sistemas preparados é da marca TOPCON, modelo SEM-300. 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 Whell -SBT), com o objetivo 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. Uma fina camada de ouro foi depositada por “sputtering” durante 60 segundos sobre a superfície das amostras a fim de torná-las condutoras, uma vez que o feixe de elétrons poderia carregar a superfície das amostras. O tamanho médio de grãos dos compactos sinterizados foi determinado utilizando-se o método dos interceptos aplicado a micrografias de seções de superfícies polidas e com contornos de grãos revelados termicamente.

4.4.6.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Emissão de Campo

A operação do feixe de emissão de campo depende do princípio da física chamado emissão de campo, no qual, em alto vácuo, elétrons são fisicamente emitidos por uma ponta curvada de tungstênio muito fina, com um campo elétrico aplicado. A diferença de potencial de aceleração do feixe de elétrons é a diferença de potencial entre a ponta de tungstênio e o segundo ânodo. A diferença de potencial positiva de até 2000 V no primeiro ânodo controla a quantidade da emissão de elétrons. As amostras a serem observadas por FEG foram preparadas a partir de uma suspensão do pó a ser analisado em acetona, submetida a ultra-som e depositadas sobre substrato de silício. O microscópio utilizado para análise das partículas é da marca Zeiss FEG-VP, modelo Supra 35.

4.4.6.3 - Microscopia de Força Eletrostática

Microscopia de força atômica é uma técnica utilizada para obter imagens topográficas de ordem micrométrica e submicrométrica de superfícies. O perfil topográfico é obtido a partir das deflexões entre a sonda (ponteira) e a superfície da amostra. Para medir estas deflexões, um laser é focalizado sobre o suporte e a reflexão captada por um fotodiodo, no qual o sinal é tratado para gerar a imagem da superfície.

Um microscópio de força eletrostática nada mais é que um microscópio de força atômica modificado, onde são aplicadas duas tensões, V_{ac} (frequência f) e V_{dc} , entre a ponteira do microscópio e a base da amostra. Durante a varredura, o amplificador “lock-in” seleciona a parte do sinal do fotodiodo que vibra na frequência fundamental f e um sistema de realimentação é utilizado para manter a amplitude constante através do ajuste de V_{ac} quando existir um potencial eletrostático na superfície. Este sinal de ajuste é processado por um programa associado ao microscópio, de forma a visualizar simultaneamente o sinal relacionado com a força eletrostática e o sinal topográfico (GIRARD, 2001).

Quando uma tensão V é aplicada entre a amostra e a ponteira do microscópio, observa-se uma força eletrostática que pode ser escrita como:

$$F = \frac{1}{2} dC / dz V^2 \quad (4.8)$$

onde dC/dz é a variação da capacitância em função da distância de separação entre a ponteira e a amostra.

As medidas de MFE foram realizadas com equipamento da Digital Instruments (Nanoscope IIIa), em modo “tapping” de varredura, utilizando ponteira recoberta com cobalto.

4.4.7 - Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios X

As análises de espectroscopia de dispersão de energia de raios X possibilitam uma microanálise qualitativa, adquirida em curto intervalo de tempo, permitindo uma rápida avaliação da composição do material. A energia emitida na faixa de 0,1 a 20 keV, produz radiações características de cada elemento contido na amostra. As medidas foram realizadas utilizando-se o equipamento PGT Prism Digital Spectrometer, tendo como fonte do feixe de elétrons tanto o microscópio eletrônico de varredura, para análise dos sistemas sinterizados quanto o microscópio eletrônico de transmissão para a análise dos pós.

4.4.8 – Caracterização Elétrica

4.4.8.1 - Medidas de Tensão-Corrente

As medidas de tensão-corrente foram realizadas em atmosfera ambiente, utilizando uma fonte de tensão-corrente Keithley 237 (High Voltage Source Measure Unit), aplicando sucessivos pulsos com o aumento da tensão de 0 a 1100 V. A duração de cada pulso foi de 1 segundo. As faces das amostras, em forma de discos, foram lixadas para torná-las paralelas e em seguida metalizadas com ouro para formar os contatos elétricos.

O campo elétrico (E) e a densidade de corrente (J) foram obtidos a partir das medidas da corrente elétrica (I), gerada quando a amostra foi submetida a uma diferença de potencial (V) e as equações que relacionam estas variáveis são mostradas abaixo:

$$E = \frac{V}{d} \quad (4.9)$$

$$J = \frac{I}{A} \quad (4.10)$$

onde d (cm) é a espessura da amostra e A (cm²) é a área do eletrodo depositado na superfície da amostra.

Além do valor do coeficiente de não-linearidade α , outra característica também importante dos varistores é a sua tensão de ruptura (E_R) (CLARKE, 1999). Para valores de campos elétricos inferiores a E_R , o varistor comporta-se como um isolante. Acima de E_R , o varistor passa a apresentar uma grande condutividade comportando-se como um condutor de acordo com a equação 2.1. A tensão de ruptura foi obtida como sendo o campo elétrico referente à densidade de corrente igual a 1 mA/cm².

O valor de E_R é proporcional ao número médio de barreiras elétricas formadas (n), que é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão ($T_{grão}$), característico de cada sistema, e diretamente proporcional à tensão exibida por barreira (v_b). As equações são mostradas abaixo:

$$E_R = \frac{V_R}{d} \quad (4.11)$$

$$V_R = nv_b \quad (4.12)$$

e

$$n = \frac{d}{T_{grão}} \quad (4.13)$$

então, substituindo a equação 4.13 na equação 4.12, temos:

$$E_R = \frac{d}{T_{grão}} \cdot \frac{v_b}{T_{grão}} = \frac{v_b}{T_{grão}} \quad (4.14)$$

O valor de E_R governa o campo de aplicação dos varistores. Desta forma, variando-se o tamanho médio de grão para uma espessura fixa do material, ou vice-versa, mantendo-se fixo o tamanho médio de grão e variando-se a espessura, podem ser projetados varistores para aplicações em baixas, médias e altas tensões.

A corrente de fuga (I_f) foi determinada com o valor da corrente no ponto onde a tensão atingisse 70% da tensão de ruptura apresentada pela amostra. Quanto menor o valor de I_f , melhor o varistor.

4.4.8.1.1 - Medidas de Tensão-Corrente em função da Temperatura

As medidas de tensão-corrente em função da temperatura foram realizadas de acordo com a metodologia descrita no item anterior. As amostras lixadas e metalizadas foram montadas em um porta-amostra, e colocadas dentro do forno. As medidas foram realizadas, com um intervalo de temperatura entre 75°C à 225°C com degraus de 25°C. O tempo de estabilização em cada temperatura foi de 15 min.

A condução elétrica é principalmente influenciada pelo campo elétrico e/ou temperatura. No primeiro caso a emissão termiônica é do tipo Poole-Frenkel e no segundo caso, do tipo Schottky (SZE, 1981). A emissão tipo Poole-Frenkel assume a formação de armadilhas com potencial coulombiano na região de interface. A equação relevante é:

$$J_F = cE \exp[-(\phi - \beta\sqrt{E}) / kT] \quad (4.15)$$

Na emissão tipo Schottky os elétrons são emitidos através da barreira de potencial que é formada no contorno de grão pela ação da temperatura e do campo elétrico, que mudam a estrutura de bandas de energia próxima da interface. A equação relevante é:

$$J_S = A^* T^2 \exp[-(\phi - \beta\sqrt{E}) / kT] \quad (4.16)$$

onde A^* é a constante de Richardson, ϕ é a altura da barreira de potencial formada na interface, E é o campo elétrico e β é uma constante. A constante β na equação 4.15 e 4.16 esta relacionada á largura da barreira de potencial formada na interface de acordo com a relação:

$$\beta \propto (rw)^{-1/2} \quad (4.17)$$

onde r é o número de grãos por unidade de comprimento e w é a largura da barreira.

De acordo com as equações 4.15 e 4.16, a emissão tipo Schottky é mais influenciada pela temperatura enquanto a emissão tipo Poole-Frenkel é mais influenciada pela ação do campo elétrico externo.

4.4.8.2 - Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância $Z(\omega)$ consiste em submeter a amostra a ser analisada a uma tensão senoidal $V(t) = V_0 \exp(j\omega t)$ de frequência variável, fornecendo como resposta a corrente $I(t) = I_0 \exp(j\omega t + j\varphi)$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão e corrente. Esta relação pode ser expressa pela equação abaixo:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \exp(j\omega t)}{I_0 \exp(j\omega t + j\varphi)} = Z \exp(-j\varphi) \quad (4.18)$$

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

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) = Z' + j Z'' \quad (4.19)$$

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

Por meio das medidas de espectroscopia de impedância pode-se obter o valor da resistência elétrica da amostra e conseqüentemente a energia de ativação do processo.

As medidas de impedância foram realizadas em um impedâncímetro (HP 4192 A) numa faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz. As amostras lixadas e metalizadas foram montadas em um porta-amostra, e colocadas dentro de um forno. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura de 50°C a 400°C, com degraus de 50°C. O tempo de estabilização em cada temperatura foi de 15 minutos. Os cálculos das energias de ativação (E_a) foram realizados mediante o comportamento da condutividade do material com a temperatura utilizando a equação de Arrhenius:

$$\ln R = \ln A_0 + \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.20)$$

onde R é a resistência obtida dos espectros de impedância, k é a constante de Boltzman e T a temperatura.

4.4.8.3 – Medidas de Capacitância-Voltagem

As medidas de capacitância-voltagem foram realizadas à atmosfera e temperatura ambientes, em um impedâncímetro (HP 4192 A) numa frequência de 100 kHz. As faces das amostras, após torná-las paralelas, foram metalizadas com ouro para formar os contatos elétricos.

Os valores da altura da barreira de potencial (ϕ), largura da barreira de potencial (w), densidade de doadores no grão (N_d) e densidade de doadores na interface (N_{IS}) foram calculados de acordo com o modelo proposto por Mukae, Tsuda e Nagasawa (1979) para uma dupla barreira de potencial de natureza Schottky para varistores de ZnO.

A dependência da voltagem aplicada e da capacitância foi obtida utilizando-se a seguinte aproximação:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_o} \right)^2 = \frac{2}{q\epsilon_r\epsilon_o N_d} (\phi + V) \quad (4.21)$$

onde q é a carga do elétron (carga elementar), $\epsilon_r = k.\epsilon_o$ é a permissividade relativa (k é a constante dielétrica), ϵ_o é a permissividade no vácuo e C_o e C são as capacitâncias por unidade de área do grão sem e com a aplicação da tensão V , respectivamente.

A densidade de estados na interface entre os grãos foi estimada por:

$$N_{IS} = \left(\frac{2N_d\epsilon_r\epsilon_o\phi}{q} \right)^{1/2} \quad (4.22)$$

A condição de neutralidade elétrica do material é dada por:

$$N_{IS} = 2N_d.w \quad (4.23)$$

5) RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - Estudo do efeito da temperatura de calcinação na estrutura do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ - Caracterização do pó

A Tabela 5.1 apresenta a composição, em porcentagem atômica, dos sistemas preparados por mistura de óxidos. Como discutido na introdução, a adição de 1,0% mol de CoO ao SnO_2 leva a formação de vacâncias de oxigênio, favorecendo o processo de difusão, aumentando assim a densificação de sistemas varistores à base de SnO_2 e a adição de 0,05% mol de Nb_2O_5 aumenta a condutividade elétrica do SnO_2 . As concentrações de TiO_2 foram fixadas em 0,50; 1,0; 5,0 e 10% para que o *gap* de miscibilidade (Figura 2.12) fosse evitado. Nessa região do *gap* de miscibilidade o TiO_2 e o SnO_2 são imiscíveis e existe o fenômeno de decomposição espinodal, no qual a solução sólida se decompõe em camadas lamelares alternantes de SnO_2 e TiO_2 .

Tabela 5.1.1 - Composição em termos de porcentagem molar atômica dos sistemas estudados e nomenclatura adotada para cada sistema, onde C = Cobalto e N = Nióbio.

Composição dos Sistemas					Nomenclatura Adotada
%Sn	%Ti	%Co	%Nb	%Cr	
99,50	0,50	1,00	0,05	-	$\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$
99,00	1,00	1,00	0,05	-	$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$
99,00	1,00	1,00	0,05	0,05	$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$
99,00	1,00	1,00	0,05	0,10	$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$
95,00	5,00	1,00	0,05	-	$\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$
90,00	10,00	1,00	0,05	-	$\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$

A dopagem do material foi feita em termos de porcentagem molar atômica. Desta forma, o sistema binário $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, corresponde a matriz das composições preparadas, ou seja, para o sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$, (99,50% de Sn + 0,50% de Ti) corresponde a 98,95% mol do sistema, e assim respectivamente para todos os sistemas.

Estudou-se o efeito da temperatura de calcinação na formação de solução sólida e na morfologia da microestrutura do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ utilizando análises de TG/DTA, área superficial, dilatometria, espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis, FEG, TEM, XRD e método de Rietveld. A calcinação prévia do material, antes da sinterização, teve

como principal função a formação de solução sólida entre a matriz e os dopantes do sistema em questão, proporcionando conseqüentemente uma melhor distribuição dos dopantes.

5.1.1 - Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

A Figura 5.1.1 mostra as curvas TG/DTA obtidas com uma razão de aquecimento de 10°C/min para amostra do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$.

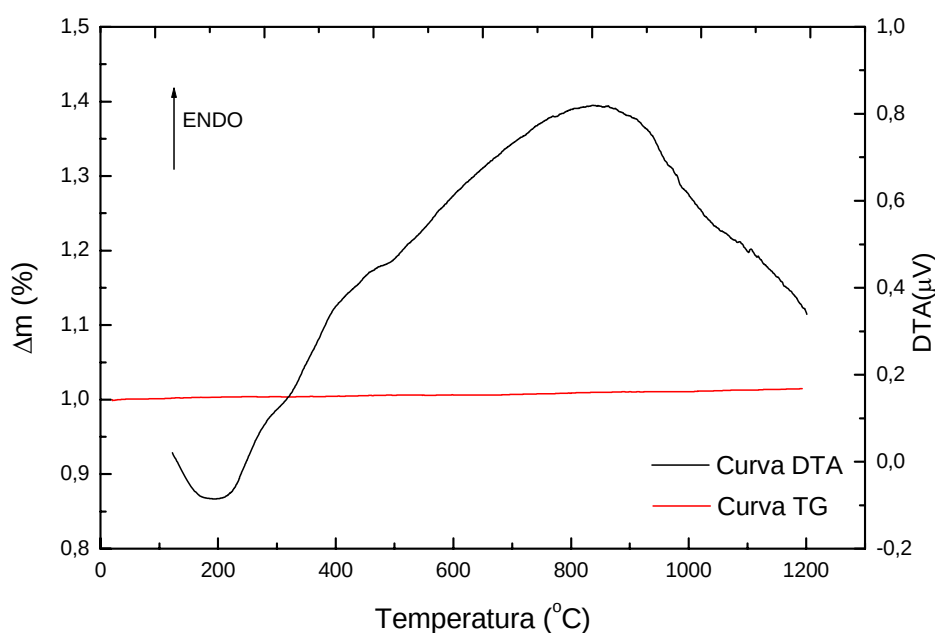


Figura 5.1.1 – Curva TG/DTA do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ (taxa de aquecimento: 10°C/min; atmosfera: ar sintético seco; fluxo: 100 mL/min; cadinho de alumina).

Na curva DTA da Figura 5.1.1 é possível observar uma grande banda na região entre 750 e 850°C, possivelmente relacionados à transformação da fase anatásio para a fase rutilo, do TiO_2 e a formação da solução sólida entre o SnO_2 e o TiO_2 . A partir destes resultados foram fixadas temperaturas de calcinação nesse intervalo (700, 800, 900, 1000 e 1100°C por 2 horas) a fim de observarmos indícios destas transformações e da formação da solução sólida.

5.1.2 - Área Superficial

Os valores de área superficial (S_{BET}) e diâmetro médio de partículas (D_{BET}) do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado em diferentes temperaturas, estão apresentados na Tabela 5.1.2.

Tabela 5.1.2 - Valores de área superficial e tamanho médio de partículas obtidos para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado em diferentes temperaturas.

$T_{\text{CALCINAÇÃO}} (^{\circ}\text{C})$	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$D_{\text{BET}} (\mu\text{m})$
Sem calcinação	4,6	0,254
700	3,0	0,393
800	4,7	0,250
900	2,1	0,555
1000	2,6	0,448
1100	1,4	0,801

Analisando os dados da Tabela 5.1.2 e considerando que para valores de área superficial inferiores a $10 \text{ m}^2/\text{g}$ existe um erro experimental de aproximadamente 10%, pode-se considerar que para temperaturas de calcinação até 800°C não há variação significativa na área superficial. Para temperaturas iguais e maiores que 900°C é possível observar um aumento do tamanho das partículas, o que se explica pela tendência de formação de pescoços.

5.1.3 - Comportamento de Sinterização – Dilatometria

O efeito da temperatura de calcinação na sinterização do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ foi estudado por dilatometria e os resultados estão ilustrados nas Figuras 5.1.2 e 5.1.3.

Nas curvas taxa de regressão linear da Figura 5.1.2b pode-se observar a presença de dois picos para os sistemas calcinados até 800°C . O primeiro pico em torno de 900°C e o segundo na região entre $1200\text{-}1300^{\circ}\text{C}$, provavelmente relacionados a dois mecanismos de densificação. Segundo Bueno et al. (2003), o primeiro mecanismo de transporte de massa no sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, que ocorre em torno de 900°C , deve estar associado ao TiO_2 (fase anatásio) que ainda não reagiu, ou seja, não formou solução sólida com o SnO_2 . Este mecanismo é governado principalmente pela difusão de átomos de titânio intersticiais e vacâncias de titânio.

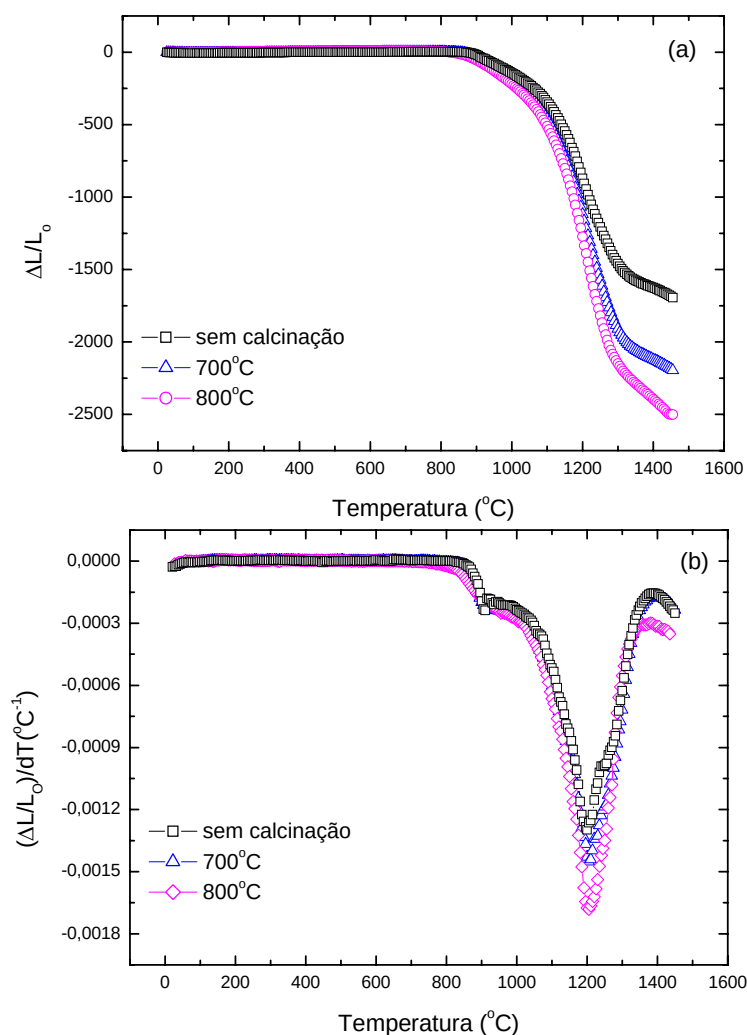


Figura 5.1.2 – Dilatogramas do sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$ calcinado até 800°C: (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear em função da temperatura

Já o mecanismo que é ativado a temperaturas entre 1100-1300°C é similar ao que ocorre no sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ e $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$, estudado por Cerri et al. (1996), promovido principalmente pela difusão das vacâncias de oxigênio. Para calcinações efetuadas em um intervalo de temperaturas igual ou superior a 900°C (Figura 5.1.3b), somente um pico no intervalo entre 1200-1300°C é observado, indicando um único mecanismo de densificação, característico dos sistemas $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ e $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$. Nesta região já temos provavelmente o TiO_2 na forma rutilo e o início da formação da solução sólida responsável pelo favorecimento da densificação.

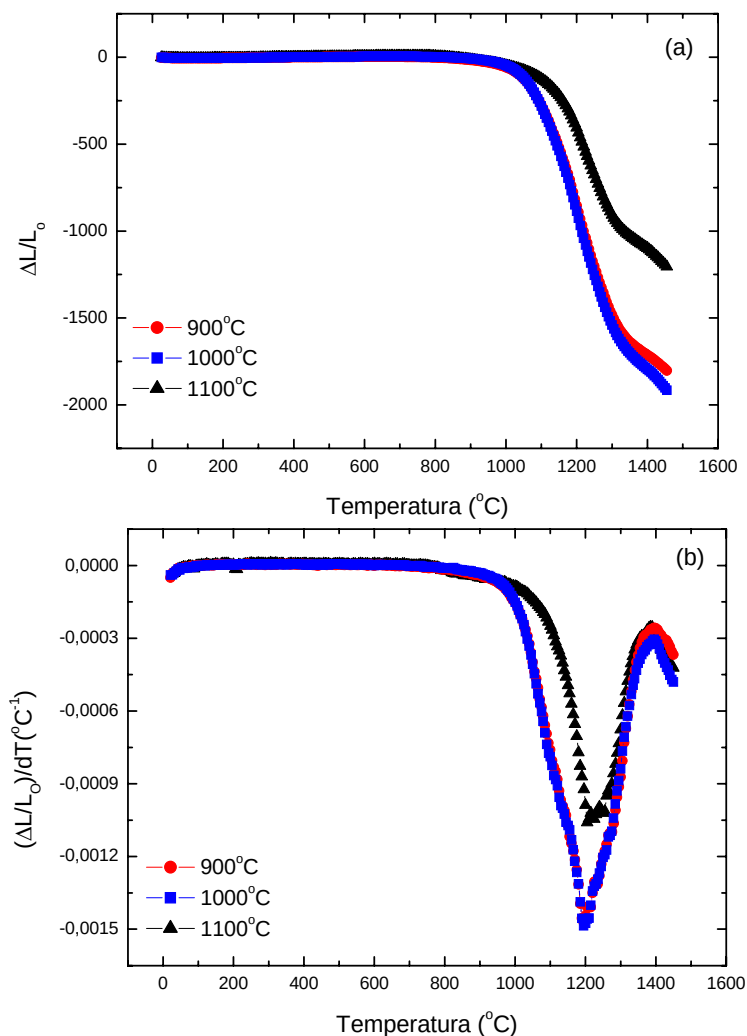


Figura 5.1.3 – Dilatogramas do sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$ calcinado acima de 800°C: (a) Retração linear e (b) Taxa de retração linear em função da temperatura

5.1.4 - Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis para o sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas estão ilustrados na Figura 5.1.4.

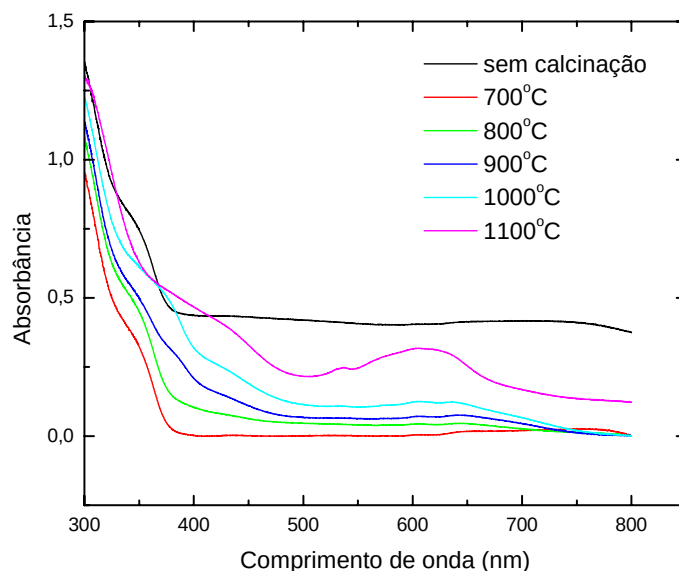


Figura 5.1.4 – Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis obtidos para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado a diferentes temperaturas.

Nos espectros da Figura 5.1.4 observa-se uma banda de absorção na região de comprimento de onda inferior a 380 nm, para o sistema calcinado a 700°C. Esta banda de absorção é referente ao *band gap* do material, que corresponde ao intervalo de energia proibida entre a banda de valência e a banda de condução. Nota-se também que, a medida que a temperatura de calcinação aumenta, ocorre um deslocamento desta banda referente ao *band gap* do material para regiões de maiores comprimentos de onda, indicando provavelmente uma diminuição do intervalo de energia proibida. Para os sistemas calcinados em temperaturas iguais ou superiores a 900°C, observa-se a presença de bandas de menor intensidade em região de menor energia, o que provavelmente está relacionado à presença de níveis intermediários na região de energia proibida. Para o sistema calcinado a 1100°C é possível observar a presença de duas bandas (aproximadamente entre 520-540 e 550-670 nm) que podem estar relacionadas à formação de solução sólida entre o SnO_2 e o TiO_2 . A Figura 5.1.5 apresenta uma ilustração esquemática deste modelo proposto.

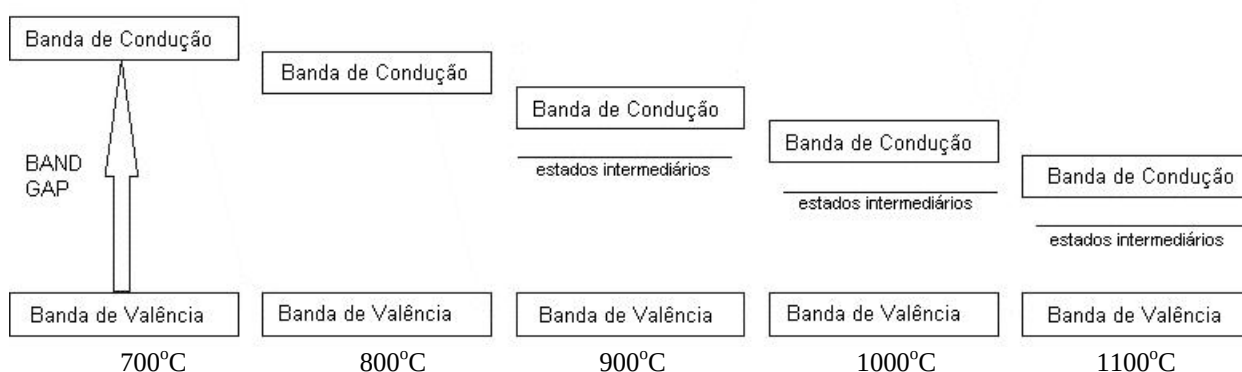


Figura 5.1.5 – Ilustração esquemática do comportamento do *band gap* do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, em função da temperatura de calcinação.

A partir da Figura 5.1.4, podemos então estimar o valor do *band gap* óptico (E_g) transformando os valores de comprimento de onda (nm) em energia (eV) através da equação abaixo:

$$eV = \frac{1240}{\lambda} \quad (5.1)$$

Multiplicando os valores de energia (eV) pela intensidade dos espectros, obtém-se o coeficiente de absorção. A Figura 5.1.6 ilustra os gráficos do coeficiente de absorção vs. eV. Os valores de E_g foram obtidos pela intersecção com o eixo x (ou seja, $y = 0$) da extrapolação da regressão linear da região de baixa energia dos espectros (TANDON; GUPTA, 1970).

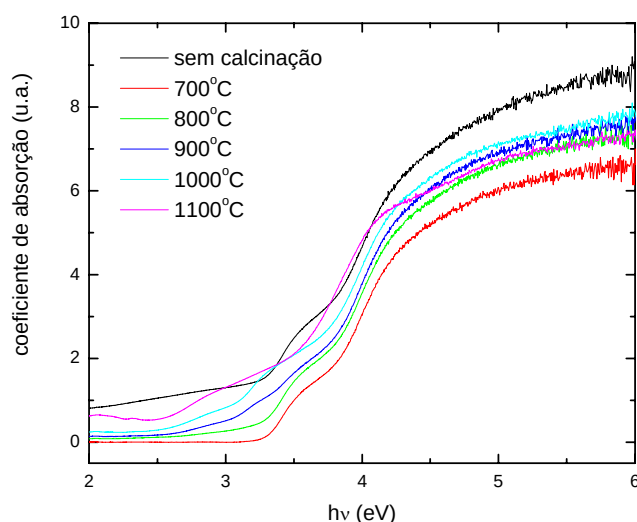


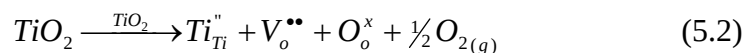
Figura 5.1.6 - Espectros na região do UV-Vis para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas.

Os valores de E_g obtidos (Tabela 5.1.3) corroboram com o modelo proposto (Figura 5.1.5), indicando uma diminuição do *band gap* com o aumento da temperatura de calcinação. O *band gap* do TiO_2 e do SnO_2 é aproximadamente 3,1 eV e 3,6 eV, respectivamente (ZAKRZEWSKA, 2001).

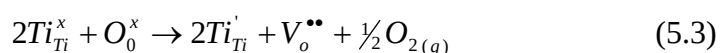
Tabela 5.1.3 – Valores de E_g para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ em função das diferentes temperaturas de calcinação.

$T_{\text{calcinação}} (^{\circ}\text{C})$	$E_g (\text{eV})$
Sem calcinação	3,01
700	3,29
800	3,20
900	2,84
1000	2,36
1100	2,27

Sambrano et al., (1997) observaram um decréscimo do *band gap* do TiO_2 , relacionado a formação de vacâncias de oxigênio:



A criação de defeitos intrínsecos na estrutura do TiO_2 promove a redução dos átomos de titânio. Os defeitos induzidos pelo processo de redução no TiO_2 são vacâncias de oxigênio e titânio intersticial e sua importância relativa é governada principalmente pela temperatura. Vacâncias de oxigênio dominam abaixo de 1000°C . Para interpretar o comportamento elétrico, podemos assumir que um íon intermediário ao Ti^{4+} e Ti^{2+} , o íon Ti^{3+} , pode também ser formado durante a formação da vacância, de acordo com a seguinte equação:



Esta suposição concorda com os resultados observados posteriormente para a redução superficial do SnO_2 (Sensato et al., 2001) e do sistema binário $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ (Sambrano et al., 2003).

5.1.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura por Feixe de Emissão de Campo

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura utilizando feixe de emissão de campo para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado a diferentes temperaturas estão ilustradas na Figura 5.1.7.

Observa-se em todas as micrografias a presença de aglomerados com uma distribuição heterogênea do tamanho das partículas. Nota-se também um aumento do tamanho das partículas em função da temperatura. Este comportamento é mais significativo em temperaturas iguais ou maiores a 900°C , o que corrobora com os resultados obtidos a partir de valores de área superficial pelo método BET, onde foi observado um tamanho médio de partículas da ordem de $0,3 \mu\text{m}$ para os sistemas calcinados até 800°C e de $0,5\text{-}0,8 \mu\text{m}$ para os sistemas calcinados em temperaturas iguais e maiores a 900°C . Este aumento no tamanho médio das partículas está relacionado à formação de pescoços entre as partículas.

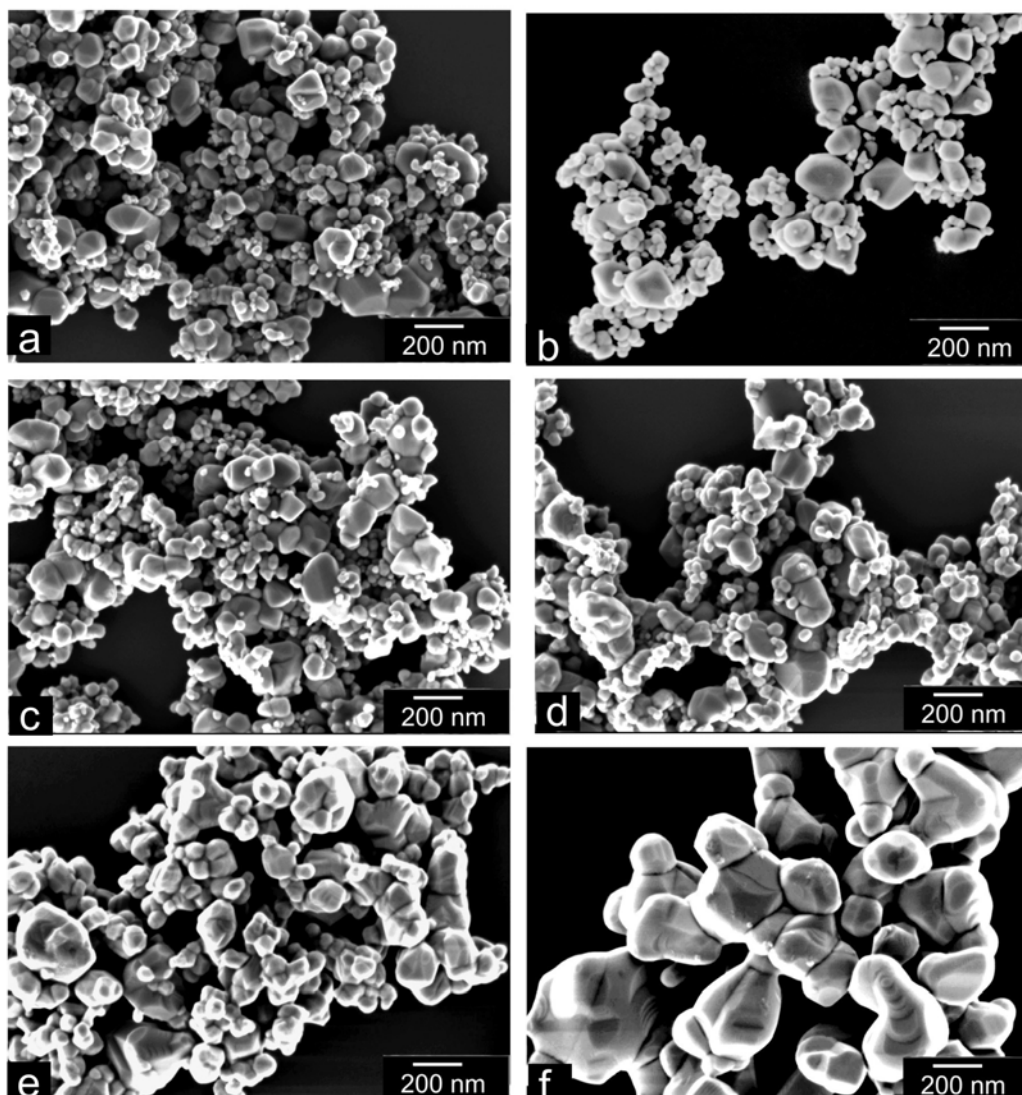


Figura 5.1.7 – Micrografias obtidas por FEG do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado a (a) sem calcinação, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) 1000°C e (f) 1100°C.

5.1.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão aliadas aos espectros de energia dispersiva de raios X para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ estão apresentadas nas Figuras de 5.1.8 a 5.1.15. As análises foram realizadas com o objetivo de determinar a estrutura e composição das partículas do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado a diferentes temperaturas e também determinar a possível formação de solução sólida entre o SnO_2 e o TiO_2 .

A Figura 5.1.8 ilustra uma micrografia do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado a 800°C, onde é possível observar a heterogeneidade no tamanho das partículas.

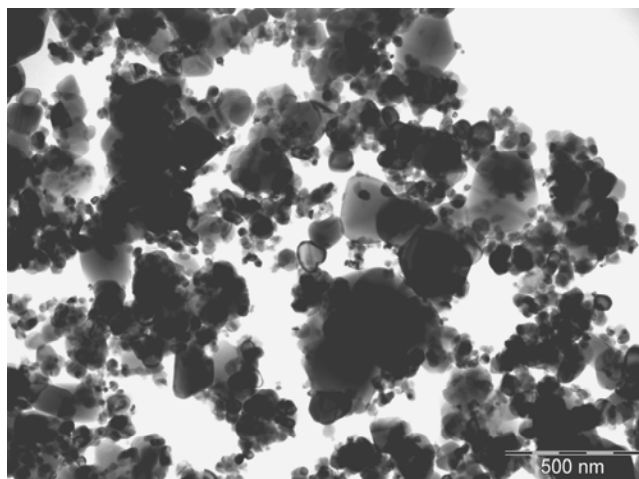


Figura 5.1.8 – Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$, calcinado 800°C em campo claro.

Utilizando EDX foi possível fazer uma análise da constituição química das partículas do sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$ calcinado a 800°C (Figura 5.1.9).

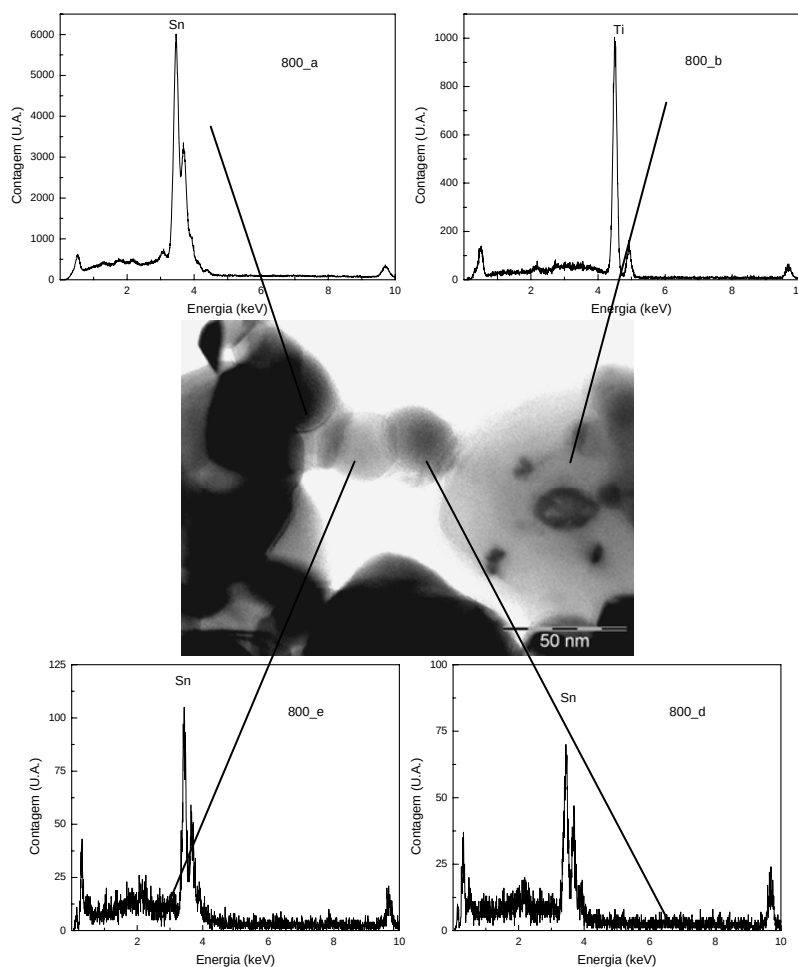


Figura 5.1.9 - EDX e Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$, calcinado 800°C em campo claro.

Observa-se na Figura 5.1.9 que a maioria das partículas analisadas são constituídas apenas de Sn, uma vez que este constitui a matriz do sistema. Partículas constituídas apenas de Ti também foram observadas. Partículas apresentando solução sólida entre o SnO_2 e o TiO_2 não foram observadas nesta temperatura de calcinação.

A Figura 5.1.10 ilustra uma micrografia do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a 1000°C . Nesta micrografia também foi observado que o tamanho das partículas é bastante heterogêneo.

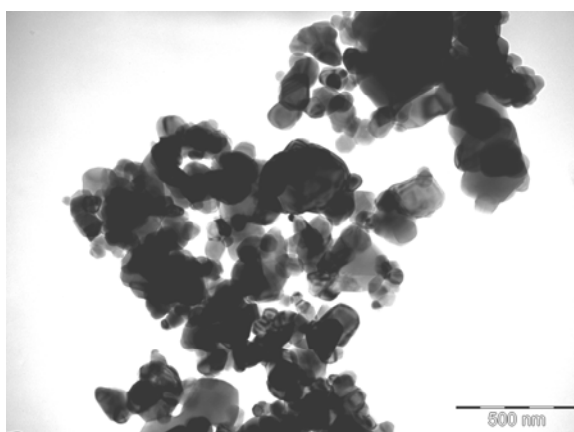


Figura 5.1.10 - Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 1000°C em campo claro.

As Figuras 5.1.11 e 5.1.12 ilustram as análises por EDX do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado a 1000°C . Embora ainda seja possível encontrar partículas constituídas somente de Sn, observamos indícios de formação da solução sólida entre o Sn e o Ti, com maior quantidade de Sn.

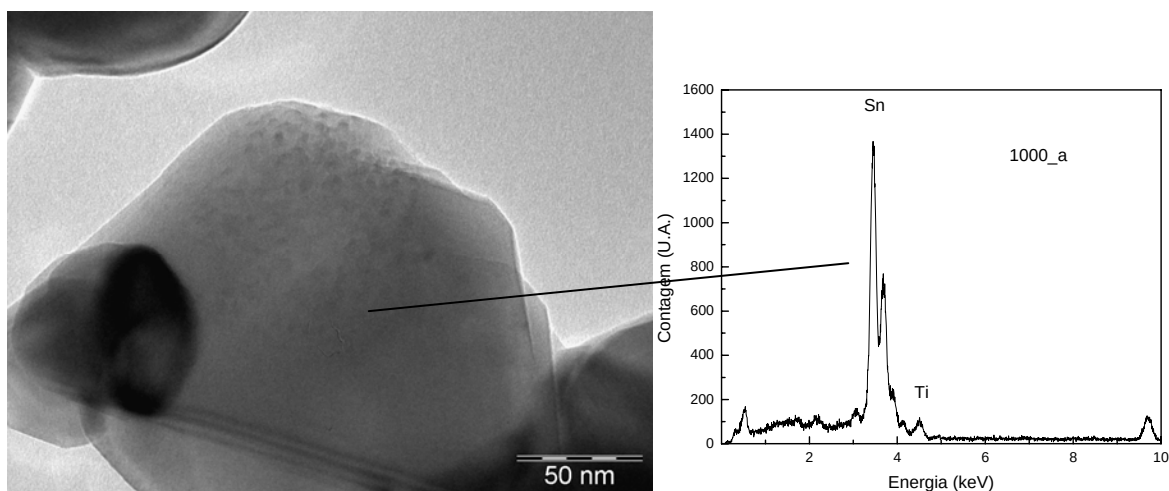


Figura 5.1.11 - EDX e Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 1000°C em campo claro.

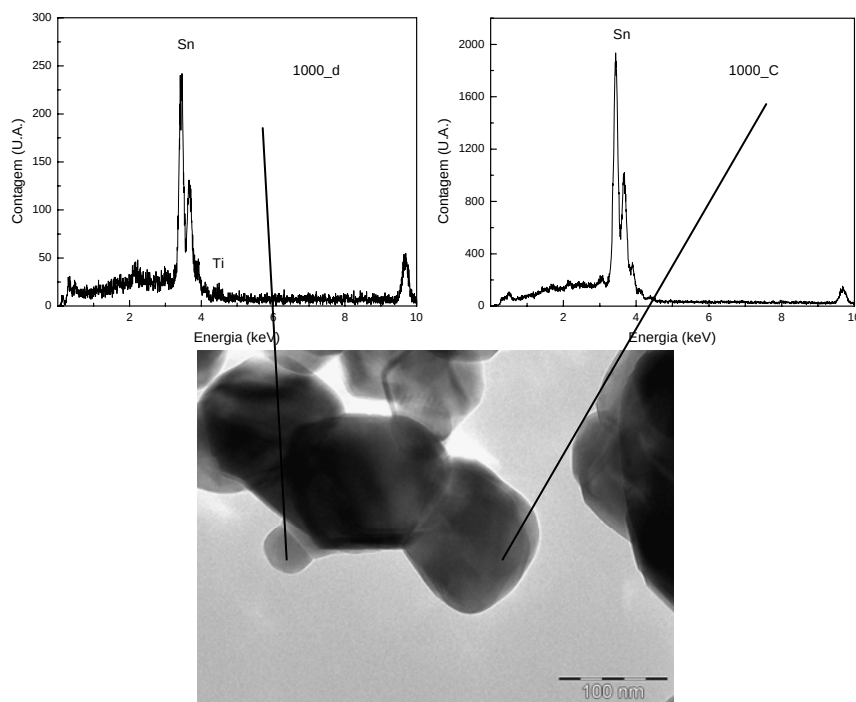


Figura 5.1.12 - EDX e Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$, calcinado 1000°C em campo claro.

Na Figura 5.1.13 observa-se também, em uma das partículas analisadas, indícios da formação de solução sólida, entretanto agora com maior quantidade de Ti. A partir da difração de elétrons realizada nesta região, não foi possível a identificação de nenhuma fase conhecida.

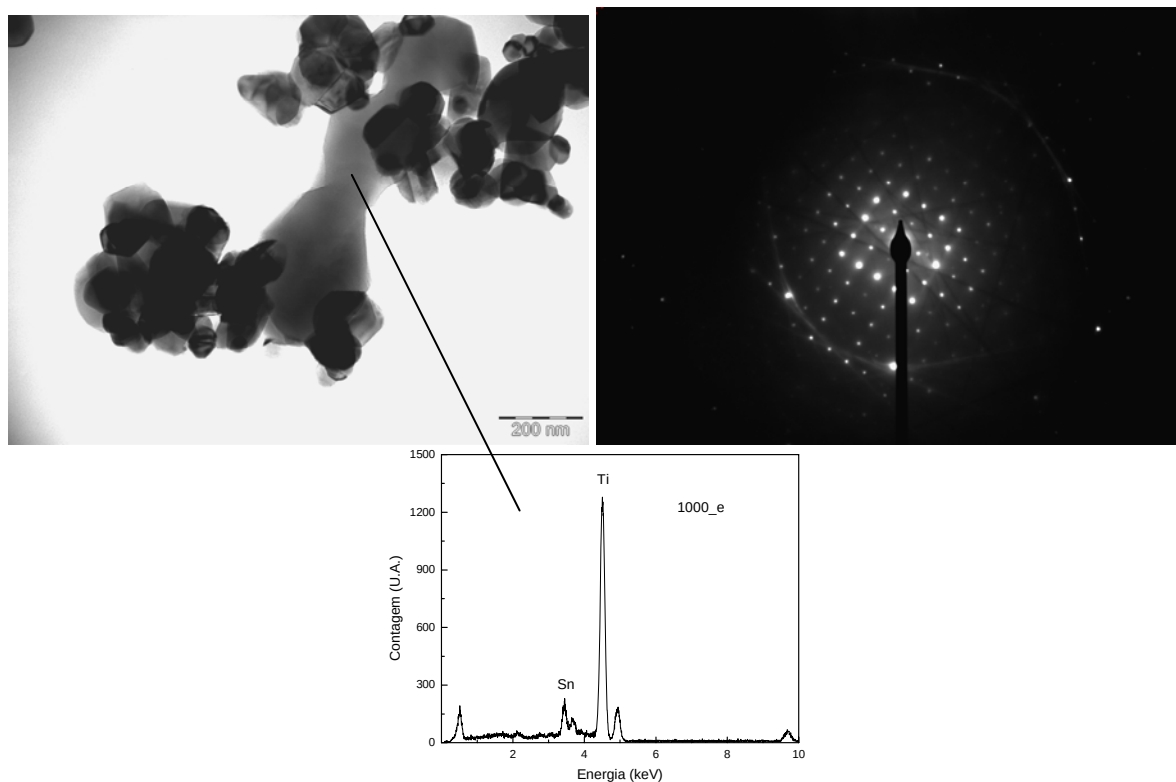


Figura 5.1.13 - EDX e Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$, calcinado 1000°C em campo claro.

A Figura 5.1.14 ilustra a micrografia do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a 1100°C . Nesta Figura agora observa-se uma distribuição de tamanho de partículas mais homogêneo e com partículas maiores, quando comparado com as micrografias anteriores dos sistemas calcinados a 800 e 1000°C . Para a temperatura de calcinação de 1100°C , todas as partículas analisadas por EDX apresentaram solução sólida entre o Sn e o Ti, como observado na Figura 5.1.15. A presença de picos referentes ao Cu observados nos espectros de EDX são devido a utilização de uma grade de cobre (porta-amostra) para análise de TEM dos pós.

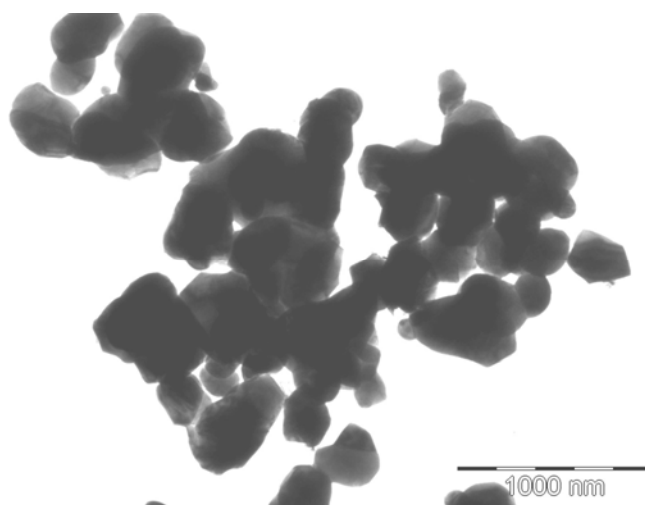


Figura 5.1.14 - Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 1100°C em campo claro.

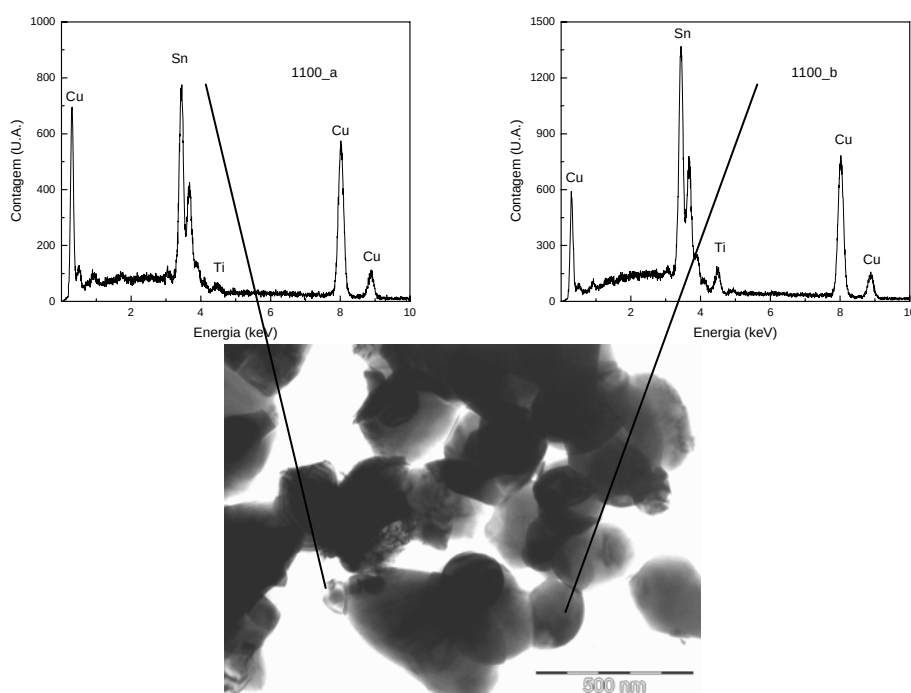


Figura 5.1.15 - EDX e Micrografia obtida por TEM do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado 1100°C em campo claro.

5.1.7 - Caracterização Estrutural – Difração de Raios X e Método de Rietveld

O efeito da temperatura de calcinação na estrutura cristalina do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ foi estudado por difração de raios X e os resultados estão ilustrados na Figura 5.1.16.

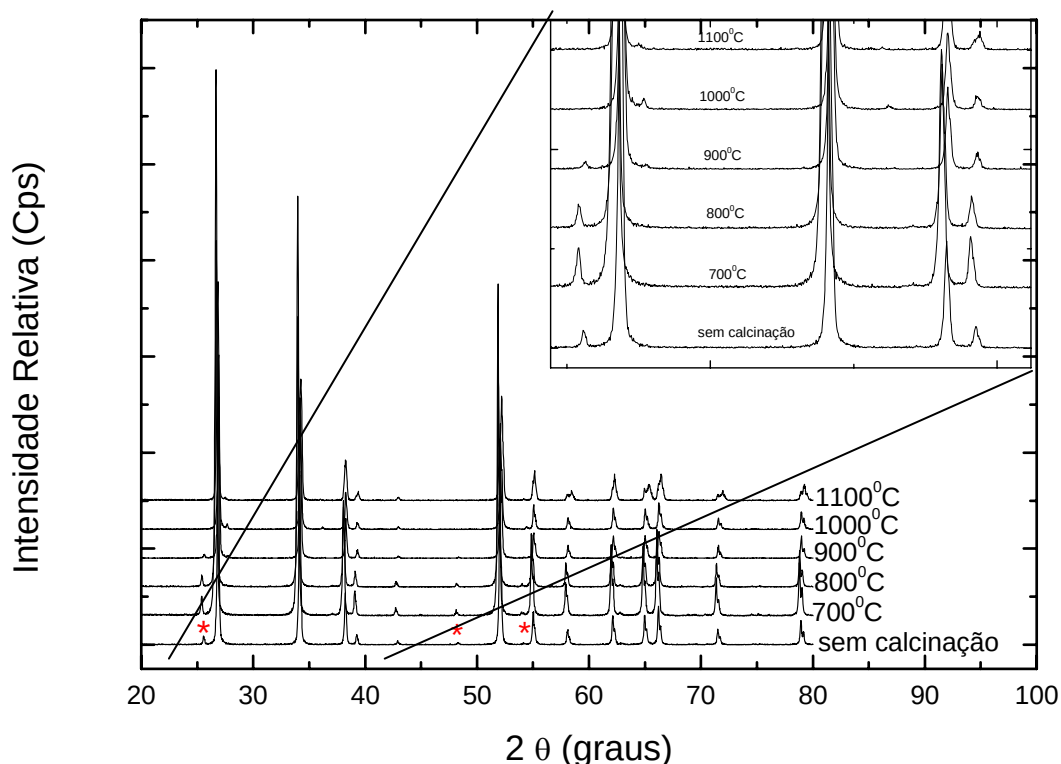


Figura 5.1.16 – Difrátogramas de raios X do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas [anatásio - N° 21-1276 * e rutilo - N° 41-1445].

Na Figura 5.1.16 observa-se, para os pós calcinados até 900°C, a presença de picos referentes à fase anatásio, característica de TiO_2 , indicados pela presença de asteriscos (*). Para temperaturas de calcinação superiores a 900°C foi observada somente a presença de picos referentes à fase rutilo, característica do SnO_2 . Isto indica que o TiO_2 provavelmente tenha difundido para a estrutura cristalina do SnO_2 , formando assim a solução sólida. Outro indício do início da formação de solução sólida nas temperaturas de calcinação superiores a 900°C é o deslocamento dos picos do SnO_2 para valores de 2θ mais elevados (Ampliação da Figura 5.1.16).

Na Tabela 5.1.4 estão apresentados os índices de qualidade de refinamento R_{wp} , R_F^2 e χ^2 obtidos pelo Método de Rietveld, a partir dos dados de difração de raios X do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas.

Tabela 5.1.4 - Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas. Os índices estão definidos em Larson e Von Dreele (2001).

$T_{\text{calcinação}}$	R_{wp} (%)	R_F^2 (%)	χ^2
700°C	11,48	3,82	1,66
800°C	11,27	3,66	1,76
900°C	11,43	3,27	2,19
1000°C	10,41	3,21	1,74
1100°C	11,57	3,94	1,75

Valores de χ^2 iguais a 1,0 significam que o R_{wp} atingiu o valor estatisticamente esperado para os dados observados, ou seja, quanto mais próximo de 1,0 melhor está o refinamento, o que pode ser observado na Tabela 5.1.4.

Na Tabela 5.1.5 estão apresentados os resultados finais da análise quantitativa de fase do refinamento, pelo Método de Rietveld, para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ calcinado nas temperaturas de 700 a 1100°C.

Tabela 5.1.5 - Porcentagem em massa das fases presentes para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas obtidos no refinamento pelo Método de Rietveld.

$T_{\text{calcinação}}$	Porcentagem em massa			
	SnO_2	TiO_2 (anatásio)	TiO_2 (rutilo)	$(\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_2$
700°C	94,44(1)	5,5(1)	-	-
800°C	95,00(1)	4,9(1)	-	-
900°C	95,83(1)	2,9(1)	1,22(9)	-
1000°C	69,74(9)	-	3,59(8)	26,6(3)
1100°C	23,90(3)	-	-	76,0(2)

Pela análise de Rietveld $x = 0,18$

Pelos resultados da análise quantitativa de fase (Tabela 5.1.5), nota-se que com o aumento da temperatura de calcinação até 800°C, há uma incorporação de parte do TiO_2 (anatásio) na fase SnO_2 . Esse fato pode ser observado pela diminuição da fase TiO_2 (anatásio) nas temperaturas entre 700 e 800°C. Na temperatura de 900°C observa-se a presença da fase rutilo (TiO_2), que é a fase mais estável deste óxido em temperaturas elevadas e uma pequena porcentagem da fase anatásio. A 1000°C, possivelmente parte do TiO_2 (anatásio) é incorporado na estrutura do SnO_2 , formando a solução sólida, e uma outra parte transforma-se na fase rutilo ocasionando o seu aumento quantitativo nesta temperatura. Na temperatura de 1100°C temos uma maior porcentagem da fase $\text{Sn}_{0,82}\text{Ti}_{0,18}\text{O}_2$, embora a temperatura não tenha sido suficiente para incorporação total do TiO_2 .

Os valores dos parâmetros de cela unitária (a) e (c), volume de cela unitária (V) e fator de tetragonalidade (c/a) para as fases SnO_2 e $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ obtidos a partir do refinamento pelo Método de Rietveld para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas estão apresentados na Tabela 5.1.6.

Tabela 5.1.6 - Parâmetros de cela unitária obtidos no refinamento pelo Método de Rietveld para as fases SnO_2 e $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$.

$T_{\text{calcinação}}$	Fases	Parâmetros de cela unitária			
		$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a	$V(\text{\AA}^3)$
700°C	SnO_2	4,73823(4)	3,18709(4)	0,6726	71,553(1)
800°C	SnO_2	4,73794(4)	3,18677(4)	0,6726	71,537(1)
900°C	SnO_2	4,73662(3)	3,18541(4)	0,6725	71,467(1)
1000°C	SnO_2	4,73643(4)	3,18519(4)	0,6725	71,456(1)
	$(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$	4,7272(2)	3,1708(2)	0,6708	70,857(7)
1100°C	SnO_2	4,7293(1)	3,1745(1)	0,6712	71,003(5)
	$(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$	4,72289(5)	3,16540(6)	0,6702	70,607(2)

Observamos na Tabela 5.1.6 que há uma diminuição nos parâmetros da cela unitária para a fase SnO_2 com o aumento da temperatura de calcinação, indicando que parte do TiO_2 está sendo incorporado na estrutura cristalina do SnO_2 , uma vez que o raio iônico do Ti^{4+} (0,605Å) é menor do que do Sn^{4+} (0,69Å), o que corrobora com os resultados apresentados na Tabela 5.1.5.

Na Figura 5.1.17 estão ilustrados os gráficos de Rietveld para os sistemas $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ para os materiais calcinados de 700 a 1100°C.

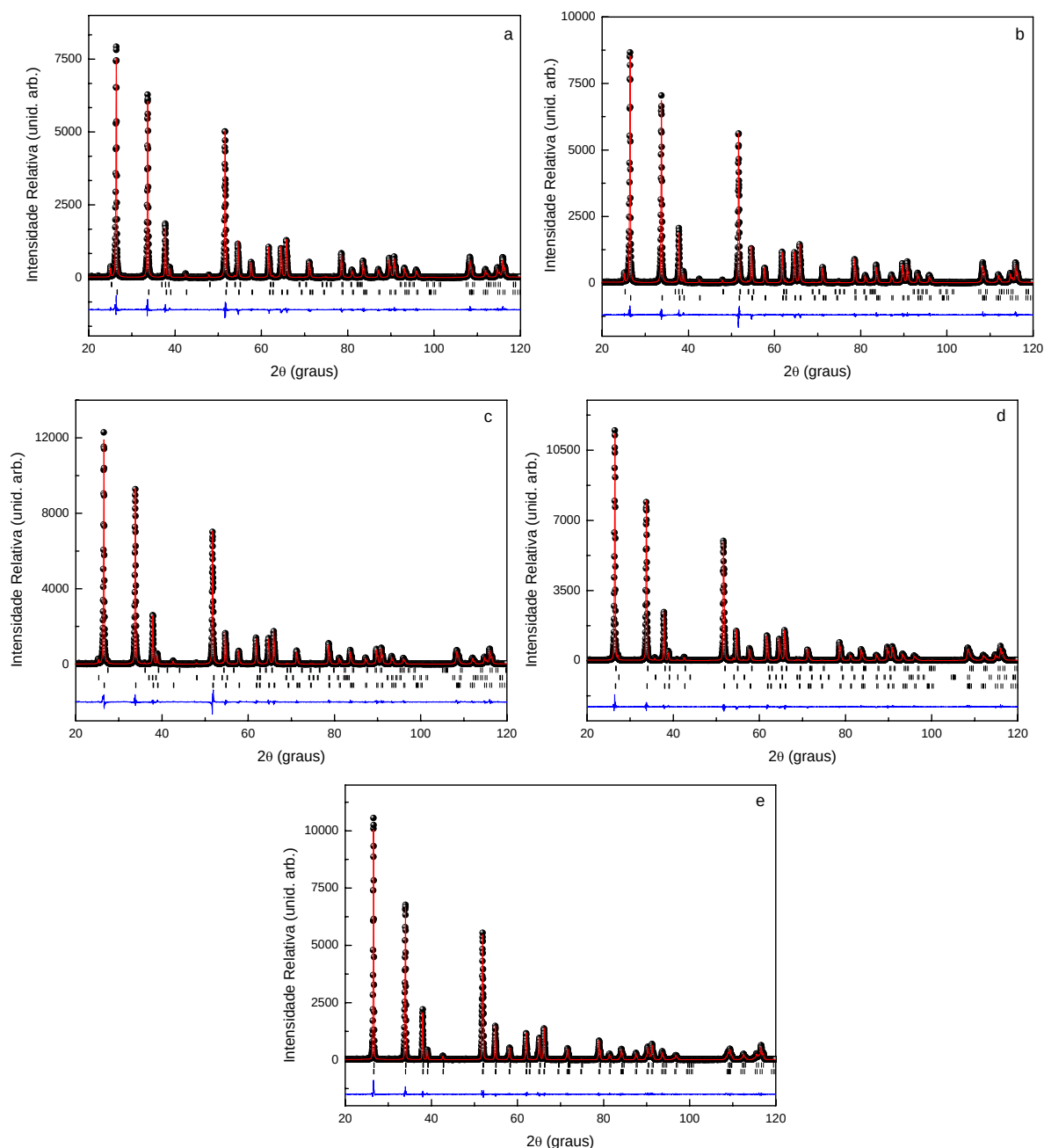


Figura 5.1.17 – Gráficos de Rietveld do sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$, calcinado a: (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C e (e) 1100°C.

5.1.8 - Conclusões Parciais

Os resultados obtidos por espectroscopia eletrônica de absorção indicam um deslocamento da banda referente ao *band gap* para regiões de maiores comprimentos de onda com o aumento da temperatura de calcinação, o que foi relacionado a uma provável diminuição do intervalo de energia dentro da banda proibida, confirmada pelos valores do *band gap óptico* (E_g) estimados a partir dos espectros obtidos. A partir de 900°C a presença de bandas de menor intensidade na região de menor energia foi atribuída a possível presença de

níveis intermediários na região de energia dentro da banda proibida. A 1100°C observa-se a presença de duas bandas na região de alta energia que podem estar relacionadas à formação de solução sólida entre o SnO_2 e o TiO_2 .

Um aumento do tamanho das partículas em função da temperatura de calcinação foi claramente observado a partir de 900°C através da análise de área superficial e confirmado por FEG. Este aumento no tamanho médio das partículas está relacionado à formação de pescoços entre as partículas.

A partir dos gráficos de dilatometria sugerimos a existência de dois mecanismos de densificação. O primeiro mecanismo de transporte de massa no sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$, (em torno de 900°C), associado ao TiO_2 (fase anatásio) que ainda não reagiu, ou seja, não entrou em solução sólida com o SnO_2 . Já o mecanismo que é ativado a temperaturas entre 1100-1300°C é similar ao que ocorre no sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ e $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$, promovido principalmente pela difusão das vacâncias de oxigênio. A partir da temperatura de calcinação de 900°C observa-se somente o pico referente ao segundo mecanismo de densificação. Nesta região já temos provavelmente o TiO_2 na forma rutilo e o início da formação da solução sólida responsável pelo favorecimento da densificação.

As análises de TEM e EDX e os resultados do refinamento utilizando o Método de Rietveld indicaram o início da formação de solução sólida entre o SnO_2 e o TiO_2 para os pós calcinados a 1000°C.

5.2 - Estudo do efeito da temperatura de calcinação e da concentração de TiO_2 na microestrutura dos sistemas $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0,5 < x < 10\%$ mol) dopados com 1,0% mol de CoO e 0,05% mol Nb_2O_5 - Compactos sinterizados

5.2.1 - Densidade Relativa e Caracterização Microestrutural

Os valores da densidade relativa e tamanho médio de grãos dos compactos obtidos a partir dos pós sem calcinação e calcinados nas temperaturas de 700, 800, 900, 1000 e 1100°C, sinterizados a 1350°C por 4 horas, estão apresentados na Tabela 5.2.1 e as respectivas micrografias estão apresentadas nas Figuras de 5.2.1 a 5.2.4.

Tabela 5.2.1 – Densidade relativa (d_R) e tamanho médio de grãos ($T_{\text{grão}}$) dos sistemas sinterizados a 1350°C/4 h.

Sistema	$T_{\text{calc.}}$ (°C)	d_R (%)	$T_{\text{grão}} \pm \text{desvio padrão}$ (μm)
$\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$	-	99,8	17 ± 3
	700	98,8	22 ± 5
	800	99,6	29 ± 6
	900	99,7	35 ± 7
	1000	99,7	34 ± 7
	1100	93,3	13 ± 3
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$	-	99,7	44 ± 9
	700	99,1	37 ± 7
	800	99,8	38 ± 8
	900	99,7	38 ± 8
	1000	99,0	36 ± 7
	1100	90,9	24 ± 5
$\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$	-	97,5	35 ± 7
	700	98,2	52 ± 10
	800	98,0	38 ± 8
	900	98,0	40 ± 8
	1000	98,8	53 ± 11
	1100	91,6	32 ± 6
$\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$	-	96,0	34 ± 7
	700	94,3	36 ± 7
	800	96,5	38 ± 8
	900	96,1	34 ± 7
	1000	95,8	38 ± 8
	1100	91,6	33 ± 7

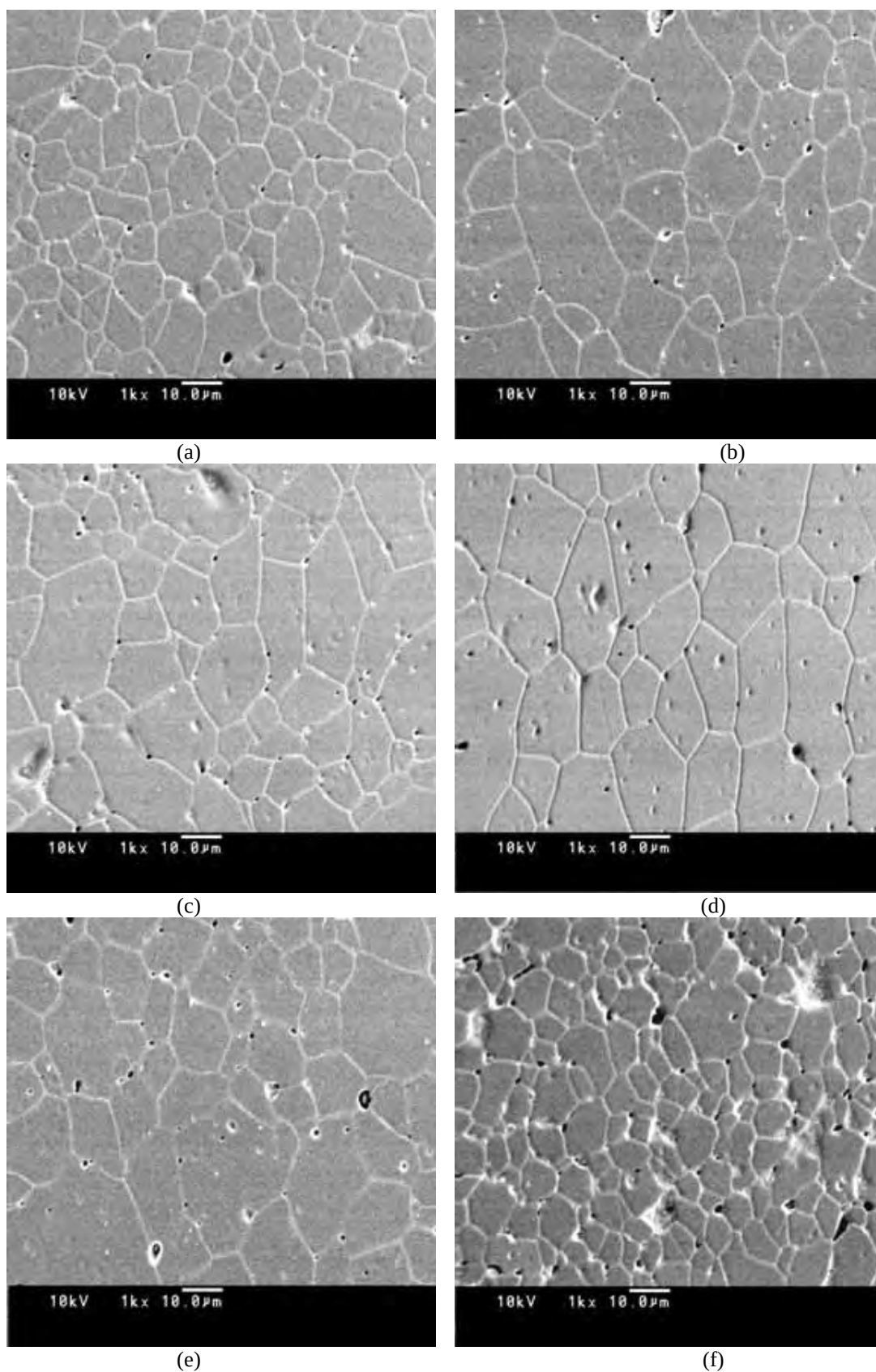


Figura 5.2.1 – Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas e sinterizado a $1350^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$: (a) sem calcinação, (b) 700°C , (c) 800°C , (d) 900°C , (e) 1000°C e (f) 1100°C .

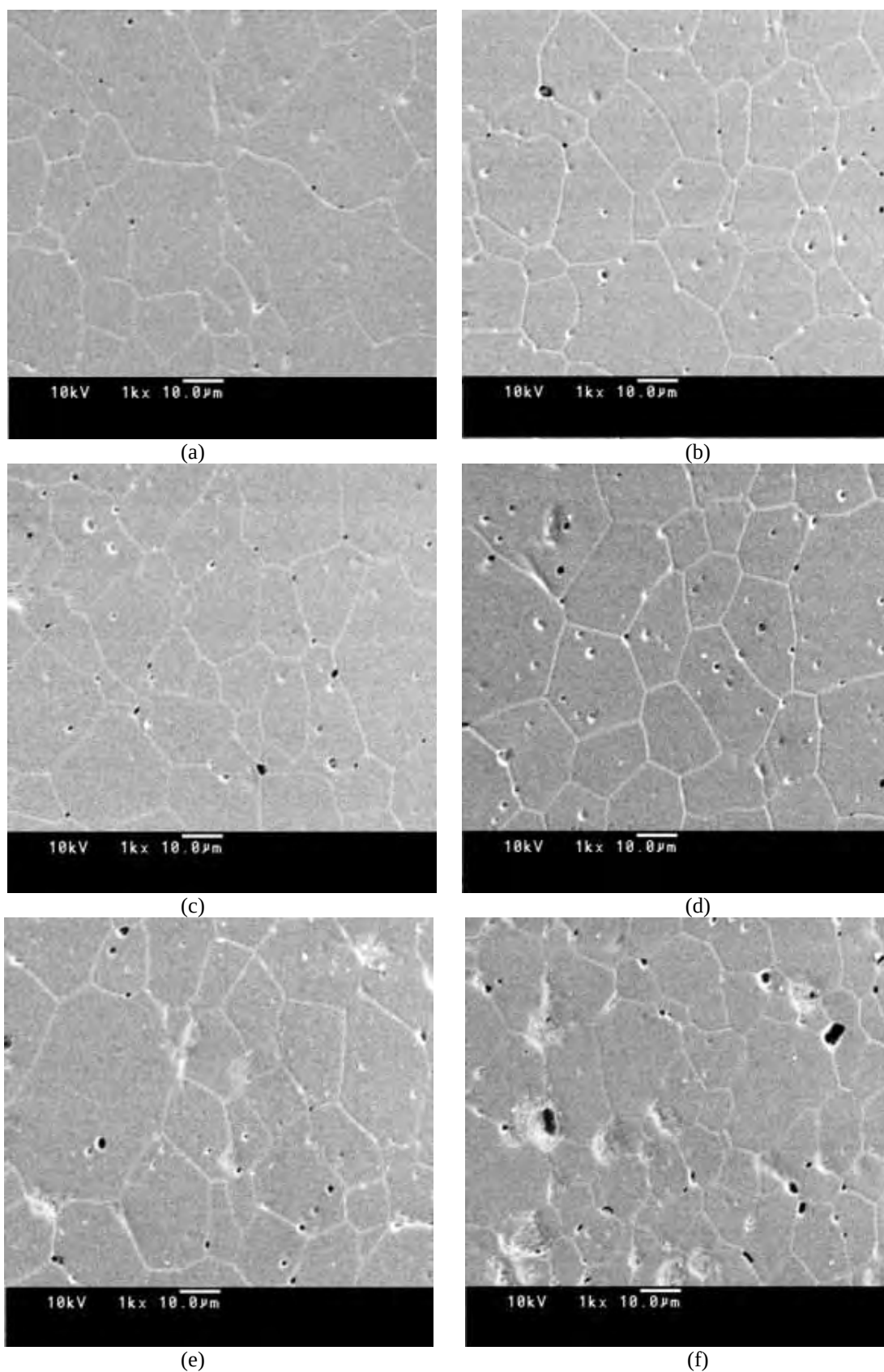


Figura 5.2.2 – Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas e sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{ h}$: (a) sem calcinação, (b) 700°C , (c) 800°C , (d) 900°C , (e) 1000°C e (f) 1100°C .

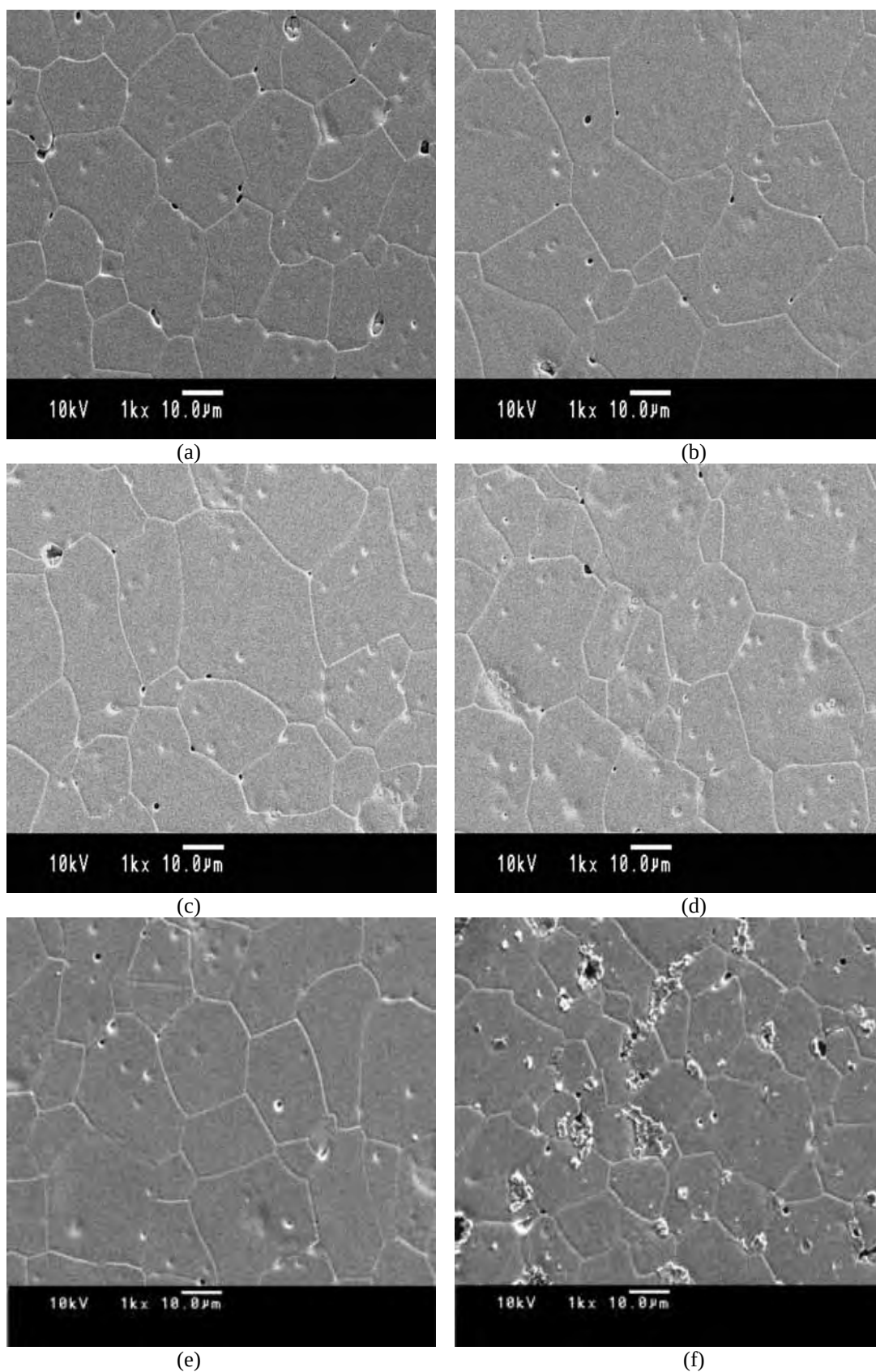


Figura 5.2.3 – Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas e sinterizado a 1350°C/4 h: (a) sem calcinação, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) 1000°C e (f) 1100°C.

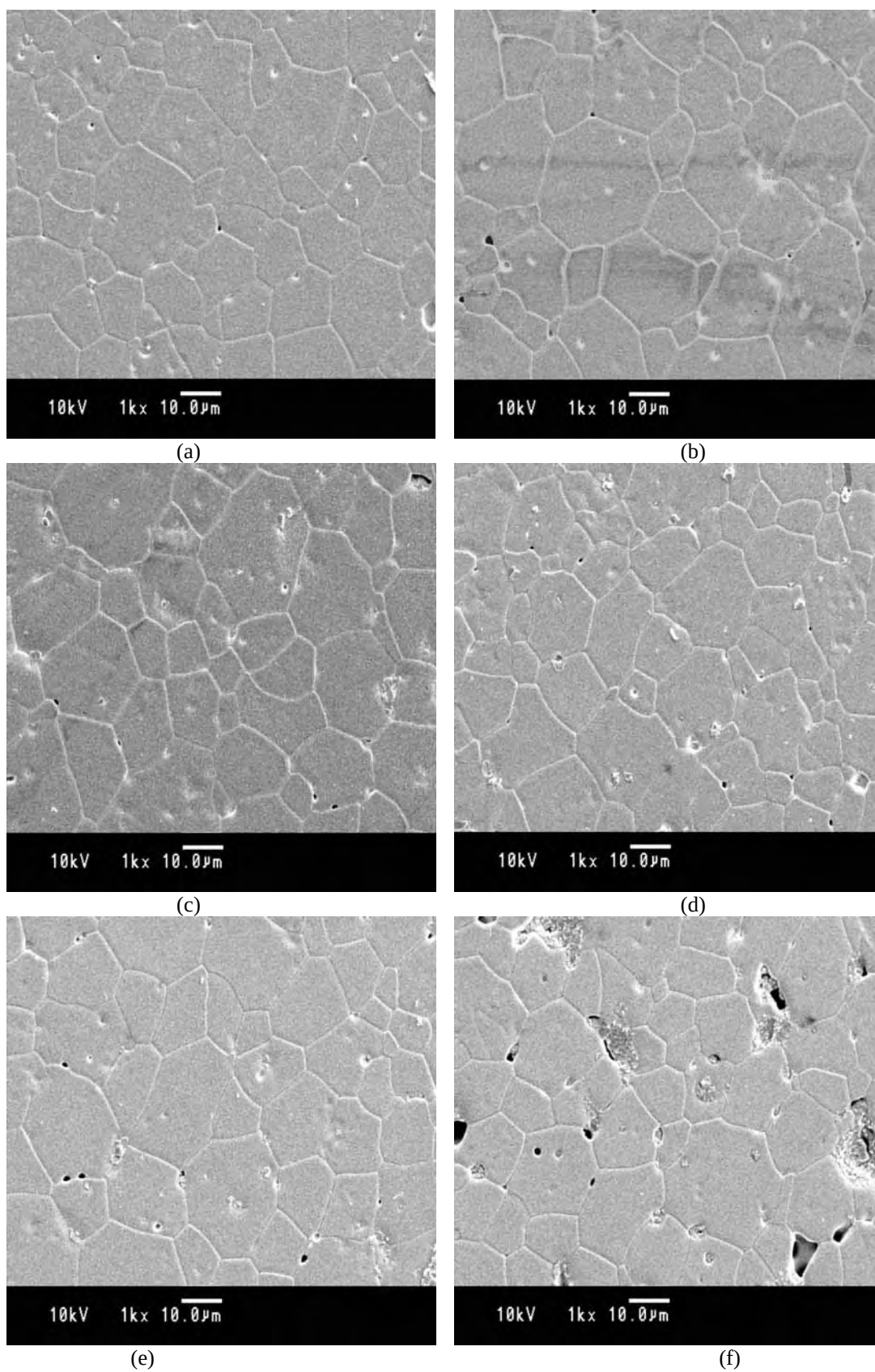


Figura 5.2.4 – Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas e sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{ h}$: (a) sem calcinação, (b) 700°C , (c) 800°C , (d) 900°C , (e) 1000°C e (f) 1100°C .

A partir dos dados da Tabela 5.2.1 observa-se uma ligeira diminuição da densificação dos sistemas em função do aumento da quantidade de TiO_2 , entretanto, esta variação não é significativa uma vez que todos os sistemas contém 1,0% mol de CoO , responsável pela densificação do SnO_2 . Os sistemas com 0,5; 1,0; 5,0 e 10% mol de TiO_2 apresentaram uma microestrutura bastante densa ($> 97,5\%$) para os sistemas sem calcinação e calcinados até 1000°C . Já para a temperatura de calcinação de 1100°C todos os sistemas apresentaram menor densificação (em torno de 90%), isso se deve ao fato das partículas dos pós serem maiores para esta temperatura, formando assim espaços vazios durante a prensagem uniaxial e isostática e permanecendo durante o processo de sinterização.

Em relação às microestruturas apresentadas nas Figuras 5.2.1 a 5.2.4, observa-se que a distribuição dos tamanhos médios de grãos é bastante heterogênea para todos os sistemas estudados.

Nota-se também um tamanho médio de grãos mais elevado para estes sistemas contendo TiO_2 em relação aos sistemas varistores à base de $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ($2,4\text{-}5,4\ \mu\text{m}$) (PIANARO et al., 1999) provavelmente relacionado à adição de TiO_2 , que favorece o crescimento dos grãos. O aumento da concentração deste dopante para 5,0% mol levou a um aumento do tamanho médio de grãos para $53\ \mu\text{m}$ quando o pó foi previamente calcinado a 1000°C .

5.2.2 Microscopia de Força Eletrostática

As micrografias obtidas por microscopia de força eletrostática em função da tensão aplicada para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ (sem calcinação) estão ilustradas na Figura 5.2.5. Observa-se que o aumento da tensão aplicada leva a um aumento da concentração de cargas negativas na região de contorno de grão. Este acúmulo de cargas observado evidencia a presença de barreiras de potencial efetivas (ou ativas).

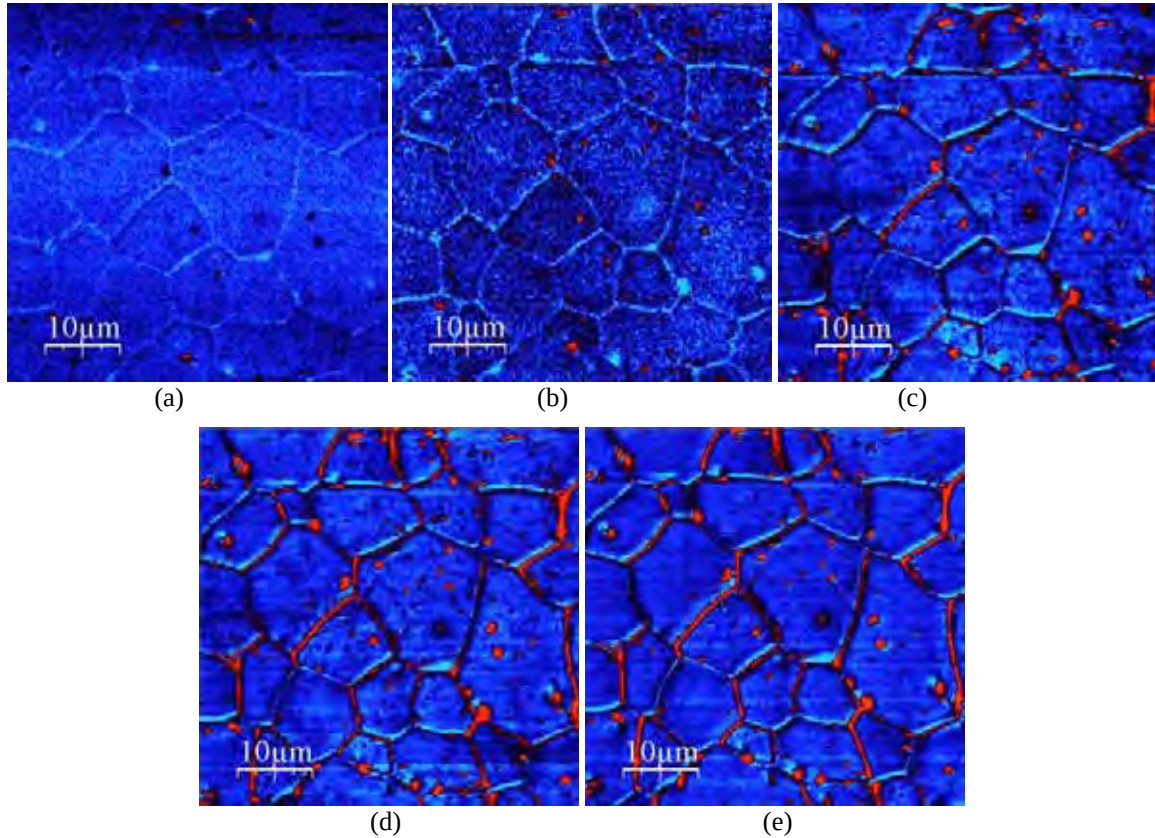


Figura 5.2.5 – Micrografias obtidas por EFM com aumento da tensão aplicada: (a) 0 V, (b) 1 V, (c) 2 V, (d) 3 V e (e) 4 V para o sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$.

A Figura 5.2.6 ilustra uma ampliação da micrografia de força eletrostática para a região de contorno de grão em função da tensão aplicada para o sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$.

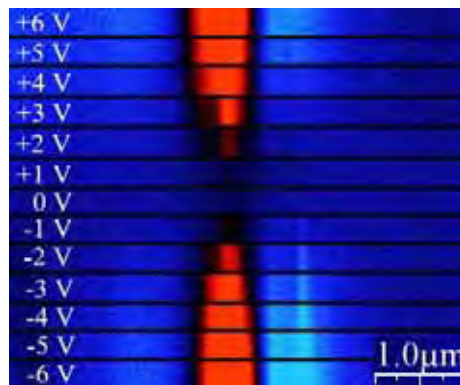


Figura 5.2.6 – Micrografia obtida por EFM da região de contorno de grão em função da tensão aplicada para o sistema $\text{Sn}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{CN}$.

Baseado nas imagens de MFE, a porcentagem de barreiras efetivas ($\%n_e$) foi calculada usando a equação a seguir:

$$\%n_e = 100 \left(\frac{n_e}{n_T} \right) \quad (5.4)$$

onde n_e é o número de junções com carga acumulada (barreiras efetivas) e n_T é o número total de contornos de grãos.

A porcentagem média de barreiras efetivas calculada para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ foi de 58,5%. De acordo com a literatura (VASCONCELOS et al., 2006), a quantidade estimada de contornos de grãos ativos para varistores à base de SnO_2 , utilizando microscopia de força eletrostática, é de aproximadamente 85%. Este número é muito maior que o encontrado para os varistores tradicionais à base de ZnO (que varia de 15 a 33%).

Para cada pixel da imagem, no modo de frequência obtida por MFE, é possível associar uma energia potencial capacitiva (E_c):

$$E_c = hfZ_m \quad (5.5)$$

onde h é a constante de Planck, f é a frequência ressonante na ponteira do microscópio e Z_m é um fator de escala da imagem.

Desta forma, calculando a energia potencial capacitiva das regiões de contornos de grãos para várias imagens sob diferentes tensões, foi possível obter o gráfico da energia potencial capacitiva em função da tensão aplicada (Figura 5.2.7). Este gráfico foi usado para se obter o valor de tensão mínimo correspondente ao valor médio da altura da barreira de potencial para contornos ativos, que foi de 0,33 eV. Os valores da altura da barreira de potencial obtidos na literatura através de análises de MFE ($\phi = 1,4$ eV) (VASCONCELOS et al., 2006) concordaram com os valores calculados através de medidas tradicionais de capacitância-voltagem ($\phi = 1,3$ eV) para sistemas varistores à base de SnO_2 dopados com 1,0% mol de CoO + 0,05% mol de Nb_2O_5 + 0,05% mol de Cr_2O_3 .

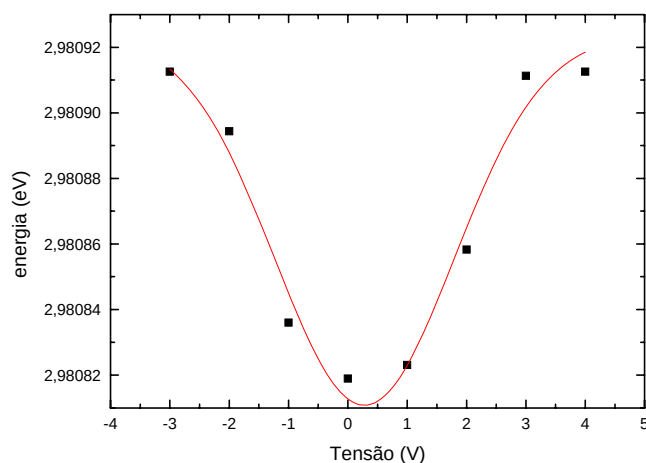


Figura 5.2.7 – Gráfico da energia vs. tensão aplicada para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ ilustrando a condução de carga mínima.

5.2.3 - Difração de Raios X

O efeito da temperatura de calcinação na estrutura cristalina dos sistemas $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ e $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$ foi estudado por difração de raios X e os resultados estão ilustrados nas Figura 5.2.8 e 5.2.9 respectivamente.

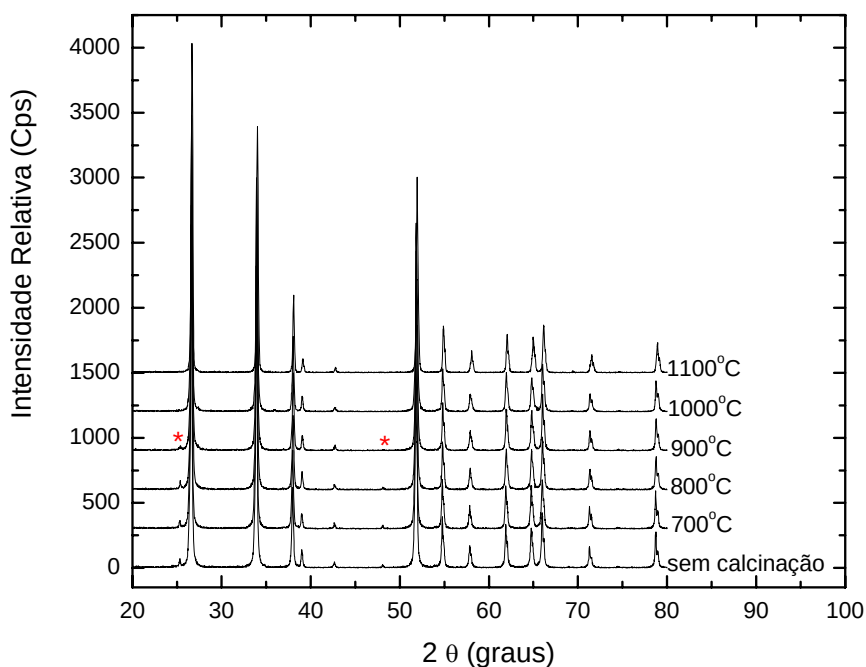


Figura 5.2.8 – Difratogramas de raios X do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas. [anatásio - N° 21-1276 * e rutilo - N° 41-1445]

Os difratogramas do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ foram apresentados e discutidos anteriormente no item 5.1.7. Para o sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ (Figura 5.2.8), observa-se a presença de picos referentes à fase anatásio (TiO_2) para os pós calcinados até 900°C e para

temperaturas de calcinação superiores a esta foi observada somente a presença de picos característicos da fase rutilo (SnO_2). Isso provavelmente indica que o TiO_2 tenha difundido para a estrutura cristalina do SnO_2 , formando assim uma solução sólida.

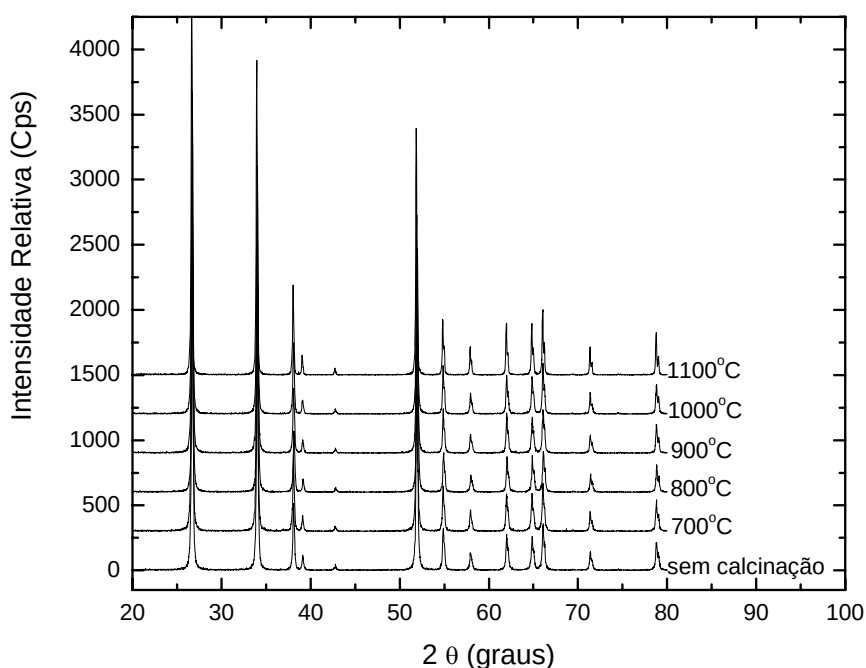


Figura 5.2.9 – Difratomogramas de raios X do sistema $\text{Sn}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{CN}$, calcinado a diferentes temperaturas.

Para o sistema $\text{Sn}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{CN}$ (Figura 5.2.9) não são observados a presença de picos referentes à fase anatásio (TiO_2) em nenhuma temperatura de calcinação. Esse resultado já era previsto uma vez que a concentração de TiO_2 utilizada para este sistema esta abaixo do limite de detecção do equipamento.

5.2.4 - Conclusões Parciais

Todos os sistemas previamente calcinados até 1000°C apresentaram uma microestrutura bastante densa ($d_R > 97,5\%$) para os compactos sinterizados, porém, quando os pós foram previamente calcinados a 1100°C, os compactos sinterizados apresentaram menor densificação (em torno de 90%). Tal fato deve-se a presença de partículas menores para os pós calcinados até 1000°C, que preenchem os espaços vazios entre as partículas maiores durante o processo de conformação, prensagem e sinterização tornando os sistemas mais densos. Entretanto, na calcinação a 1100°C, somente as partículas maiores estão presentes deixando espaços vazios, o que leva a uma menor densificação após a sinterização. Os compactos dos sistemas previamente calcinados a 1100°C também apresentaram menores

tamanhos de grãos, que deve estar relacionado ao fato de existirem muitos espaços vazios entre as partículas impedindo o contacto entre elas e desfavorecendo o transporte de massa durante a sinterização.

Os sistemas contendo TiO_2 apresentaram um tamanho médio de grãos maior em relação aos sistemas varistores à base de SnO_2 .

As análises de XRD para o sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ indicaram a presença de picos referentes a fase anatásio (TiO_2) para temperaturas de calcinação até 900°C e para temperaturas superiores a esta, observou-se somente a presença de picos característicos da fase rutilo (SnO_2), indicando provavelmente que o TiO_2 tenha difundido para a estrutura cristalina do SnO_2 formando assim uma solução sólida. O mesmo não foi observado para o sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$ uma vez que esta concentração encontra-se abaixo do limite de detecção do equipamento.

5.3 - Estudo do efeito da variação de concentração de TiO_2 e Cr_2O_3 nas propriedades microestruturais e elétricas das cerâmicas à base de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$

Os sistemas preparados foram sinterizados a 1350°C por 4 e 8 horas, a fim de se estudar o efeito do tempo de sinterização na microestrutura e propriedades elétricas destas cerâmicas. Os pós foram previamente calcinados a 1000°C por 2 horas, pois estudos prévios mostraram que esta temperatura promove a formação da solução sólida entre o SnO_2 e o TiO_2 e leva a uma melhor densificação após a sinterização dos compactos. O sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ apresentou elevada resistividade quando das medidas de tensão-corrente, não sendo possível atingir a região de ruptura do material com a fonte disponível em nosso laboratório. Desta forma, seus resultados foram omitidos neste capítulo uma vez que o objetivo deste trabalho foi obter varistores para aplicação em baixas tensões.

5.3.1 - Densidade Relativa e Caracterização Microestrutural

Os valores de densidade a verde, densidade relativa e tamanho médio de grãos dos compactos sinterizados a 1350°C por 4 e 8 horas estão apresentados na Tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1 – Densidade a verde (d_v), densidade relativa (d_R) e tamanho médio de grãos ($T_{\text{grão}}$) dos compactos a verde e sinterizados a 1350°C por 4 e 8 horas.

Sistema	d_v (%)	Compacto Sinterizado (4h)		Compacto Sinterizado (8h)	
		d_R (%)	$T_{\text{grão}} \pm \text{desvio}$ padrão (μm)	d_R (%)	$T_{\text{grão}} \pm \text{desvio}$ padrão (μm)
$\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$	54,5	98,0	16 ± 3	98,8	25 ± 5
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$	54,1	97,4	19 ± 4	98,8	22 ± 4
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$	54,9	98,5	18 ± 4	98,7	14 ± 3
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$	54,0	98,8	11 ± 2	99,5	13 ± 3
$\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$	52,7	96,5	32 ± 6	-	-

Observa-se uma diminuição da densificação dos sistemas em função do aumento da quantidade de TiO_2 . Já a adição de 0,05 e 0,1% mol de Cr_2O_3 levou a um aumento da densificação. Nota-se também um tamanho médio de grãos mais elevado em relação aos sistemas varistores à base de SnO_2 que varia em torno de 2,4 a $5,4 \mu\text{m}$ (PIANARO et al.,

1999). Este comportamento provavelmente está relacionado à presença de TiO_2 , que favorece o crescimento dos grãos. O aumento da concentração deste dopante para 5,0% mol levou a um aumento do tamanho médio de grãos para 32 μm , comportamento semelhante ao observado por Bueno et al. (2003) para o sistema $\text{Sn}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2$. Já a adição de Cr ao sistema levou a uma diminuição do tamanho médio de grãos. Segundo Pianaro et al. (1999) a diminuição do tamanho médio de grãos para concentrações superiores a 0,05% mol de Cr pode estar associada à precipitação de fases secundárias no contorno de grão. Bueno et al (1996), analisando varistores à base de $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sugeriu que o excesso de Cr^{3+} não dissolve, podendo estar segregado na região de contorno de grão.

Em relação ao tempo de sinterização, foi observado que os sistemas sinterizados por 8 horas apresentaram uma maior densificação e um maior tamanho médio de grãos em relação aos sistemas sinterizados por 4 horas, como esperado. O maior tempo de sinterização favorece a formação de um maior número de pescoços e de contornos de grãos, resultando num maior crescimento de grãos.

As micrografias dos sistemas sinterizados a 1350°C por 4 e 8 horas estão apresentadas nas Figuras 5.3.1 a 5.3.5. Os sistemas apresentaram uma microestrutura bastante densa (> 96,5%), o que está de acordo com os dados de densidade relativa. Também foi observado que a distribuição do tamanho de grão é heterogênea.

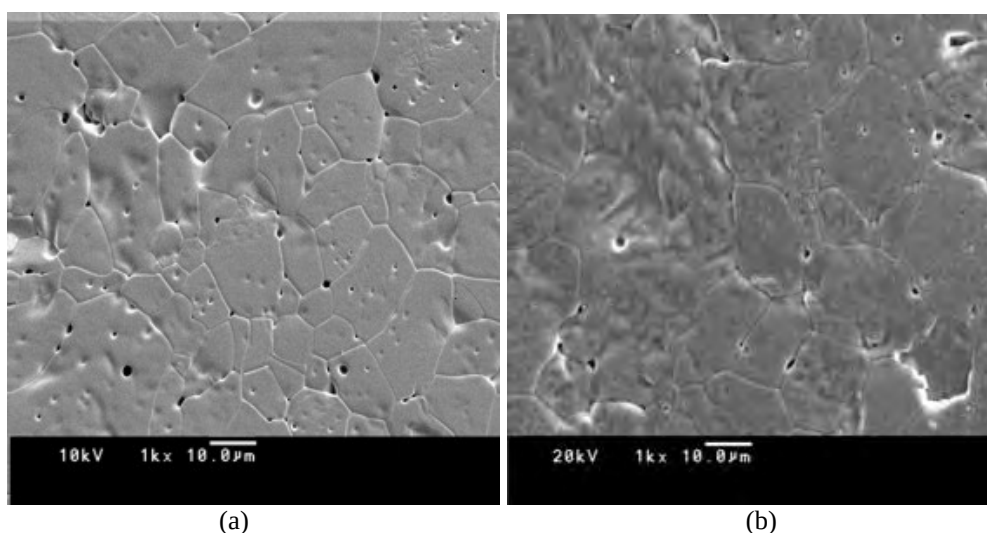


Figura 5.3.1 – Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$, sinterizado a 1350°C: (a) 4 e (b) 8 h.

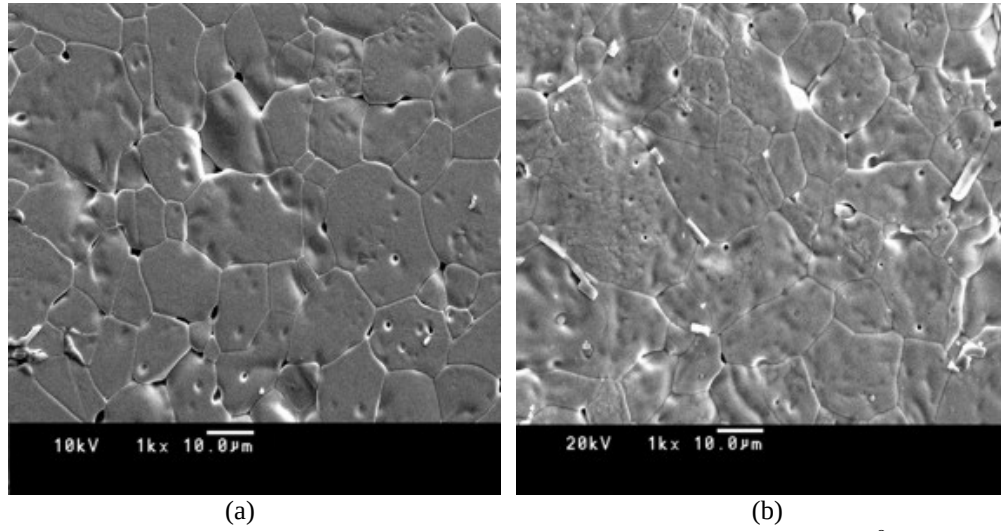


Figura 5.3.2 – Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{CN}$, sinterizado a 1350°C : (a) 4 e (b) 8 h.

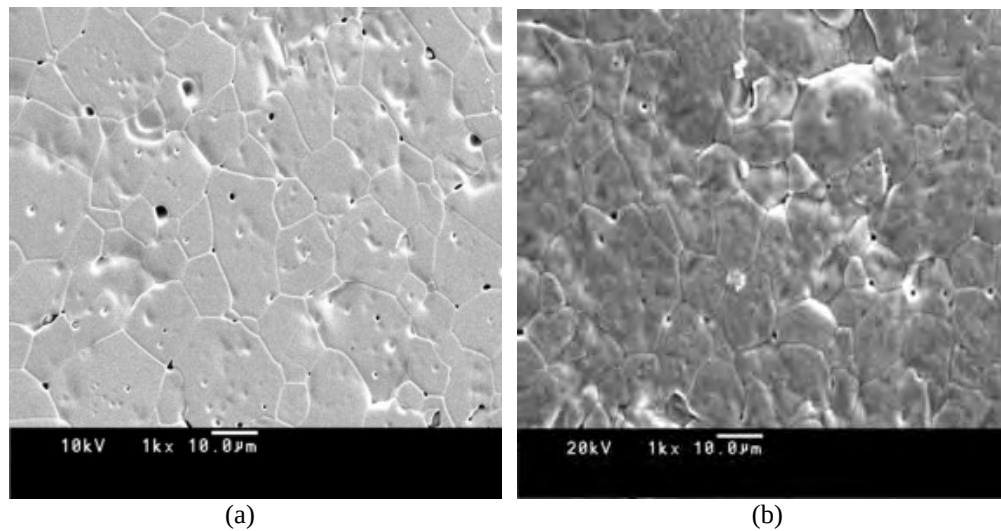


Figura 5.3.3 – Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{CNCr}_{0.05}$, sinterizado a 1350°C : (a) 4 e (b) 8 h.

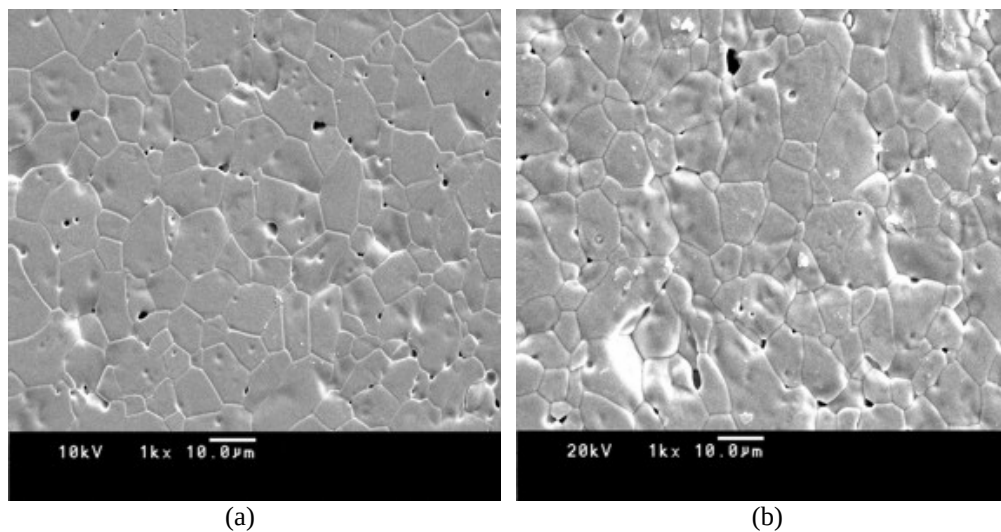


Figura 5.3.4 – Micrografias obtidas por SEM do sistema $\text{Sn}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{CNCr}_{0.1}$, sinterizado a 1350°C : (a) 4 e (b) 8 h.

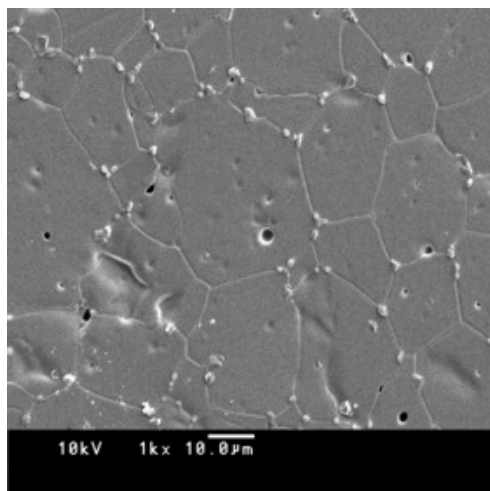


Figura 5.3.5 – Micrografia obtida por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ sinterizado a 1350°C por 4 h.

A micrografia do sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ e os espectros de EDX estão apresentados na Figura 5.3.6. As análises foram realizadas com o objetivo de determinar a composição dos grãos e contornos de grãos na microestrutura.

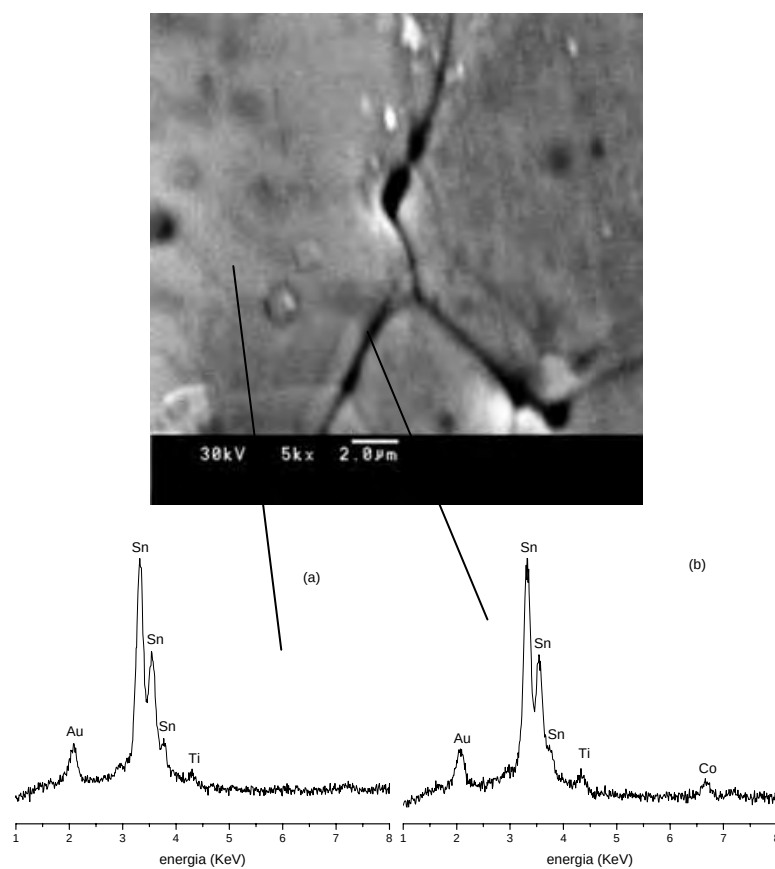


Figura 5.3.6 - EDX (a) grão e (b) contorno de grão, e Micrografia obtida por SEM do sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ sinterizado a 1350°C por 4 h.

As análises de EDX (Figura 5.3.6 - b) indicam a presença de Co na região de contorno de grão, provavelmente levando a formação de defeitos que favorecem os mecanismos de transporte de massa, influenciando assim a densificação do sistema (VARELA et al., 1999; CASTRO; ALDAO, 1998; LI et al., 2001b) e também atuando como formador da barreira de potencial no SnO_2 devido à presença de defeitos do tipo Co_{Sn}'' (LEITE et al, 1999; LI et al, 2001a; SANTOS et al., 2001; BACELAR et al., 2002). Picos referentes ao Ti também foram observados na região de contorno de grão, indicando provavelmente que este dopante também possa estar atuando como formador de barreira de potencial.

5.3.2 - Caracterização Elétrica

5.3.2.1 - Medidas de Tensão-Corrente

As Figuras de 5.3.7 e 5.3.8 ilustram os gráficos de campo elétrico em função da densidade de corrente. Os valores do coeficiente de não-linearidade, tensão de ruptura, corrente de fuga estão ilustrados na Tabela 5.3.2.

Tabela 5.3.2 – Coeficiente de não-linearidade (α) da curva E x J, tensão de ruptura (E_R) e corrente de fuga (I_f) dos sistemas sinterizados a 1350°C por 4 e 8 horas.

Sistema	α		E_R (V/cm)		I_f (A)	
	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h
$\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$	4,9	10,2	410	415	$26,6 \cdot 10^{-5}$	$446 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$	8,7	10,1	617	583	$3,86 \cdot 10^{-5}$	$3,41 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$	7,0	10,9	683	1121	$12,3 \cdot 10^{-5}$	$9,91 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$	7,1	8,8	850	807	$16,5 \cdot 10^{-5}$	$6,01 \cdot 10^{-5}$
$\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$	9,8		1911		$3,21 \cdot 10^{-5}$	

Os resultados obtidos indicaram que com o aumento da concentração de TiO_2 os sistemas tornaram-se bastante resistivos, entretanto, a resistividade daqueles que contém 0,5 e 1,0% mol de TiO_2 apresentam característica de varistores com baixa tensão, com E_R igual a 410 e 617 V/cm, respectivamente.

A elevada resistividade das cerâmicas com maiores concentrações de TiO_2 deve estar relacionada à baixa mobilidade eletrônica deste óxido quando comparada a sistemas à base de SnO_2 . A banda de condução do SnO_2 consiste de orbitais 5s vazios (Sn^{4+}), enquanto a banda de condução do TiO_2 consiste de orbitais 3d vazios (Ti^{4+}). Desta forma, a massa efetiva dos

elétrons relativamente baixa no SnO_2 ($0,3 m_e$) é típica para bandas formadas por orbitais s. Já o caráter localizado dos estados 3d no TiO_2 é responsável pela alta massa dos portadores de carga ($30\text{-}50 m_e$) e, conseqüentemente, pela sua menor mobilidade eletrônica quando comparado ao SnO_2 (uma relação maior que 1:100 entre os valores de m_e) (ZAKRZEWSKA, 2001).

Outra suposição pode estar relacionada ao fato do TiO_2 estar presente na região de contorno de grão, sendo responsável pela formação da barreira de potencial. Este resultado pode estar atribuído à formação de defeitos substitucionais, átomos intersticiais e até mesmo a formação de vacâncias do metal, bem como vacâncias de oxigênio, que promovem mudanças na concentração de portadores de carga. Ou ainda, esse aumento da resistividade pode também estar relacionado com a presença de uma segunda fase presente na região de contorno de grão rica em titânio e cobalto (Figura 5.3.6).

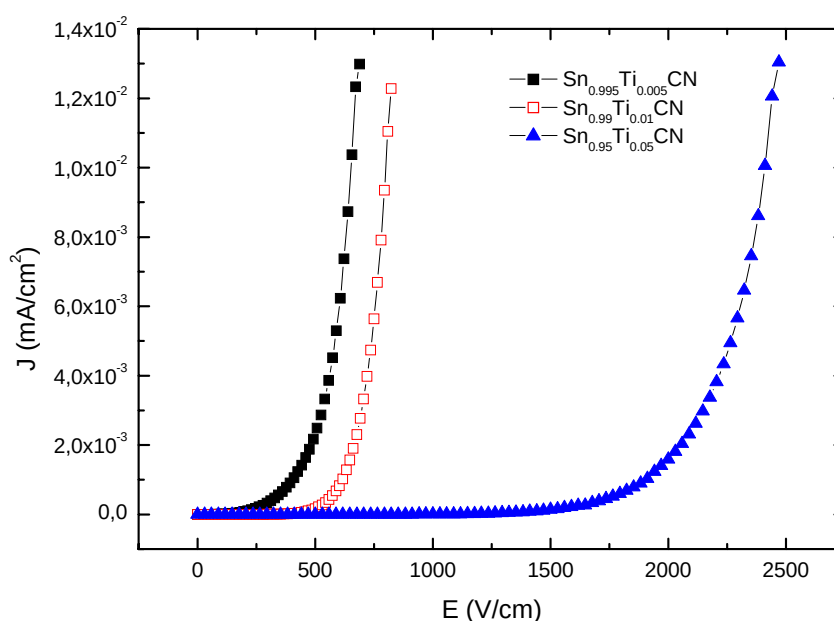


Figura 5.3.7 – Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) em função do aumento da quantidade de TiO_2 .

Uma vez que o sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ foi um dos que apresentaram características de varistores de baixa tensão, optou-se pela adição de 0,05 e 0,1% mol de Cr_2O_3 já que este dopante mostrou-se efetivo na formação da barreira de potencial quando da sua adição (0,05% mol) ao SnO_2 (PIANARO et al., 1995 e 1999) ou ao TiO_2 (BUENO et al., 1996) (Figura 5.3.8). Concentrações superiores a 0,1% mol de Cr levam a uma diminuição da condutividade possivelmente relacionada à segregação de Cr no contorno de grão.

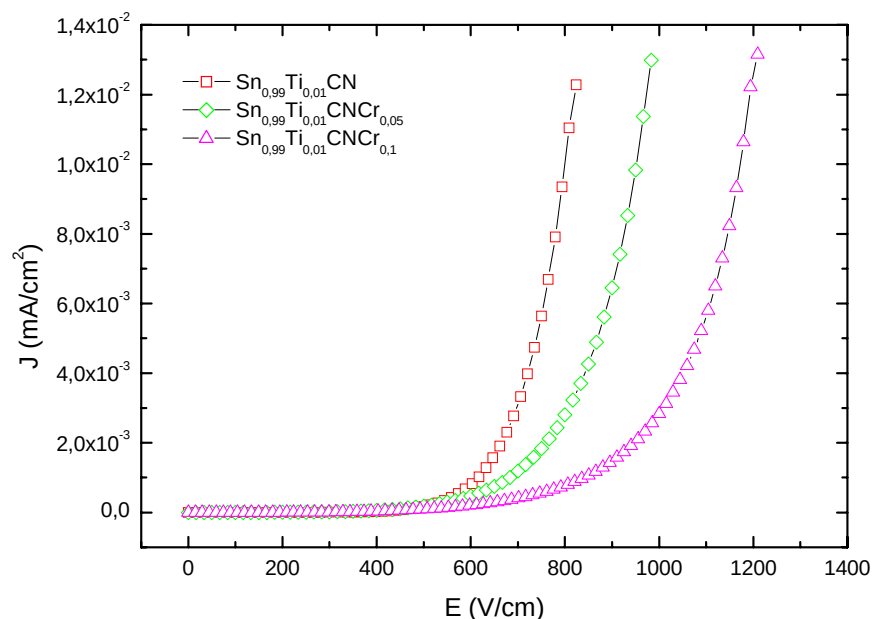


Figura 5.3.8 – Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) em função da adição e do aumento da quantidade de Cr_2O_3 .

As Figuras 5.3.9 a 5.3.12 relacionam as curvas de densidade de corrente e campo elétrico função do tempo de sinterização. O sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$ sinterizado por 8 horas apresentou um aumento significativo da tensão de ruptura em relação ao sinterizado por 4 horas uma vez que seu tamanho médio de grãos diminuiu. Já os sistemas $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ e $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$ sinterizados por 8 horas apresentaram uma ligeira diminuição da tensão de ruptura em relação aos sinterizados por 4 horas, relacionada ao aumento de seus tamanhos médios de grãos.

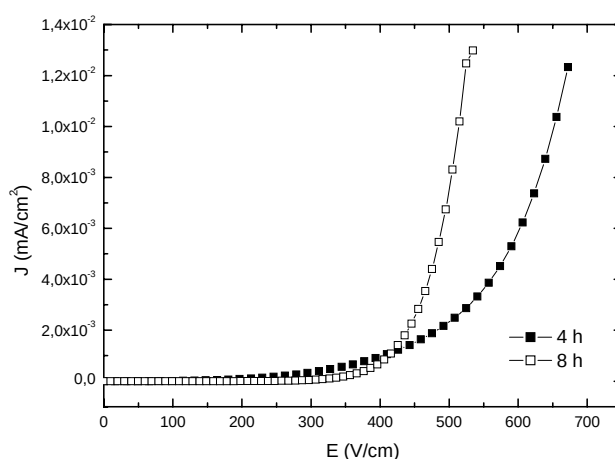


Figura 5.3.9 – Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$.

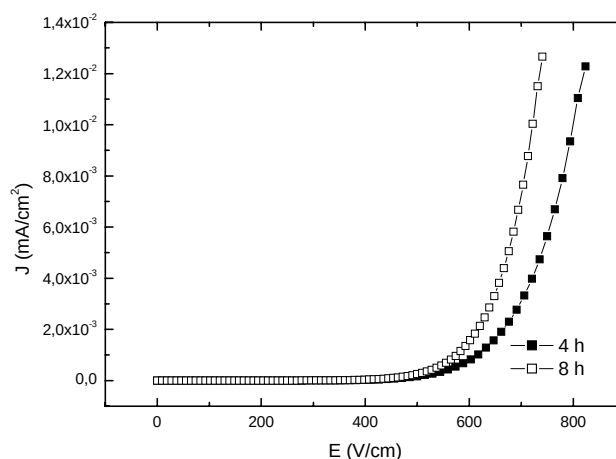


Figura 5.3.10 – Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$.

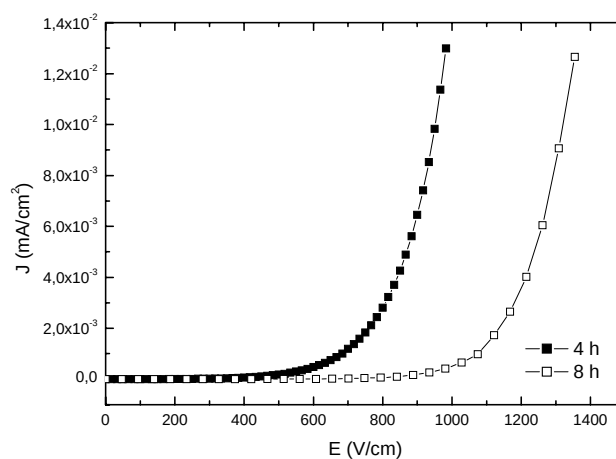


Figura 5.3.11 – Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$.

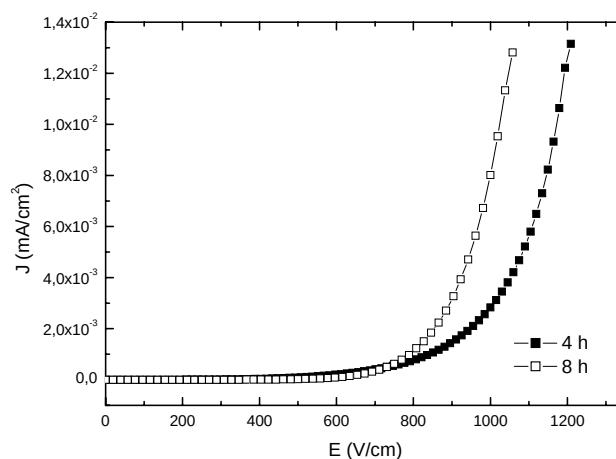


Figura 5.3.12 – Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$.

Uma vez que a diminuição da tensão de ruptura e o aumento do tamanho médio dos grãos foram relativamente pequenos em relação ao esperado para o aumento do tempo de sinterização de 4 para 8 horas, os próximos resultados de caracterização elétrica foram omitidos para os sistemas sinterizados por 8 horas.

5.3.2.1.1 - Medidas de Tensão-Corrente em função da Temperatura

As Figuras de 5.3.13 a 5.3.17 ilustram as curvas de $\log J$ versus $E^{0,5}$ para os sistemas estudados em diferentes temperaturas. A partir destas curvas foi determinada a altura da barreira de potencial dos sistemas estudados.

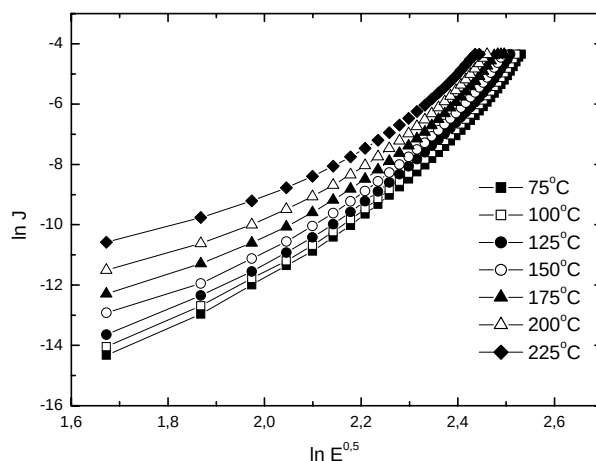


Figura 5.3.13 – Curvas de $\ln J$ em função de $E^{0,5}$ em função da temperatura do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$.

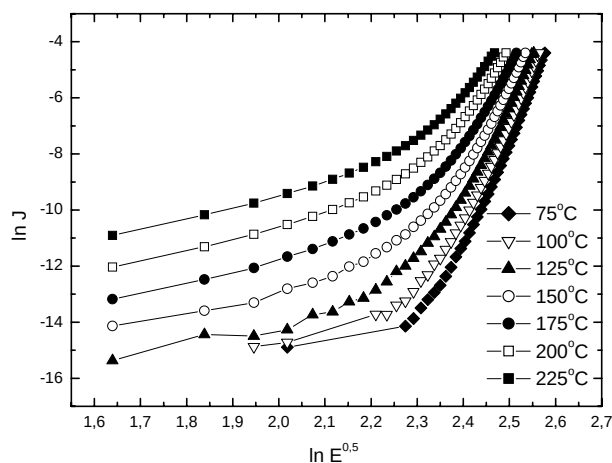


Figura 5.3.14 – Curvas de $\ln J$ em função de $E^{0,5}$ em função da temperatura do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$.

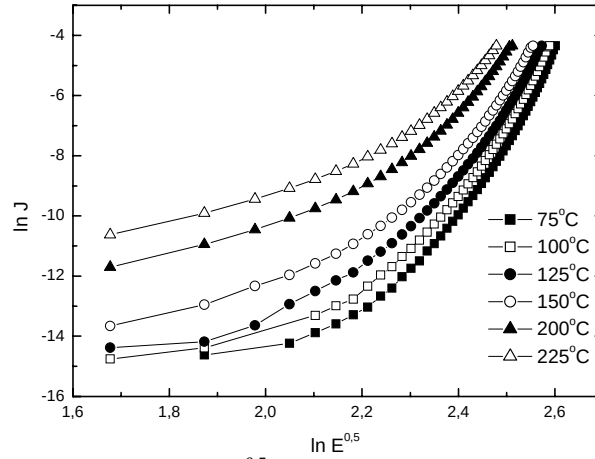


Figura 5.3.15 – Curvas de $\ln J$ em função de $E^{0.5}$ em função da temperatura do sistema $\text{Sn}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{CNCr}_{0.05}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$.

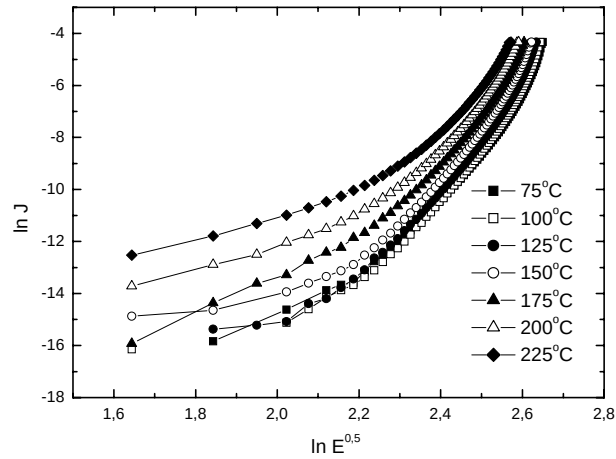


Figura 5.3.16 – Curvas de $\ln J$ em função de $E^{0.5}$ em função da temperatura do sistema $\text{Sn}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{CNCr}_{0.1}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$.

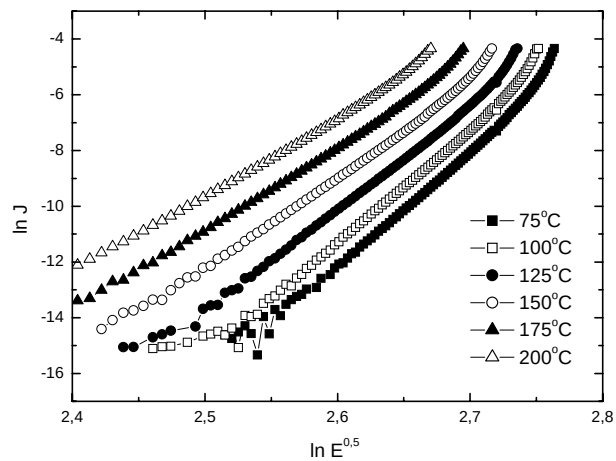


Figura 5.3.17 – Curvas de $\ln J$ em função de $E^{0.5}$ em função da temperatura do sistema $\text{Sn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$.

As curvas das Figuras 5.3.13 a 5.3.17 foram extrapoladas para valores de $E = 0$ e as densidades de corrente foram determinadas para cada temperatura considerada. Os valores de

ϕ estão ilustrados na Tabela 5.3.3. Para o sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ não foi possível o cálculo de ϕ uma vez que não foi possível fazer a regressão linear para os pontos em campo elétrico baixo. Embora o cálculo de ϕ utilizando as medidas de tensão-corrente em função da temperatura não preveja a existência de uma dupla barreira de potencial, os valores são bastante próximos dos encontrados através das medidas de capacitância-voltagem. A altura da barreira aumenta em função da adição de Ti e Cr.

Observa-se também que para baixos valores de campo elétrico existe uma forte influencia da temperatura na condutividade elétrica, que aumenta linearmente com a temperatura e a corrente é conduzida por excitação térmica dos elétrons. Já para altos valores de campo elétrico a condutividade elétrica é independente da temperatura e a ação do campo elétrico pode distorcer a barreira de potencial próximo da interface, promovendo uma diminuição da altura da barreira de potencial e assim facilitando o transporte eletrônico. Então o tunelamento dos elétrons através da barreira de potencial formada no contorno de grão pode ser responsável pela condução elétrica em altos valores de campo elétrico.

5.3.2.2 - Medidas de Capacitância-Voltagem

A presença de uma dupla barreira de potencial do tipo Schottky foi deduzida a partir dada dependência entre a capacitância e a voltagem aplicada (BUENO et al., 2000), ilustrada na Figura 5.3.18. Na obtenção dos valores na Tabela 5.3.3 foi considerado o número médio de grãos entre os eletrodos. Os valores de capacitância-frequência usados em conjunto com as informações de tamanho de grão refletem na resposta do comportamento Mott-Schottky das junções de varistores à base de SnO_2 .

Tabela 5.3.3 – Valores de altura (ϕ), largura (ω), densidade de doadores no grão (N_d) e densidade de doadores na interface (N_{IS}) para a barreira de potencial do tipo Schottky dos sistemas sinterizados a $1350^\circ\text{C}/4\text{h}$.

Sistema	ϕ (eV) (I vs. V)	ϕ (eV) (C vs.V)	ω (m)	N_d (m ⁻³)	N_{IS} (m ⁻²)
$\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$	0,44	0,58	$1,19 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{22}$	$3,60 \cdot 10^{15}$
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$	0,56	0,71	$1,40 \cdot 10^{-7}$	$1,97 \cdot 10^{22}$	$3,90 \cdot 10^{15}$
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$	0,93	0,99	$1,86 \cdot 10^{-7}$	$2,34 \cdot 10^{22}$	$4,04 \cdot 10^{15}$
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$	1,78	1,87	$4,73 \cdot 10^{-7}$	$35,8 \cdot 10^{22}$	$30,4 \cdot 10^{15}$
$\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$		7,23	$14,4 \cdot 10^{-7}$	$181 \cdot 10^{22}$	$43,3 \cdot 10^{15}$

Os valores de N_d e N_{IS} para os sistemas $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$, $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ e $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$ são similares aos observados previamente na literatura para sistemas à base de SnO_2 (BUENO et al., 2000, 2001 e 2002). Valores elevados da concentração de doadores (N_d) para os sistemas $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$ e $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ estão provavelmente relacionados a uma maior altura da barreira de potencial destes sistemas em relação aos demais.

Com o aumento da concentração de TiO_2 foi observada uma tendência de aumento nos valores da altura da barreira de potencial, corroborando para a suposição de que o TiO_2 seja também responsável pela formação da barreira de potencial.

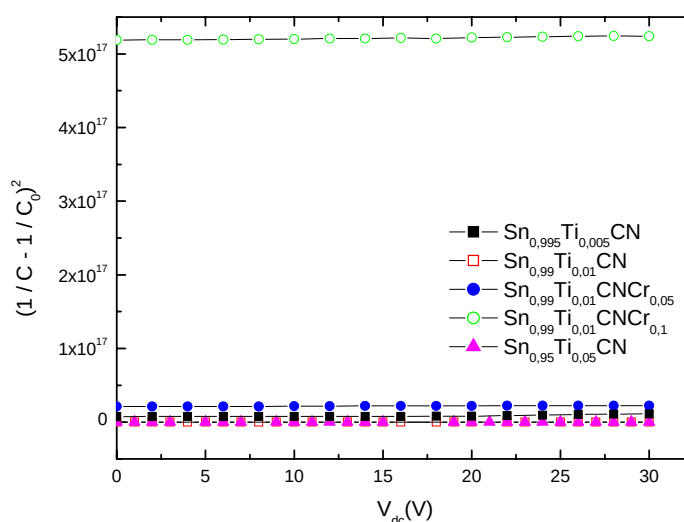


Figura 5.3.18 – Comportamento Mott-Schottky dos sistemas sinterizados a 1350°C/4h.

Os resultados dos valores da altura da barreira de potencial calculados tanto pelo método de tensão-corrente em função da temperatura quanto pelo método da capacitância-voltagem apresentaram uma concordância bastante significativa. Nestes cálculos não foi levada em conta a porcentagem média de barreiras efetivas de 58,5% uma vez que esse valor foi estimado apenas para o sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$.

5.3.2.3 - Espectroscopia de Impedância

As Figuras 5.3.19 a 5.3.23 ilustram os diagramas de impedância dos sistemas estudados. Observa-se a existência de pelo menos dois semicírculos, indicando a presença de pelo menos duas constantes de tempo para os sistemas estudados: um na região de alta frequência possivelmente relacionado às cargas espaciais na região do contorno de grão ou

níveis de aprisionamento, e outro, na região de baixa frequência, associado ao contorno de grão.

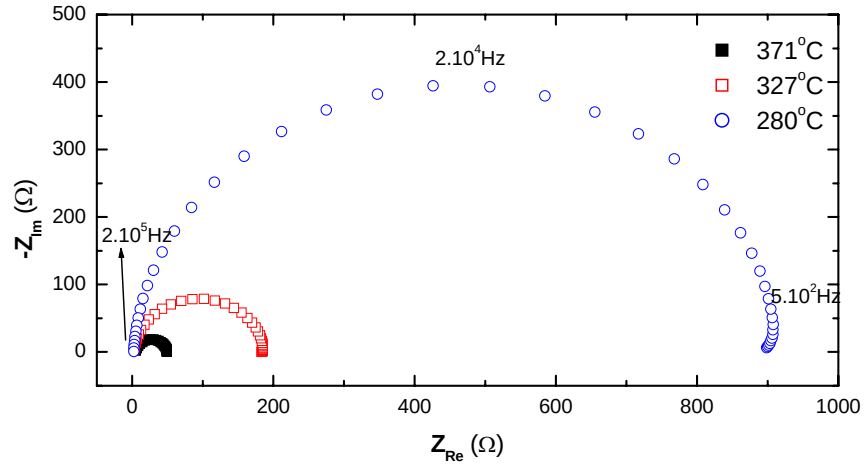


Figura 5.3.19 – Diagramas de impedância do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4$ h.

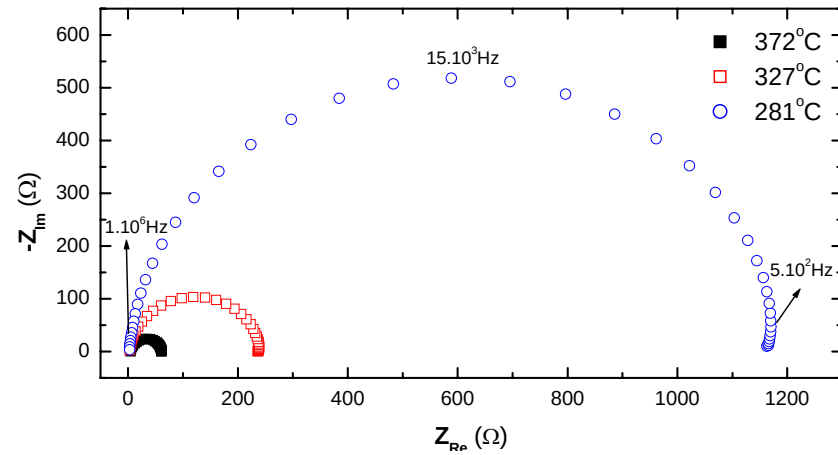


Figura 5.3.20 – Diagramas de impedância do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4$ h.

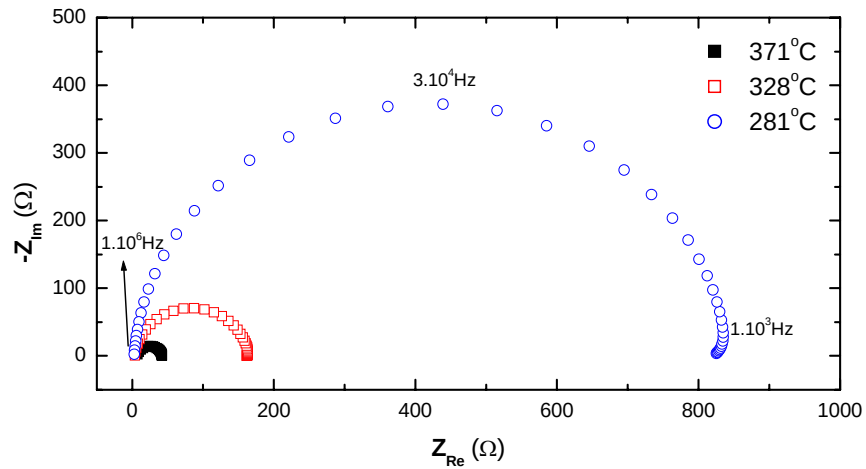


Figura 5.3.21 – Diagramas de impedância do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4$ h.

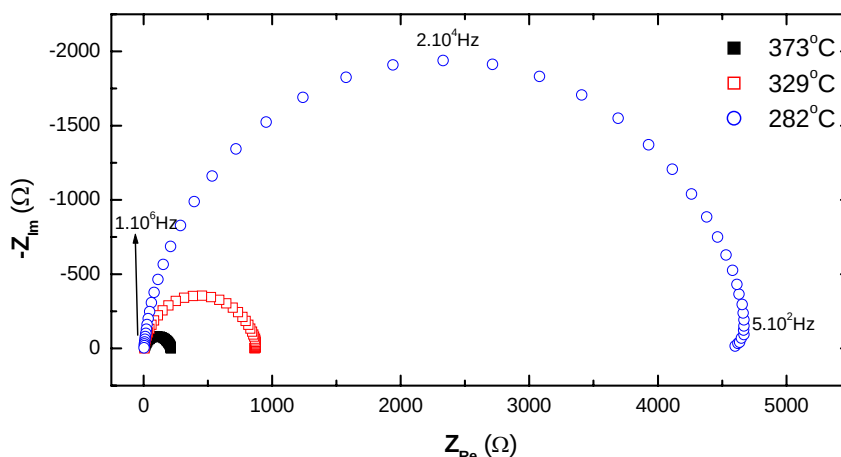


Figura 5.3.22 – Diagramas de impedância do sistema Sn_{0,99}Ti_{0,01}CNCr_{0,1} sinterizado a 1350°C/4 h.

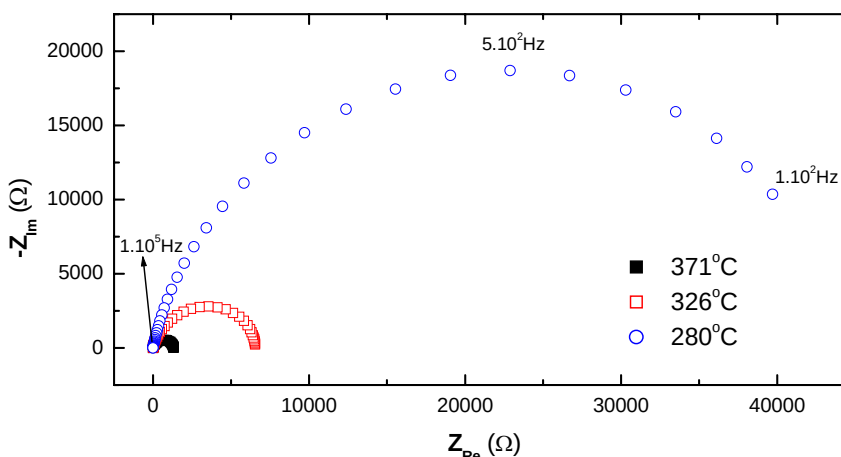


Figura 5.3.23 – Diagramas de impedância do sistema Sn_{0,95}Ti_{0,05}CN sinterizado a 1350°C/4 h.

Com o aumento da temperatura observa-se também uma diminuição na resistência que parece promover a aproximação das duas constantes de tempo e com isso os dois semicírculos parecem um só. Este resultado deve estar atribuído a desativação de algum mecanismo de condução com o aumento da temperatura, possivelmente associado à presença de diferentes espécies adsorvidas na região de contorno de grão.

Outra característica de que os sistemas apresentam mais de uma constante de tempo, ou seja, mais de um circuito RC que represente o sistema é o fato de os semicírculos apresentarem uma forma descentralizada.

Orlandi et al. (2004) propuseram uma representação de um circuito equivalente (R[RC]C) para os diferentes processos de relaxação associados ao contorno de grão e as cargas espaciais ou níveis de aprisionamento de elétrons ao estudar o sistema varistor SnO₂-MnO com diferentes quantidades de Nb₂O₅:

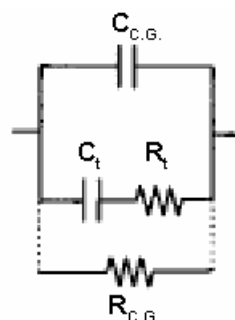


Figura 5.3.24 – Representação do circuito equivalente associado aos diferentes processos de relaxação: R_t e C_t representam a resistência e a capacitância das cargas espaciais (ou traps) e $R_{C.G.}$ representa a resistência do contorno de grão (ORLANDI et al., 2004).

Este processo de relaxação associados às cargas espaciais é uma manifestação dos portadores de carga aprisionados na região de contorno de grão, balanceado pelas regiões de cargas espaciais na zona adjacente do grão, esquematizado por Bueno et al. (2002a) na Figura 5.3.25.

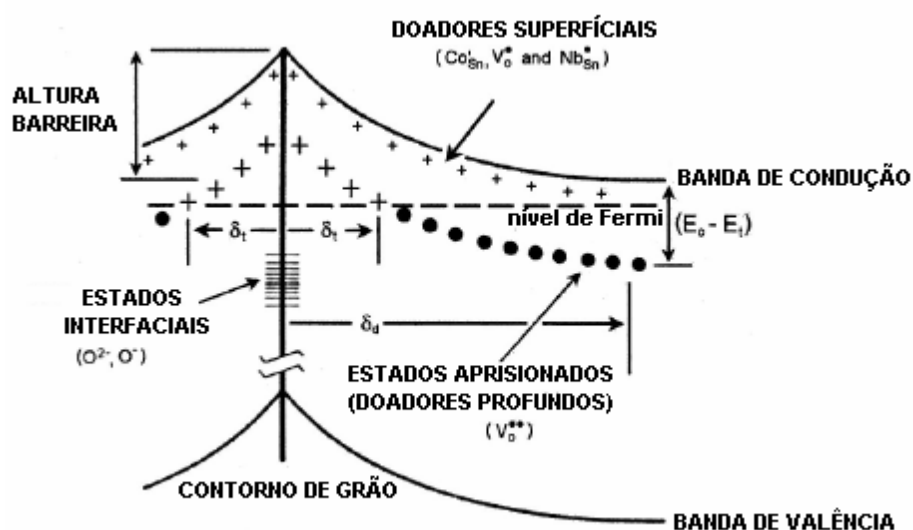


Figura 5.3.25 – Modelo de defeitos atômicos e eletrônicos proposto para a formação da barreira de potencial no SnO_2 (BUENO et al., 2002a).

Na Figura 5.3.25, δ_t representa o ponto em que o nível de Fermi cruza com o nível de aprisionamento profundo de elétrons. Esse é o ponto de origem para o sinal de resposta de impedância de interesse dentro da região da barreira de potencial. Assumindo que esses estados sejam de doadores profundos, estados aprisionados acima do nível de Fermi ($\delta < \delta_t$) estarão desocupados e positivamente carregados, enquanto estados aprisionados abaixo do nível de Fermi ($\delta > \delta_t$) estarão ocupados e neutros. Portanto, esses estados abaixo do nível de Fermi não são excitados pelo sinal senoidal aplicado.

A origem destas cargas espaciais na região da camada de depleção dos grãos adjacentes a interface de contorno de grão é provavelmente extrínseca, ou seja, resultante de átomos de metais (dopantes) segregados no contorno de grão. Estes átomos metálicos, principalmente os óxidos de metais de transição, geralmente têm vários estados de oxidação, o que facilita a adsorção de oxigênio na superfície do grão. Este mecanismo torna possível os elétrons estarem localizados na superfície, dando origem a uma superfície negativa (estados interfaciais negativos). Para manter a neutralidade elétrica local, as cargas são compensadas pelas cargas espaciais formadas na região de depleção adjacente ao contorno de grão.

Os gráficos de impedância indicam que o aumento da concentração de Ti aumenta a resistividade dos sistemas. A adição de pequenas concentrações de Cr (0,05% mol) leva a uma diminuição da resistividade e a um aumento na tensão de ruptura (Tabela 5.3.2), enquanto que concentrações mais elevadas de Cr (0,1% mol) aumentam a resistividade dos sistemas. Souza et al. (2004) utilizaram espectroscopia de impedância para estudar o comportamento elétrico do sistema $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ e relacionaram este comportamento, causado pela adição de Cr, a um decréscimo na concentração (ou número) das barreiras efetivas resultantes de pequenas quantidades de Ta precipitados nos contornos de grãos na presença de elevadas concentrações de Cr.

Uma vez que as frequências utilizadas para a realização das medidas são de até 13 MHz e os portadores de carga são elétrons, não é possível observar efeitos dos grãos nas curvas de impedância, sendo, portanto, todos os efeitos observados nesses diagramas relacionados a fenômenos de contorno de grão (resistência total - $R_{C.G.}$ e níveis de aprisionamento de elétrons - R_t).

A resistência total 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 também estão ilustrados na Tabela 5.3.4. Nota-se que a energia de ativação aumenta com o aumento da concentração de Ti. Esse aumento na E_a poderia ser devido à microestrutura heterogênea e ao número reduzido de barreiras efetivas para os sistemas com maiores concentrações de Ti.

Tabela 5.3.4 - Valores de Energias de ativação obtidas através das medidas de espectroscopia de impedância dos sistemas estudados.

Sistema	Ea (eV) ($\Delta T(^{\circ}\text{C})$)
$\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$	0,94 (232-371)
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$	0,91 (234-372)
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$	0,98 (234-371)
$\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$	1,05 (282-373)
$\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$	1,19 (280-371)

As Figuras 5.3.26 a 5.3.30 representam a parte imaginária da capacitância complexa (C'') dos sistemas estudados. Estas figuras foram obtidas a partir dos dados de espectroscopia de impedância, utilizando as seguintes equações:

$$C' = \frac{Z''}{\omega |Z|^2} \quad (5.6)$$

$$C'' = \frac{Z'}{\omega |Z|^2} \quad (5.7)$$

onde $\omega = 2.\pi.f$ e $|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$.

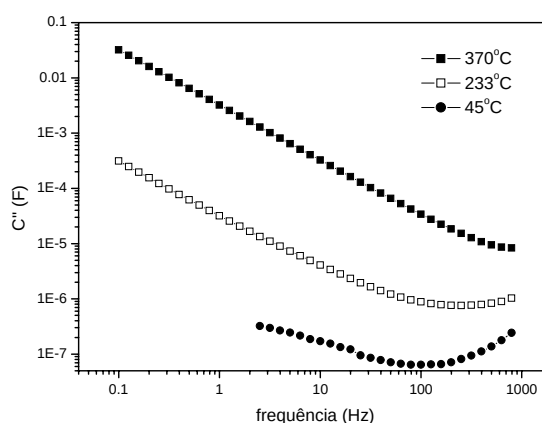


Figura 5.3.26 – Curvas capacitância-frequência do sistema $\text{Sn}_{0,995}\text{Ti}_{0,005}\text{CN}$ sinterizado a 1350°C/4 h.

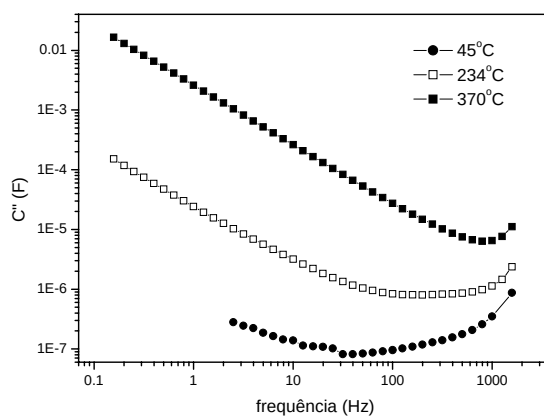


Figura 5.3.27 – Curvas capacitância-frequência do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{ h}$.

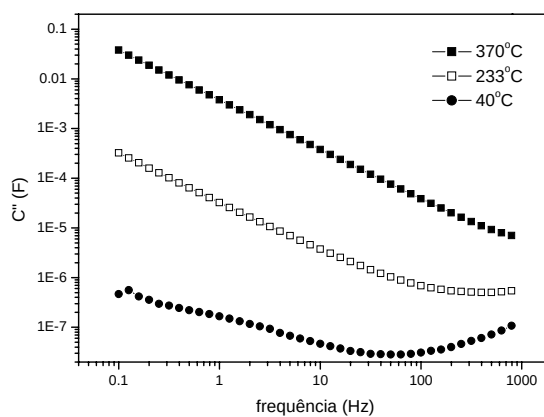


Figura 5.3.28 – Curvas capacitância-frequência do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,05}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{ h}$.

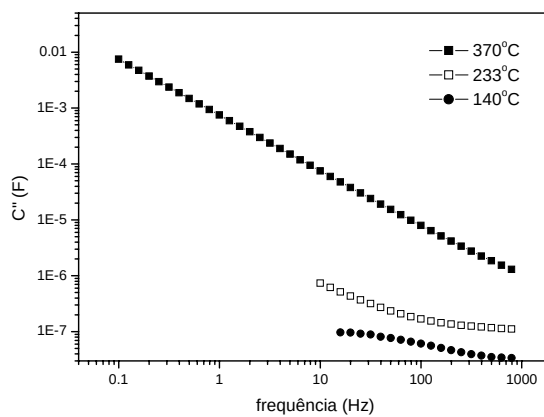


Figura 5.3.29 – Curvas capacitância-frequência do sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CNCr}_{0,1}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{ h}$.

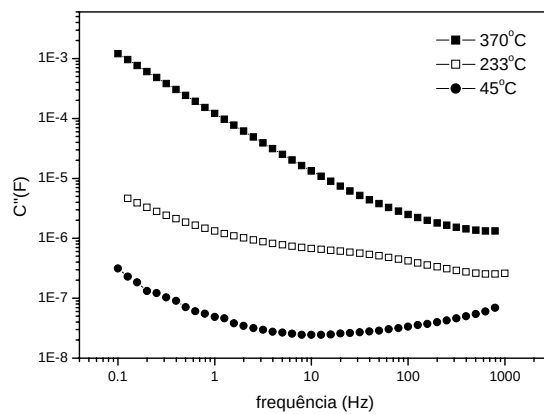


Figura 5.3.30 – Curvas capacitância-frequência do sistema $\text{Sn}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{CN}$ sinterizado a $1350^\circ\text{C}/4\text{ h}$.

A região de alta frequência do espectro está relacionada à resposta do eletrodo. Já na região de baixa frequência observamos o componente da condutividade *d.c.* O componente da condutividade *d.c.* aumenta com o aumento da temperatura e é atribuído à emissão e captura dos elétrons nos níveis profundos dentro da região de depleção. Segundo Bueno et al. (2002a), os picos de perda observados na região de frequência intermediária, em baixas temperaturas, são atribuídos ao “trap” ou armadilhas em níveis profundos nos grãos adjacentes ao contorno de grão (Figura 5.3.25).

5.3.3 - Conclusões Parciais

As análises de EDX indicam a presença de Co na região de contorno de grão, levando à formação de defeitos que favorecem os mecanismos de transporte de massa e consequentemente a densificação do sistema e também atua como formador da barreira de potencial no SnO₂ devido à presença de defeitos do tipo (Co_{Sn}''). Também foi observada na região de contorno de grão a presença de Ti, indicando provavelmente que este dopante também pode estar atuando como formador de barreira de potencial.

O aumento da concentração de TiO₂ os sistemas tornaram-se bastante resistivos, entretanto, as resistividades daqueles que contém 0,5 e 1,0% mol de TiO₂ são características de varistores de baixa tensão, com E_R igual a 410 e 617 V/cm, respectivamente. A elevada resistividade das cerâmicas com maiores concentrações de TiO₂ deve estar relacionada à baixa mobilidade eletrônica deste óxido quando comparada a sistemas à base de SnO₂. A caracterização elétrica corroborou para a suposição de que o TiO₂ seja responsável pela formação da barreira de potencial na região de contorno de grãos, formando provavelmente uma segunda fase rica em Ti e Co.

A adição de 0,05 e 0,1% mol de Cr levou a um aumento da densificação e uma diminuição do tamanho médio de grãos, que provavelmente está associado a uma precipitação de fases secundárias na região de contorno de grãos. A adição de Cr mostrou-se efetiva, através da caracterização elétrica, na formação da barreira de potencial na região de contorno de grão.

Os diagramas de impedância dos sistemas estudados apresentaram pelo menos dois semicírculos relacionados a dois processos de relaxação: um na região de alta frequência possivelmente relacionado às cargas espaciais na região do contorno de grão, e outro, na região de baixa frequência, associado ao contorno de grão.

5.4 - Efeito da adição de sementes de crescimento em sistemas varistores à base de SnO_2

A Tabela 5.4.1 apresenta os sistemas preparados por mistura de óxidos e a respectiva nomenclatura utilizada.

Tabela 5.4.1 - Composição em termos de percentagem molar atômica dos sistemas estudados e nomenclatura adotada para cada sistema.

Sistema Varistor	Tipo de Semente	Nomenclatura Adotada
SnO_2 1,0% mol CoO 0,05% mol Nb_2O_5	$\text{SnO}_2 + 1,0\%$ mol CoO	SCN + sem. Co
	$\text{SnO}_2 + 1,0\%$ mol CuO	SCN + sem. Cu

5.4.1 - Densidade Relativa e Caracterização Microestrutural

Os valores de densidade relativa, tamanho médio de grãos, coeficiente de não-linearidade, tensão de ruptura e corrente de fuga dos compactos sinterizados a 1400°C por 4 h estão apresentados na Tabela 5.4.2 e as respectivas micrografias estão ilustradas nas Figuras 5.4.1 e 5.4.2.

Tabela 5.4.2 – Densidade relativa (d_R), tamanho médio de grãos ($T_{\text{grão}}$), coeficiente de não-linearidade (α) da curva $E \times J$, tensão de ruptura (E_R) e corrente de fuga (I_f) dos sistemas sinterizados a $1400^\circ\text{C}/4$ h.

Sistema	Quantidade de Sementes	d_R (%)	$T_{\text{grão}} \pm$ desvio padrão (μm)	α	E_R (V/cm)	I_f (A)
SCN + sem. Co	sem semente	99,8	35 ± 7	8,9	492	$5,9 \cdot 10^{-5}$
	1,0	99,7	65 ± 13	9,1	500	$6,8 \cdot 10^{-5}$
	5,0	98,3	46 ± 9	7,4	382	$1,1 \cdot 10^{-4}$
	10,0	97,7	37 ± 8	6,3	442	$1,6 \cdot 10^{-4}$
SCN + sem. Cu	sem semente	99,6	30 ± 6	9,6	571	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	1,0	99,8	45 ± 20	6,9	298	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	5,0	98,9	34 ± 7	7,3	552	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	10	97,5	39 ± 8	5,9	531	$2,1 \cdot 10^{-4}$

Na tabela 5.4.2 observa-se uma elevada densificação ($> 97,5\%$) para todos os sistemas estudados, mostrando que a adição de sementes não influencia na densificação dos sistemas.

Embora observem um desvio padrão bastante elevado devido à heterogeneidade no tamanho dos grãos, nota-se um tamanho médio de grãos superior nos sistemas contendo sementes em relação aos sistemas varistores à base de SnO_2 (PIANARO et al., 1995). Para os sistemas sem semente também foi observado um tamanho médio de grãos bastante elevado,

uma vez que foram utilizando condições que favorecem o crescimento dos grãos (sinterização a 1400°C por 4 h e atmosfera de vapor de água) quando comparados aos varistores à base de SnO₂ (sinterização a 1300°C por 1 h). Esse aumento para os sistemas sem a adição de sementes pode também estar relacionado à ausência de Cr₂O₃ em relação aos varistores à base de SnO₂ uma vez que este segrega na região de contorno de grãos, impedindo o crescimento dos grãos (PIANARO et al., 1999).

Também foi observado que para ambos os tipos de sementes utilizados os maiores $T_{grão}$ foram obtidos para os sistemas contendo 1,0% de sementes. Os sistemas contendo 5,0 e 10% massa de sementes apresentaram um menor $T_{grão}$ devido a presença de uma maior quantidade de núcleos de crescimento.

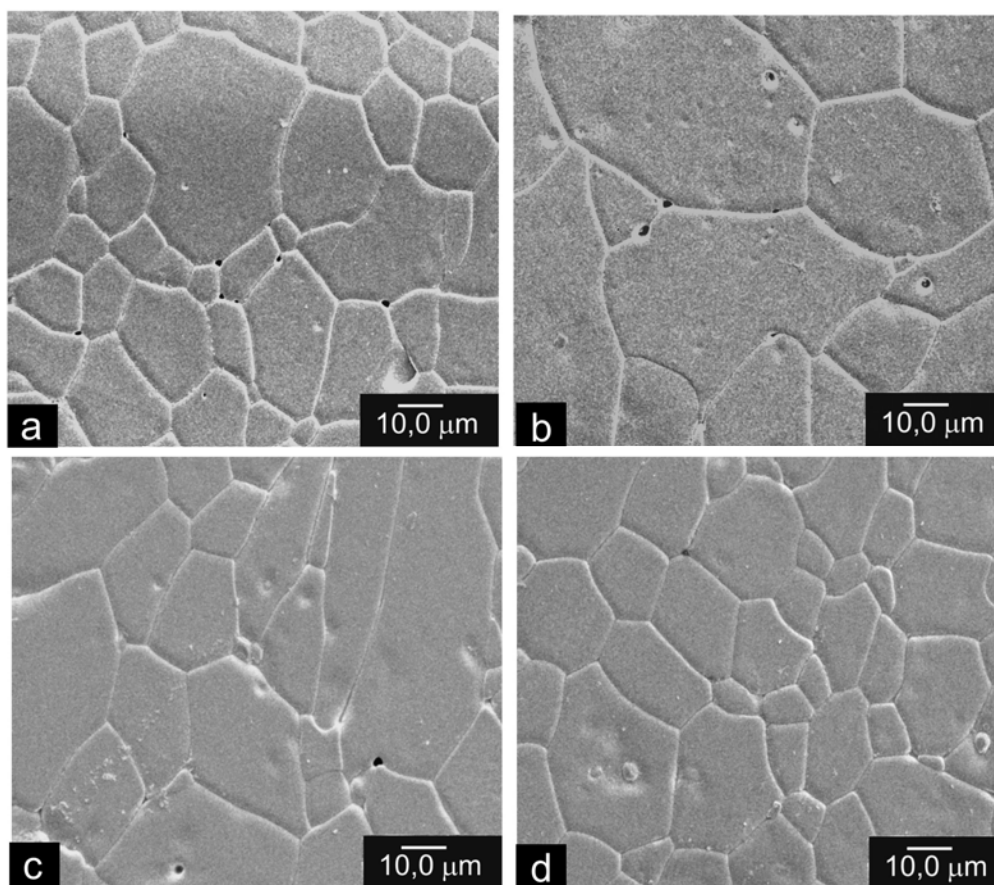


Figura 5.4.1 – Micrografias do sistema SCN + sem. Co sinterizados por 1400°C/4 h: (a) sem semente; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10%.

Um maior tamanho médio de grãos observado para os sistemas SCN + sem. Co contendo 1,0 e 5,0 % de sementes em relação aos sistemas SCN + sem. Cu com as mesmas quantidades de sementes pode estar relacionado ao fato de que o CoO, quando adicionado ao SnO₂, aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio e leva a um aumento do processo de

difusão e transporte de massa, favorecendo assim o crescimento dos grãos (CERRI et al., 1996; CASTRO; ALDAO, 1998; VARELA et al., 1990).

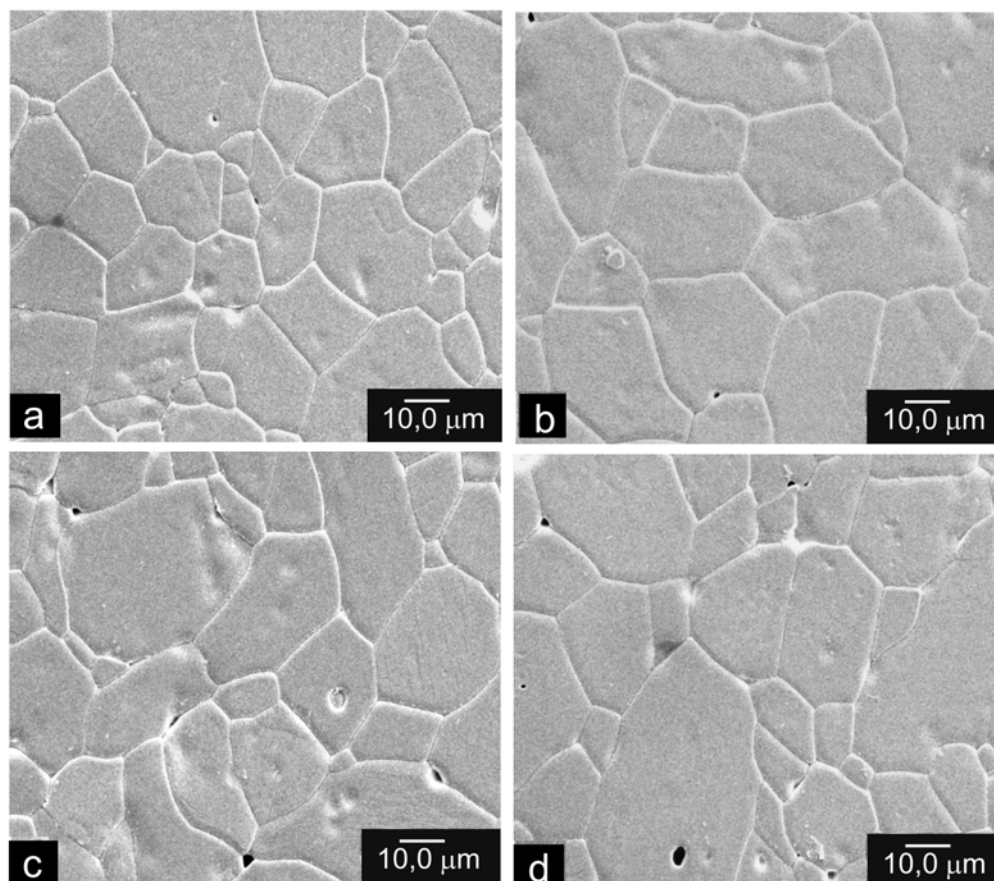


Figura 5.4.2 – Micrografias do sistema SCN + sem. Cu sinterizados por 1400°C/4 h: (a) sem semente; (b) 1,0%; (c) 5,0% e (d) 10%.

Já o para o CuO, o mecanismo de sinterização é controlado pela presença de fase líquida na região de contorno de grãos, que, a temperaturas elevadas, também controla o crescimento dos grãos (DOLET et al., 1995). Lalande et al. (2000) estudaram o efeito do CuO na sinterização do SnO₂ e identificaram dois comportamentos relacionando densificação e tamanho médio dos grãos: um primeiro estágio de rápida densificação e sem crescimento de grãos, para concentrações de CuO de até 0,75% mol e um segundo estágio de baixa densificação, entretanto com rápido crescimento dos grãos para o sistema dopado com 7,5% mol de CuO. De acordo com Wang et al. (2005b) o excesso de CuO (que não entra na rede do SnO₂) estaria localizado nos contornos de grãos, impedindo o transporte de massa e dificultando com isso a densificação e o crescimento dos grãos. Neste estudo, a adição de 1,0% mol de CuO ao SnO₂ aumentou o $T_{grão}$ de 11,5 para 16,5 μm. Em outro trabalho, estes mesmos autores (WANG et al., 2006a) investigaram o efeito da variação da concentração de

CuO no sistema varistor SnO_2 -0,05% mol Ta_2O_5 e observaram que concentrações superiores a 0,5 % mol de CuO são desfavoráveis a densificação e ao crescimento dos grãos, o que está possivelmente relacionado a maior evaporação para maiores quantidades de CuO.

5.4.2 - Caracterização Elétrica

5.4.2.1 - Medidas de Tensão-Corrente

As Figuras 5.4.3 e 5.4.4 ilustram os gráficos de campo elétrico em função da densidade de corrente dos sistemas SCN + sem. Co e SCN + sem. Cu, respectivamente.

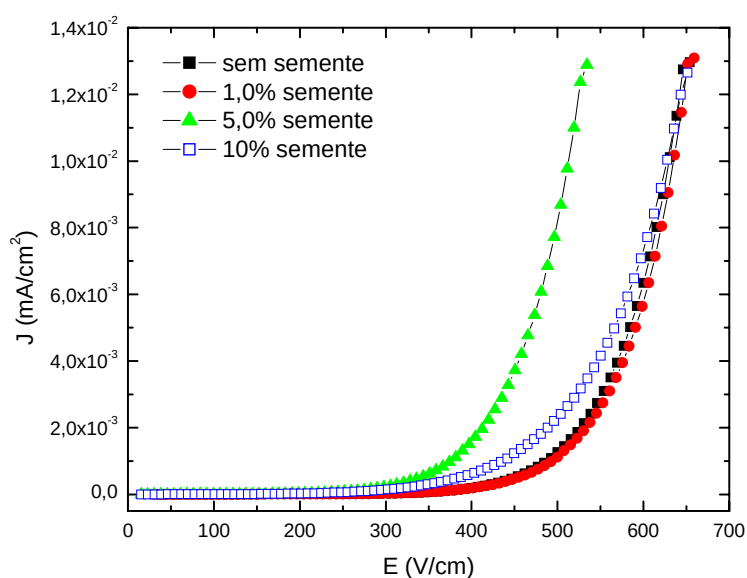


Figura 5.4.3 – Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema SCN + sem. Co, sinterizados por $1400^\circ\text{C}/4$ h.

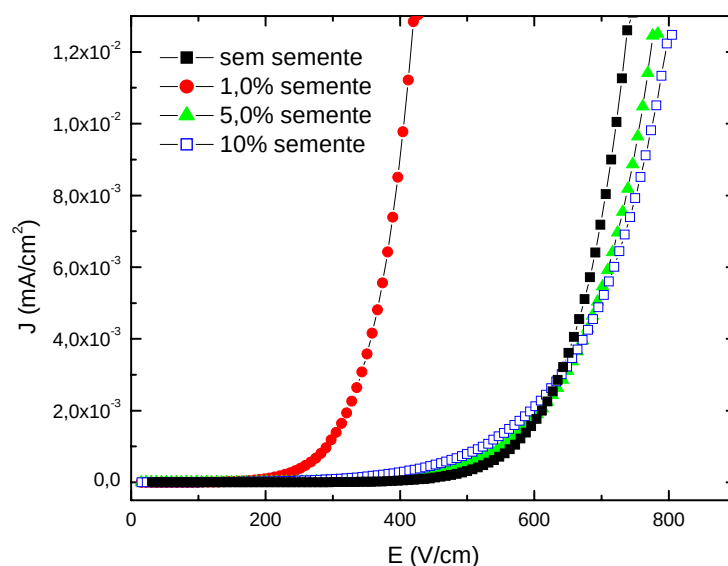


Figura 5.4.4 – Curvas de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) do sistema SCN + sem. Cu, sinterizados por $1400^\circ\text{C}/4$ h.

Todos os sistemas contendo sementes de crescimento apresentaram propriedades elétricas características de sistemas varistores de baixa tensão, entretanto, o que apresentou menor tensão de ruptura foi o sistema SCN + sem. Cu contendo 1,0% de sementes (298 V/cm).

O aumento da resistividade para o sistema SCN + sem. Cu com 5,0 e 10% de sementes em relação ao sistema com 1,0% de sementes provavelmente está relacionado a uma maior quantidade de fases líquidas segregadas nos contornos de grãos e fases precipitadas nos pontos triplos para os sistemas com maiores quantidades de CuO. Os átomos metálicos segregados nos contornos de grãos são responsáveis pela barreira de potencial entre grãos adjacentes, enquanto que as fases precipitadas nos pontos triplos somente aumentam a concentração local do átomo metálico.

5.4.2.2 - Espectroscopia de Impedância

As Figuras 5.4.5 e 5.4.6 ilustram os diagramas de impedância dos sistemas estudados a 300°C.

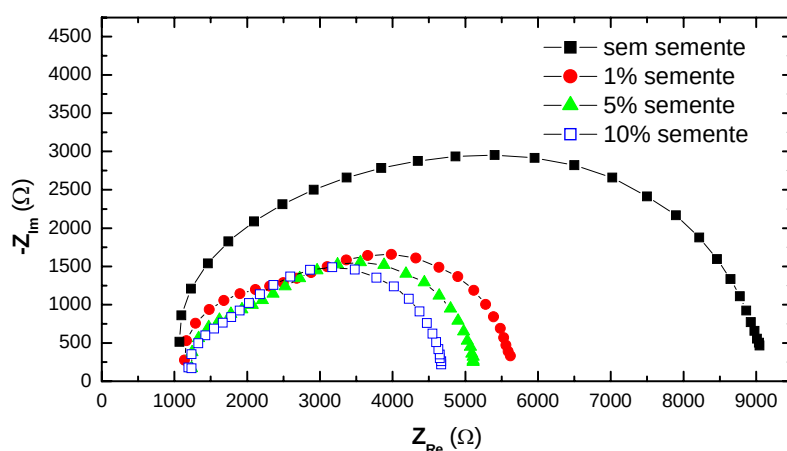


Figura 5.4.5 – Diagramas de impedância do sistema SCN + sem. Co, sinterizado a 1400°C/4 h.

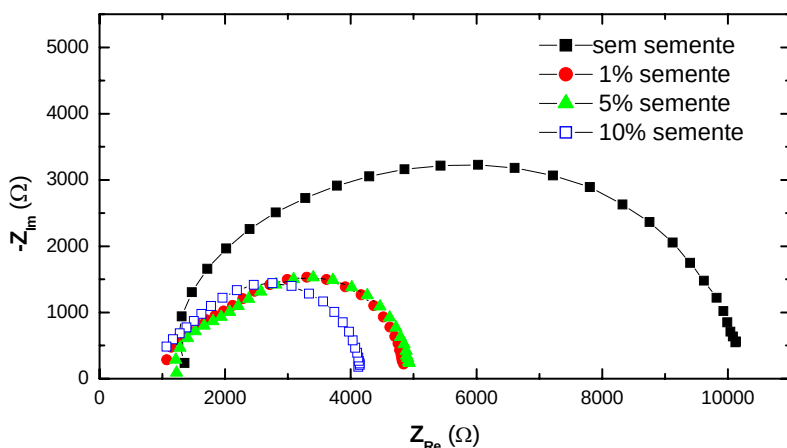


Figura 5.4.6 – Diagramas de impedância do sistema SCN + sem. Cu, sinterizado a 1400°C/4 h.

Observa-se, também para os sistemas estudados contendo semente de crescimento, a presença de dois semicírculos relacionados a dois processos de relaxação, um na região de alta frequência possivelmente relacionado às cargas espaciais na região do contorno de grão, e outro, na região de baixa frequência, associado ao contorno de grão, como discutido no item 5.3.2.3. É possível verificar através dos gráficos de impedância complexa que o aumento na quantidade de sementes adicionadas diminui a resistividade do sistema.

5.4.2.3 - Medidas de Capacitância-Voltagem

A presença de uma barreira de potencial do tipo Schottky, deduzida da dependência entre a voltagem e a capacitância está ilustrada na Figura 5.4.7. Os valores apresentados na Tabela 5.4.4 foram obtidos considerando-se o número médio de grãos entre os eletrodos.

Tabela 5.4.4 – Valores de altura (ϕ), largura (ω), densidade de doadores no grão (N_d) e densidade de doadores na interface (N_{IS}) para a barreira de potencial do tipo Schottky dos sistemas Valores de altura (ϕ), largura (ω), densidade de doadores no grão (N_d) e densidade de doadores na interface (N_{IS}) para a barreira de potencial do tipo Schottky dos sistemas sinterizados a 1400°C/4h.

Sistema	Quantidade de Sementes	ϕ (eV)	ω (m)	N_d (m ⁻³)	N_{IS} (m ⁻²)
SCN + sem. Co	sem semente	4,89	$1,88 \cdot 10^{-8}$	$5,35 \cdot 10^{24}$	$2,01 \cdot 10^{17}$
	1,0	5,95	$2,86 \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^{24}$	$1,61 \cdot 10^{17}$
	5,0	5,85	$2,63 \cdot 10^{-8}$	$3,28 \cdot 10^{24}$	$1,72 \cdot 10^{17}$
	10	4,53	$2,77 \cdot 10^{-8}$	$2,28 \cdot 10^{24}$	$1,27 \cdot 10^{17}$
SCN + sem. Cu	sem semente	4,36	$1,71 \cdot 10^{-8}$	$5,75 \cdot 10^{24}$	$1,97 \cdot 10^{17}$
	1,0	5,21	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$6,67 \cdot 10^{24}$	$2,32 \cdot 10^{17}$
	5,0	3,81	$2,15 \cdot 10^{-8}$	$3,19 \cdot 10^{24}$	$1,37 \cdot 10^{17}$
	10	3,67	$2,56 \cdot 10^{-8}$	$2,16 \cdot 10^{24}$	$1,11 \cdot 10^{17}$

Os valores de N_d e N_{IS} são similares aos observados na literatura para sistemas varistores de baixa tensão à base de (Sn,Ti)O₂ (BUENO et al., 2002). Os valores da altura da barreira de potencial, embora bastante elevados quando comparados aos varistores à base de SnO₂ ($\cong 1,0$ eV), mostram uma tendência à diminuição da barreira de potencial em relação ao aumento da quantidade de sementes adicionadas, para ambos os tipos de sementes utilizados. Estes valores elevados da altura da barreira de potencial (maiores que o *band gap* do SnO₂, de 3,5 eV) podem estar relacionados com uma má adaptação das equações utilizadas nos

cálculos em relação aos varistores de baixa tensão contendo sementes de crescimento uma vez que não sabemos ao certo o número de barreiras efetivas destes sistemas.

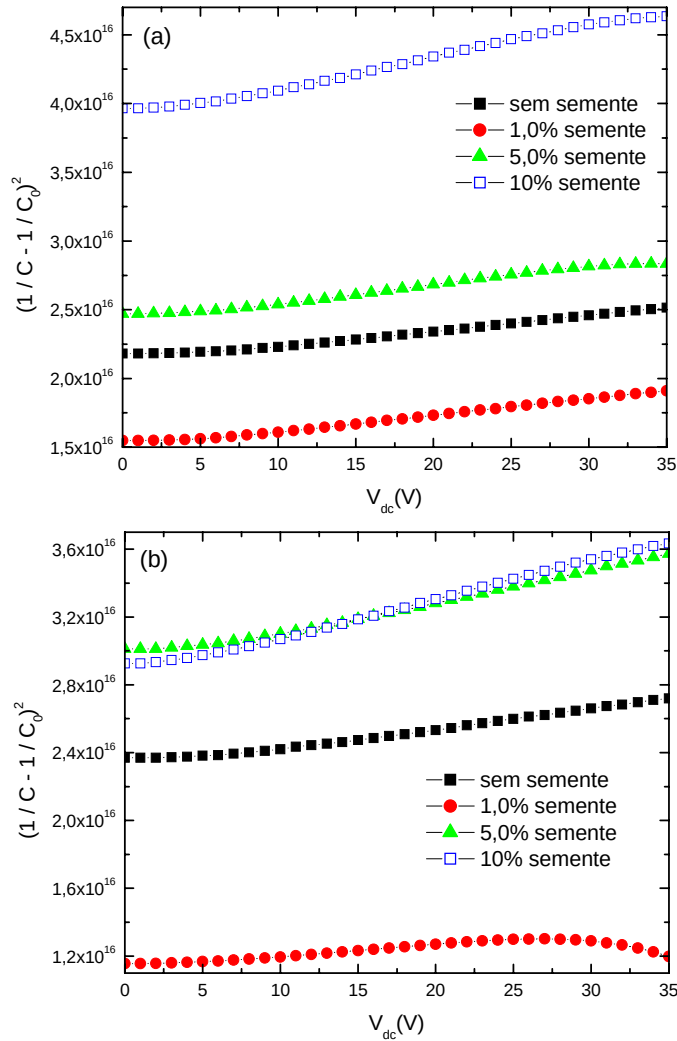


Figura 5.4.7 – Comportamento Mott-Schottky dos sistemas estudados: (a) SCN + sem. Co e (b) SCN + sem. Cu, sinterizados a 1400°C/4 h.

Uma boa correlação linear pode ser vista entre o lado esquerdo da equação 4.14 e a voltagem *d.c.*, indicando que as barreiras formadas nos contornos de grãos são do tipo Schottky. Os valores de capacitância-frequência usados em conjunto com as informações de tamanho de grão refletem na resposta do comportamento Mott-Schottky das junções de varistores à base de SnO₂.

5.4.3 - Conclusões Parciais

A adição de sementes também possibilitou a obtenção de um tamanho médio de grãos maior em relação aos sistemas varistores à base de SnO₂.

Todos os sistemas contendo sementes de crescimento apresentaram propriedades elétricas características de sistemas varistores de baixa tensão, entretanto, o que apresentou menor tensão de ruptura foi o sistema SCN + sem. Cu, contendo 1,0% de sementes (298 V/cm).

Para o sistema SCN + sem. Co, o crescimento dos grãos pode estar relacionado ao fato do CoO aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio, levando a um aumento do processo de difusão e transporte de massa, favorecendo assim o crescimento dos grãos. Já para o sistema SCN + sem. Cu, o aumento do tamanho médio de grãos não foi tão significativo em função da adição de sementes, uma vez que o CuO forma fase líquida durante a sinterização.

Para os sistemas estudados também foi observada a presença de dois semicírculos relacionados a dois processos de relaxação: um na região de alta frequência possivelmente relacionado às cargas espaciais na região do contorno de grão e outro, na região de baixa frequência, associado ao contorno de grão. Os gráficos de impedância complexa também indicam que o aumento na quantidade de sementes adicionadas diminui a resistividade dos sistemas.

6) CONCLUSÕES

As análises de TEM, EDX e os resultados obtidos pelos refinamentos utilizando Método de Rietveld para os difratogramas de raios X do sistema $\text{Sn}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{CN}$ indicaram a presença de solução sólida para os pós calcinados a 1000 e 1100°C. Entretanto, os pós calcinados previamente a 1000°C levaram a obtenção de uma melhor densificação após a sinterização dos compactos.

A adição de 0,5 e 1,0% mol de TiO_2 ao sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5$ proporcionou a obtenção de sistemas varistores de baixa tensão, com tensão de ruptura de 410 e 617 V/cm, respectivamente.

Os sistemas contendo 5,0 e 10% mol de TiO_2 apresentaram elevada resistividade, que pode estar relacionada à baixa mobilidade eletrônica deste óxido quando comparada ao SnO_2 e também ao fato do TiO_2 ser responsável pela formação da barreira de potencial na região de contorno de grãos. A caracterização elétrica corroborou para a suposição de que o TiO_2 seja responsável pela formação da barreira de potencial na região de contorno de grãos, formando provavelmente uma segunda fase rica em Ti e Co.

A adição de 0,05 e 0,1% mol de Cr no ao sistema $\text{Sn}_{0,99}\text{Ti}_{0,01}\text{CN}$ levou a um aumento da densificação e uma diminuição do tamanho médio de grãos, que provavelmente está associado a uma precipitação de fases secundárias na região de contorno de grãos. A adição de Cr mostrou-se efetiva, através da caracterização elétrica, na formação da barreira de potencial na região de contorno de grão, porém deletéria para a obtenção de varistores de baixa tensão.

Os diagramas de impedância dos sistemas à base de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ e à base de SnO_2 contendo semente de crescimento apresentaram pelo menos dois semicírculos relacionados a dois processos de relaxação: um na região de alta frequência possivelmente relacionado às cargas espaciais na região do contorno de grão, e outro, na região de baixa frequência, associado ao contorno de grão.

A adição de sementes também possibilitou a obtenção de um tamanho médio de grãos maior em relação aos sistemas varistores à base de SnO_2 . Todos os sistemas contendo sementes de crescimento apresentaram propriedades elétricas características de sistemas varistores de baixa tensão, entretanto, o que apresentou menor tensão de ruptura foi o sistema SCN + sem. Cu, contendo 1,0% de sementes (298 V/cm).

7) SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar composições com concentrações $\geq 90\%$ mol de TiO_2 , uma vez que também se encontram no intervalo de solução sólida entre o SnO_2 e o TiO_2 , evitando assim o *gap* de miscibilidade com a finalidade de obter varistores de baixa tensão;
- Estudar o mecanismo de degradação de sistemas varistores à base de $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$;
- Realizar estudos com a finalidade de otimizar a utilização da microscopia de força eletrostática na determinação da altura da barreira de potencial;
- Buscar parcerias interdisciplinares, abrangendo conhecimentos em ciências dos materiais, química, física e engenharia que permitam o desenvolvimento dos dispositivos varistores à base de SnO_2 e $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ já pesquisados;
- Buscar parcerias empresariais (empresas privadas) visando a aplicação, construção e comercialização dos dispositivos varistores à base de SnO_2 e $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$.

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, n. 7, 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, n. 1, 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, n. 12, p. 2407-2411, 2002.

ARROYO, R.; CORDOBA, G.; PADILA, J.; LARA, V. H. Influence of manganese ions on the anatase-rutile phase transition of TiO_2 prepared by the sol-gel process. **Mater. Lett.**, v. 54, n. 5-6, p. 397-402, 2002.

BACELAR, W. K.; OLIVEIRA, M. M.; SOUZA, V. C.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Influence of the oxygen adsorbed on tin varistors doped with Co, Mn and Cr oxides. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 13, n. 7, p. 409-414, 2002.

BACELAR, W. K.; BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. How Cr_2O_3 influences the microstructure and nonhomogeneous features of the $\text{SnO}_2(\text{Co}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{O}$ -based varistor system. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 26, n. 7, p. 1221-1229, 2006.

BELLINI, J. V.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Physical changes of sintered ceramics obtained from freeze-dried $\text{ZnO}+(\text{CH}_3\text{COO})(2)\text{Cu}$ center dot H_2O powders. **Mater. Lett.**, v. 57, n. 22-23, p. 3325-3329, 2003.

BOMIO, M. R. D.; SOUZA, V. C.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Nonlinear behavior of $\text{TiO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{MnO}_2$ material doped with BaO and Bi_2O_3 . **Mater. Chem. Phys.**, v. 85, n. 1, p. 96-103, 2004.

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 Cr_2O_3 in the varistor behaviour of TiO_2 . **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 15, n. 23, p. 2048-2050, 1996.

BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Investigation of the electrical properties of SnO_2 varistor system using impedance spectroscopy. **J. Appl. Phys.**, v. 84, 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 SnO_2 systems displaying nonohmic behavior. **J. Appl. Phys.**, v. 88, n. 11, p. 6545-6548, 2000.

BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; BACELAR, W. K. Jr.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; BELMONTE, G. G.; BISQUERT, J. Analysis of the admittance-frequency and capacitance-voltage of dense SnO_2CoO -based varistor ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 91, n. 9, p. 6007-6014, 2002a.

BUENO, P. R.; CASSIA-SANTOS, M. R.; SIMÕES, L. G. P.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Low-voltage varistor based on $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n. 1, p. 282-284, 2002b.

BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; BULHOES, L. O. S.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C. O. Sintering and mass transport features of $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ polycrystalline ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, n. 6, p.887-896, 2003.

BUENO, P. R.; ORLANDI, M. O.; SIMÕES, L. G. P.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; CERRI, J. A. Nonohmic behavior of $\text{SnO}_2\text{-MnO}$ polycrystalline ceramics. I. Correlations between microstructural morphology and nonohmic features. **J. Appl. Phys.**, v. 96, n. 5, p. 2693-2700, 2004.

BURKE, J. **The kinetics of phase transformations in metals**. London: Pergamon, 1965. 226 p.

BUSINESS COMMUNICATIONS COMPANY, INC. – BCC Research Publications. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com/avm/AVM001E.asp>>. Acesso em: 29 maio 2007.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CARNEY, C. M.; YOO, S.; AKBAR, S. A. TiO₂-SnO₂ nanostructures and their H₂ sensing behavior. **Sens. Actuators B**, v. 108, n. 1-2, p. 29-33, 2005.

CASSIA-SANTOS, M. R.; SOUZA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; SENSATO, F. R.; BACELAR, W. R.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Recent research developments in SnO₂-based varistors. **Mater. Chem. Phys.**, v. 90, n. 1, p. 1-9, 2005.

CASTRO, M. S.; ALDAO, C. M. Characterization of SnO₂-varistors with different additives. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, n. 14, 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.

CHENG, J. J.; WU, J. M. Effect of Mn on the electrical properties of (Ba, Bi, Nb)-added TiO₂ ceramics prepared by the sol-precipitation method. **Mater. Chem. Phys.**, v. 48, n. 2, p. 129-135, 1997.

CHUNG, Y. W.; LO, W. J.; SOMORJAI, G. A. Low energy electron diffraction and electron spectroscopy studies of the clean (110) and (100) titanium dioxide (rutile) crystal surfaces. **Surf. Sci.**, v. 64, n. 2, p. 588-602, 1997.

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

COX, P. A.; EGDELL, R. G.; HARDING, C.; PATTERSON, W. R.; TAVENER, P. J. Surface properties of antimony doped tin (IV) oxide: a study by electron spectroscopy. **Surf. Sci.**, v. 123, n. 2-3, p. 179-203, 1982.

COX, D. F.; FRYBERGER, T. B.; SEMANCIK, S. Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂(110) – 1x1 surface. **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 38, n. 3, p. 2072-2083, 1988.

DE SOUZA, V. C.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CASTRO, M. S. Electrical properties of ZnO-based varistors prepared by combustion synthesis. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 13, n. 6, p. 319-325, 2004.

DE SOUZA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; ORLANDI, M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. (Ta,Cr)-doped TiO₂ electroceramics systems. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 17, n. 1, p. 79-84, 2006.

DE SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; ORLANDI, M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. (Ta, Cr)-doped TiO₂ electroceramic systems. **J. Mat. Sci.: Mat. Electron.**, v. 17, n. 1, p. 79-84, 2006.

DHAGE, S. R.; SAMUEL, V.; RAVI, V. Varistors based on doped SnO₂. **J. Electroceram.**, v. 11, n. 1-2, p. 81-87, 2003.

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, n. 2, p. 365-368, 1995.

EDA, K.; INADA, M.; MATSUOKA, M. Grain growth control in ZnO varistors using seed grains. **J. Appl. Phys.**, v. 54, n. 2, p. 1095-1099, 1983.

FAYAT, J.; CASTRO, M. S. Defect profile and microstructural development in SnO₂-based varistors. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, n. 10, p.1585-1591, 2003.

GAIKWAD, A. B.; NAVALE, S. C.; RAVI, V. TiO₂ ceramic varistor modified with tantalum and barium. **Mater. Sci. Eng., B**, v. 123, n. 1, p. 50-52, 2005.

GARCIA, D.; SPEIDEL, D. Reexamination of the system TiO₂-SnO₂. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 55, n. 6, p. 322, 1972.

GIRARD, P. Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors. **Nanotechnology**, v. 12, n. 4, p. 485-490, 2001.

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, n. 4, 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, n. 10, p. 1015-1023, 1996b.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. **Principles of electronic ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1990.

HSIANG, H.; WANG, S. Cooling rate effects on the electrical properties of TiO₂-based varistor. **Mat. Sci Eng. B**, v. 128, n. 1-3, p. 25-29, 2006.

IZUTSU, H.; NAIR, P. K.; MIZUKAMI, F. Physical stabilization of anatase (TiO₂) by freeze-drying. **J. Mater. Chem.**, v. 7, n. 6, p. 855-856, 1997.

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.

KOHNKE, E. E. Electrical and optical properties of natural stannic oxide crystals. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 23, n. 11, p. 1557-1562, 1962.

KUMAR, K. P.; KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J.; OKUBO, T.; NAGAMOTO, H. Synthesis and textural properties of unsupported and supported rutile (TiO₂) membranes. **J. Mater. Chem.**, v. 3, n. 9, p. 923-929, 1993.

LALANDE, J.; OLLITRAULT-FICHET, R.; BOCH, P. Sintering behaviour of CuO-doped SnO₂. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, n. 14-15, p. 2415-2420, 2000.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory, 2001. Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/manual/GSASManual.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2007.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. p. 479-494.

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, n. 4, p. 321-327, 1999.

LEITE, D. R.; LAS, W. C.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. The effect of Cr concentration and preparation method on the microstructure and electrical characterization of SnO₂-based ceramics. **Mater. Res.**, v. 6, n. 4, p. 457-461, 2003.

LEITE, D. R.; LAS, W. C.; BRANKOVIC, G.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. Use of impedance spectroscopy in the study of the effect of Cr concentration on the electrical properties of SnO₂-based ceramics. **Mater. Sci. Forum**, v. 498-499, p. 337-341, 2005.

LEVER, A. B. P. **Inorganic electronic spectroscopy**. Amsterdam: Elsevier Science, 1986. 894 p.

LI, M. Q.; CHEN, Y. F. An investigation of response time of TiO₂ thin film oxygen sensors. **Sens. Actuators B**, v. 32, n. 1, p. 83-85, 1996.

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 $\text{SnO}_2\text{Ni}_2\text{O}_3\text{Nb}_2\text{O}_5$ varistors. **Eur. Phys. J.: Appl. Phys.**, v. 16, n. 1, 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, n. 6, 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 $\text{SnO}_2\text{Li}_2\text{O.Ta}_2\text{O}_5$ varistors. **Ceram. Int.**, v. 28, n. 5, p. 521-526, 2002a.

LI, C.; WANG, J.; WANG, X.; CHEN, H.; SU, W. Nonlinear electrical properties of Ta-doped titania capacitor-varistor ceramics. **Mater. Chem. Phys.**, v. 74, n. 2, p. 187-191, 2002b.

LI, J.; LUO, S.; YAO, W.; ZHANG, Z. Role of second phase in (Nb, Ce, Si, Ca)-doped TiO_2 varistor ceramics. **Mat. Lett.**, v. 57, n. 24-25, p. 3748-3754, 2003.

MAIER, J.; GÖPEL, W. Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline tin (IV) oxide. **J. Solid State Chem.**, v. 72, n. 2, p. 293-302, 1988.

MAZALI, I. O.; LAS, W. C.; CILENSE, M. The effect of preparation method and Sb content on $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ sintering. **J. Mater. Sci.**, v. 38, n. 15, p. 3325-3330, 2003.

MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IIDA, Y. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 8, n. 10, p. 1275-1276, 1969.

MENENGOTTO, G. F.; PIANARO, S. A.; ZARA, A. J.; ANTUNES, S. R.; ANTUNES, A. C. Varistor behavior of the system $\text{SnO}_2\text{CoO.Ta}_2\text{O}_5\text{Cr}_2\text{O}_3$. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 13, n. 5, p. 253-256, 2002.

MOON, W. J.; YU, J. H.; CHOI, G. M. Selective gas detection of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ gas sensors. **J. Electroceram.**, v. 13, n. 1-3, p. 707-713, 2004.

MUCCILLO, R.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Impedance spectroscopy of $\text{SnO}_2\text{:CoO}$ during sintering. **Mater. Lett.**, v. 30, n. 1, p. 125-130, 1997.

MUKAE, K.; TSUDA, K.; NAGASAWA, I. Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors. **J. Appl. Phys.**, v. 50, n. 6, p. 4475-4476, 1979.

MUSIC, S.; DRAGCEVIC, D.; MALJKOVIC, M.; POPOVIC, S. Influence of chemical synthesis on the crystallization and properties of zinc oxide. **Mater. Chem. Phys.**, v. 77, n. 2, p. 521-530, 2003.

NAIDU, H. P.; VIRKAR, A. V. Low-temperature $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ phase diagram using the molten-salt method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 8, p. 2176-2180, 1998.

OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; CASSIA-SANTOS, M. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Sensitivity of SnO_2 non-ohmic behavior to the sintering process and to the addition of La_2O_3 . **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, n. 9, p. 1179-1185, 2001.

OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of La_2O_3 , Pr_2O_3 and CeO_2 on the nonlinear properties of SnO_2 multicomponent varistors. **Mater. Chem. Phys.**, v. 74, n. 2, p. 150-153, 2002.

ORLANDI, M. O.; BROMIO, M. R. D.; LONGO, E.; BUENO, P. R. Nonohmic behavior of $\text{SnO}_2\text{-MnO}$ polycrystalline ceramics. II. Analysis of admittance and dielectric spectroscopy. **J. Appl. Phys.**, v. 96, n. 7, p. 3811-3817, 2004.

PADUROW, N. N. Miscibility in the system rutile-cassiterite. **Naturwissenschaften**, v. 43, n. 17, p. 395-396, 1956.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Estudos de cerâmicas piezoelétricas pelo método de rietveld com dados de difração de raios X**. 1990. 153 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista - Araraquara, 1990.

PARK, M.; MITCHELL, T. E.; HEUER, A. H. Subsolidus equilibria in the $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ system. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 58, n. 1-2, p. 43-47, 1975.

PARK, S. J.; HIROTA, K.; YAMAMURA, H. Densification of nonadditive SnO_2 by isostatic pressing. **Ceram. Int.**, v. 10, n. 3, p. 115-116, 1984.

PARRA, R.; VARELA, J. A.; ALDAO, C. M.; CASTRO, M. S. Electrical and microstructural properties of (Zn, Nb, Fe)-doped SnO_2 varistor systems. **Ceram. Int.**, v. 31, n. 5, p. 737-742, 2005a.

PARRA, R.; MANIETTE, Y.; VARELA, J. A.; CASTRO, M. S. The influence of yttrium on a typical SnO_2 varistor system: Microstructural and electrical features. **Mat. Chem. Phys.**, v. 94, n. 2-3, p. 347-352, 2005b.

PENNEWISS, J.; HOFFMANN, B. Varistors made from TiO_2 – practicability and limits. **Mater. Lett.**, v. 9, n. 5-6, p. 219-226, 1990.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO_2 -based varistor system. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 14, n. 10, p. 692-694, 1995.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical properties of the SnO_2 -based varistor. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 9, n. 2, p. 159-165, 1998.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Microstructure and electric properties of a SnO_2 -based varistor. **Ceram. Int.**, v. 25, n. 1, p. 1-6, 1999.

RADECKA, M.; ZAKRZEWSKA, K.; REKAS, M. SnO_2 - TiO_2 solid solutions for gas sensors. **Sens. Actuators, B**, v. 47, n. 1-3, p. 194-204, 1998.

RADECKA, M.; PASIERB, P.; ZAKRZEWSKA, K.; REKAS, M. Transport properties of $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ polycrystalline ceramics and thin films. **Solid State Ioncs**, v. 119, n. 1-4, p. 43-48, 1999.

RADECKA, M.; PRZEWOZNIK, J.; ZAKRZEWSKA, K. Microstructure and gas-sensing properties of $(\text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_2$ thin films deposited by RGTO technique. **Thin Solid Films**, v. 391, n. 2, p. 247-254, 2001.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 2, p. 65-71, 1969.

SAHAR, M. R.; HASBULLAH, M. Properties of SnO_2 -based ceramics. **J. Mater. Sci.**, v. 30, n. 20, p. 5304-5306, 1995.

SAMBRANO, J. R.; ANDRES, J.; BELTRAN, A.; SENSATO, F. R.; LEITE, E. R.; STAMATO, F. M. L. G.; LONGO, E. An ab initio study of oxygen vacancies and doping process of Nb and Cr atoms on TiO_2 (110) surface models. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 65, n. 5, p. 625-631, 1997.

SAMBRANO, J. R.; VASCONCELLOS, L. A.; MARTINS, J. B. L.; SANTOS, M. R. C.; LONGO, E.; BELTRAN, A. A theoretical analysis on electronic structure of the (110) surface of TiO_2 - SnO_2 mixed oxide. **J. Mol. Struct.: Theochem.**, v. 629, n. 4, p. 307-314, 2003.

SANTHOSH, P. N.; KHARAT, D. K.; DATE, S. K. Effect of Strontium substitution in (Nb, Bi) doped TiO_2 varistors. **Mater. Lett.**, v. 28, n. 1-3, p. 37-41, 1996.

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, n. 2, p. 161-167, 2001.

SENSATO, F. R.; TREU FILHO, O.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R.; ANDRES, J. Theoretical analysis of the energy levels induced by oxygen vacancies and the doping process (Co, Cu and Zn) on SnO₂ (110) surface models. **J. Mol. Struct.: Theochem.**, v. 541, n. 31, p. 69-79, 2001.

SERMON, P. A.; WALTON, T. J. Pt-doped and SnO₂-templated TiO₂: properties and reactivity towards CO. **Solid State Ionics**, v. 101, p. 673-676, 1997.

SHARMA, R. K.; BHATNAGAR, G. L.; SHARMA, L. Mechanism of highly sensitive and fast response Cr doped TiO₂ oxygen gas sensor. **Sens. Actuators B**, v. 45, n. 3, p. 209-212, 1997.

SHARMA, R. K.; BHATNAGAR, G. L.; SHARMA, L. Mechanism in Nb doped titania oxygen gas sensor. **Sens. Actuators B**, v. 46, n. 3, p. 194-196, 1998.

SIMÕES, L. G. P.; CASSIA-SANTOS, M. R.; OLIVEIRA, M. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of La₂O₃ addition and O₂ atmosphere on the electric properties of SnO₂-TiO₂. **Mater. Chem. Phys.**, v. 90, n. 2-3, p. 234-238, 2005.

SOUSA, V. C.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. The effect of Ta₂O₅ and Cr₂O₃ on the electrical properties of TiO₂ varistors. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 22, n. 8, p. 1277-1283, 2002.

SOUZA, F. L.; GOMES, J. W.; BUENO, P. R.; CASSIA-SANTOS, M. R.; ARAUJO, A. L.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of the addition of ZnO seeds on the electrical properties of ZnO-based varistors. **Mater. Chem. Phys.**, v. 80, n. 2, p. 512-516, 2003.

SOUSA, V. C.; CÁSSIA-SANTOS, M. R.; BARRADO, C. M.; BOMIO, M. R. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Effect of atmosphere on the electrical properties of TiO₂-SnO₂ varistors systems. **J. Mat. Sci.: Mat. Electron.**, v. 15, n. 10, p. 665-669, 2004.

STUCKI, F.; GREUTER, F. Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries. **Appl. Phys. Lett.**, v. 57, n. 5, p. 446-448, 1990.

SZE, S. M. **Physics of semiconductor devices**. New York: John Wiley & Sons, 1981. 868 p.

TANDON, S. P.; GUPTA, J. P. Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique. **Phys. Stat. Sol.**, v. 38, n. 1, p. 363-367, 1970.

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.; 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, n. 3, p. 253-256, 1999.

VASCONCELOS, J. S.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; ORLANDI, M. O.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; BARRADO, C. M.; LEITE, E. R. Electrostatic force microscopy as a toll to estimate the number of active potential barriers in dense non-Ohmic polycrystalline SnO₂ devices. **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, n. 15, p. 1021-1023, 2006.

WANG, C. C.; AKBAR, S. A.; MADOU, M. J. Ceramic based resistive sensors. **J. Electroceram.**, v. 2, n. 4, p. 273-282, 1998.

WANG, Y. G.; WANG, J. F.; CHEN, H. C.; ZHONG, W. L.; ZHANG, P. L.; DONG, H. M.; ZHAO, L. N. Electrical properties of SnO₂-ZnO-Nb₂O₅ varistor system. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 33, n. 1, p. 96-99, 2000.

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, n. 1, p. 19-21, 2001.

WANG, W. Y.; ZHANG, D. F.; XU, T.; LI, X. F.; ZHOU, T.; CHEN, X. L. Nonlinear electrical behavior and dielectric properties of (Ca, Ta)-doped TiO₂ ceramics. **J. Alloys Compd.**, v. 335, n. 1-2, p. 210-215, 2002.

WANG, J. F.; CHEN, H. C.; WANG, W. X.; SU, W. B.; ZANG, G. Z. Electrical nonlinearity of (Ni, Ta) doped SnO₂ varistors. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 99, n. 1-3, p. 465-469, 2003.

WANG, C. M.; WANG, J. F.; CHEN, H. C.; SU, W. B.; ZANG, G. Z.; QI, P.; MING, B. Q. Effects of Pr₂O₃ on the nonlinear electrical characteristics and dielectric properties of SnO₂.Co₂O₃.Ta₂O₅ varistor system. **Solid State Commun.**, v. 132, n. 3-4, p. 163-167, 2004.

WANG, W. X.; WANG, J. F.; CHEN, H. C.; SU, W. B.; JIANG, B.; ZANG, G. Z.; WANG, C. M.; QI, P. Varistor properties of Sc₂O₃-doped Sn.Co.Nb ceramics. **Ceram. Int.**, v. 31, n. 2, p. 287-291, 2005a.

WANG, J. F.; CHEN, H. C.; SU, W. B.; ZANG, G. Z.; ZHANG, C. J.; WANG, C. M.; QI, P. (Gd, Co, Ta) – doped SnO₂ varistor ceramics. **J. Electroceram.**, v. 14, n. 2, p.133-137, 2005b.

WANG, C. M.; WANG, J. F.; ZHAO, Y.; SU, W. B. Effects of copper oxide on the microstructural morphology and electrical properties of tin oxide-based varistor ceramics. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 39, n. 8, p. 1684-1689, 2006a.

WANG, C. M.; WANG, J. F.; SU, W. B.; CHEN, H. C.; WANG, C. L.; ZHANG, J. L.; ZANG, G. Z.; QI, P.; GAI, Z. G.; MING, B. Q. Improvement in the nonlinear electrical characteristics of SnO₂ ceramic varistors with Dy₂O₃ additive. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 127, n. 2-3, p. 112-116, 2006b.

WEBELEMENTS PERIODIC TABLE. Disponível em:
<<http://www.webelements.com/webelements/compounds/text/Sn/O2Sn1-18282105.html>>.
Acesso em: 12 set. 2006.

WU, J. M.; LAI, C. H. Effect of lead oxide on niobium-doped titania varistors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n. 12, p. 3112-3117, 1991.

YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. **Appl. Phys. Lett.**, v. 40, n. 6, p. 536-537, 1982.

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

YANG, S. L.; WU, J. M. Varied atmosphere compensation – exploring the roles of barium and bismuth in (Ba, Bi, Nb)-doped TiO₂ varistors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 78, n. 8, p. 2203-2208, 1995b.

YUAN, T. C.; VIRKAR, A. V. Kinetics of spinodal decomposition in the TiO₂-SnO₂ system: the effect of aliovalent dopants. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71, n. 1, p. 12-21, 1988.

ZAKRZEWSKA, K.; RADECKA, M.; REKAS, M. Effect of Nb, Cr, Sn additions on gas sensing properties of TiO₂ thin films. **Thin Solid Films**, v. 310, n. 1-2, p. 161-166, 1997.

ZAKRZEWSKA, K. Mixed oxides as gás sensors. **Thin Solid Films**, v. 391, n. 2, p. 229-238, 2001.

ZANG, G.; WANG, J.; CHEN, H.; SU, W.; WANG, W.; WANG, C.; QI, P. Effects of Sc_2O_3 on the microstructure and varistor properties of (Co, Ta)-doped SnO_2 . **J. Alloys Compd.**, v. 377, n. 1-2, p. 82-84, 2004.

ZHANG, J. C.; CAO, S. X.; ZHANG, R. Y.; YU, L. M.; JING, C. Effect of fabrication conditions on I-V properties for ZnO varistor with high concentration additives by sol-gel technique. **Current Applied Physics**, v. 5, n. 4, p. 381-386, 2005.

ZHOU, L. J.; YANG, H. Relationship between threshold voltage and the amount of seed grains added for the manufacture of ZnO varistors. **Mater. Lett.**, v. 22, n. 3, p. 187-191, 1995.

ZUCA, S.; MIHAIU, S.; ZAHARESCU, M.; MATIASOVSKY, K. Contribution to the study of SnO_2 -based ceramics-Part II. **J. Mater. Sci.**, v. 26, n. 6, p. 1673-1676, 1991.