

**UNIVERSIDADE ESTADUAL “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DO CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“PROPRIEDADES VARISTORAS DE SISTEMAS A BASE DE
SnO₂ DOPADOS COM ZnO, WO₃, Nb₂O₅, Al₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂,
CoO, CuO, VCl₃.”**

UBIRAJARA COLETO JÚNIOR

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

Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Araraquara

2005

DADOS CURRICULARES

UBIRAJARA COLETO JÚNIOR

DADOS PESSOAIS

Nascimento: 13/03/1980

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Novo Horizonte – SP

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Ubirajara Coletto

Marta Dorotéa Piffer Coletto

Profissão: Licenciado em Química

Documento de Identidade: 29.833.949-3

Cadastro de Pessoas Físicas: 289.392.968-00

Endereço: Rua Taufik Tebet, 373 - Jardim Popular,

Novo Horizonte – SP, CEP: 14960-000

Endereço Profissional: Rua Francisco Degni, s/n, Quitandinha, Araraquara – SP,

Caixa Postal:355, CEP:14801-970

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciatura em Química

Concluído em 07 de dezembro de 2002, no Instituto de Química - UNESP, Campus de Araraquara-SP.

Mestre em Química

Programa de pós-graduação em Química, área de concentração Química.

Concluído em Fevereiro de 2005, no Instituto de Química - UNESP, Campus de Araraquara-SP.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- 1) PERAZOLLI, L. A.; SIMÕES, A. Z.; COLETO JR, U.; MOURA JR., F; GUTIERREZ, S.; SANTOS, C. O. P.; MARQUES, R. F. C.; VARELA, J. A “Structural and Microstrutural Behavior of SnO₂ Dense Ceramics Doped With ZnO and WO₃” Materials Letters, aceito para publicação mediante correções, em janeiro de 2005
- 2) COLETO JR, U.; PERAZOLLI, L. A.; VARELA, J. A. “Study of Ceramic Devices SnO₂-Based for Obtaining of Low Tension Varistor” apresentado no Simpósio E do Brazilian MRS Meeting 2004 – III Encontro de SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, em Foz do Iguaçu, PR, de 10 a 13 de outubro de 2004.
- 3) COLETO JR, U.; VARELA, J. A.; SANTOS DOS, F. J.; MANIETTE, Y. R. P.; PERAZOLLI, L. A. “Composição Química da Microestrutura do Sistema SnO₂-ZnO-WO₃” apresentado no XXVI Congresso Latino Americano de Química e 27^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Salvador, BA, de 30 de maio a 2 de junho de 2004.
- 4) PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; GIRALDI, T. R.; FOSCHINI, C. R.; CERRI, J. A.; SANTOS, I. M. G.; LIMA, A. P. C. K.; LEITE, E. R.; TEBCHERANI, S. M.; GOMES, J. W.; COLETO JR, U.; PASKOCIMAS, C. A. "Processo de obtenção de cerâmicas densas, produto resultante e uso das mesmas", Patente: PI0203586-3, de 30 de Agosto de 2002.
- 5) COLETO JR, U.; PERAZOLLI, L. A.; VARELA, J. A. “Estudo do Sistema SnO₂-ZnO Dopado com WO₃ para Obtenção de Varistores” apresentado no XIII Congresso de Iniciação Científica – Campus da Unesp de Bauru, SP, de 21 à 22 de Outubro de 2001.
- 6) COLETO JR, U.; PERAZOLLI, L. A.; VARELA, J. A. “Sinterização em Estágio Inicial de SnO₂-ZnO com Óxidos Comerciais” apresentado no 45^o Congresso Brasileiro de Cerâmica – Centro de Convenções de Florianópolis, SC, de 30 de Maio à 2 de Junho de 2001.

- 7) COLETO JR, U.; PERAZOLLI, L. A. "Estudo do Limite de Solução Sólida do Sistema SnO₂-ZnO por Microscopia Eletrônica de Varredura" apresentado no XX Enequi (Encontro Nacional dos Estudantes de Química) – Campus da UECE (Universidade Estadual do Ceará), Fortaleza, CE, de 28 de janeiro à 03 de fevereiro de 2001.

- 8) COLETO JR, U.; GIRALDI, T. R.; PERAZOLLI, L. A. "Acompanhamento da Sinterização de SnO₂-ZnO por Microscopia Eletrônica de Varredura" apresentado no XII Congresso de Iniciação Científica – Campus da Unesp de São José do Rio Preto, SP, de 17 à 20 de Outubro de 2000.

Dedico a Deus, que me deu o dom da vida e inteligência para chegar até aqui.

Aos meus pais, Marta e Ubirajara, por tudo que me proporcionaram: vida, amor, compreensão, educação, incentivo... moldando-me como sou hoje.

Ao meu irmão Paulo e a minha namorada Karina que sempre me apoiaram e torceram por mim.

AGRADECIMENTO

Ao meu orientador Prof. Dr. Leinig Antônio Perazolli pela oportunidade, confiança, dedicação, incentivo e amizade de todos estes anos.

Aos Profs. Drs. José Arana Varela, Maria Aparecida Zaghete, Miguel Ruiz, Miguel Jafellici Júnior, Mario Cilence, Carlos Paiva de Oliveira, dentre outros, que me ensinaram, ajudaram e discutiram idéias impulsionando meu crescimento.

Aos professores da Graduação e Pós-Graduação que forneceram além do conhecimento a amizade.

A Tânia Regina Giraldi que me ajudou nos meus primeiros passos dentro do LIEC.

A D. Maria que sempre estava disposta a me ajudar com um sorriso no rosto.

Aos meus colegas de laboratório, Lafon, Éderson, Amauri, Lango, Juliana, Vicente, Siqueira, Chico, Selma, Pedro, Cris, Gisele, Daniela, Talita e outros que o espaço no papel me restringiu citar, porém que está guardado na memória.

Aos funcionários do IQ: Gaspar, Ivis, Luisa, Neide, as bibliotecárias, as secretárias da seção de graduação e pós-graduação e da seção técnica acadêmica e etc. que quando necessitei, pude contar.

Aos amigos que passaram pela Republica Arapuca e que se tornaram uma segunda família: Rato, Alam, César, Ricardo, Júlio, Edílson, Sugera, Patto, Huguinho, Luisinho, Mateus, Elvis, Dexter, Fernando, Doug e Bob.

Aos amigos que deixei em Novo Horizonte, Rodrigo, Júnior, Vanessa, membros dos vicentinos, que a distância não separou... E mesmo longe continuaram acreditando e torcendo por mim.

A todos aqueles que fazem parte ou não da comunidade do IQ-UNESP, Araraquara, que ajudaram direta ou indiretamente na elaboração do trabalho.

A Fapesp pelo apoio financeiro.

A inteligência é nata.
O conhecimento é adquirido.
O maior conhecimento que o sábio pode adquirir é saber viver...
...e saber viver é ser feliz...

(Ubirajara Coletto Júnior)

“Os seres humanos perdem a saúde para juntar dinheiro
e depois perdem o dinheiro para recuperar a saúde.

Por pensarem ansiosamente no futuro,

esquecem o presente,

de tal forma que acabam por nem viver no presente nem no futuro.

Vivem como se nunca fossem morrer

e morrem como se nunca tivessem vivido”

(Buda)

SUMÁRIO

ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	VII
ÍNDICE DE ABREVEATURAS	IX
ÍNDICE DE SÍMBOLOS	X
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Cerâmicas	1
1.2 – Varistores	2
1.2.1 – Varistores: Um breve histórico	2
1.2.2 – Varistores: O que são, para que servem e como são utilizados	3
1.2.3 – Varistores: Barreira de Potencial	5
1.3 – Sinterização	9
1.4 – Compostos cerâmicos utilizados e suas propriedades	11
1.5 – Outros fatores que afetam as características físico-químicas das cerâmicas.	16
2 – MATERIAIS E MÉTODOS	18
2.1 - Preparação dos pós cerâmicos	21
2.2 - Área de superfície pelo método B.E.T.	23
2.3 - Análise Térmica (TG/DTA)	23
2.4 - Preparação dos compactos	24
2.5 - Medidas de densidade a verde	25
2.6 - Dilatometria e Sinterização	25
2.7 - Medidas de variação de massa	28
2.8 - Medidas de densidade das amostras sinterizadas	28
2.9 - Preparação das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
2.9.1 – Amostras Fraturadas	29
2.9.2 – Amostras Polidas	29
2.10 - Caracterização por MEV	30
2.11 - Caracterização Elétrica	30
2.12 - Preparação e caracterização das amostras por MET	32
2.13 - Difractogramas de Raios X	33
2.14 - Refinamento dos difratogramas de Raios X pelo método de Rietveld	34
3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
3.1 – Sistema SZ	35
3.1.1 – Área de superfície pelo método de B.E.T.	35
3.1.2 – Análise Térmica	36
3.1.3 – Dilatometria	37
3.1.4 – Densidade e Tamanho Médio de Grãos	39
3.1.5 – MEV	40
3.1.6 – MET e Difração de Elétrons	43
3.2 – Sistema SZW	47
3.2.1 – Área de superfície pelo método de B.E.T.	48
3.2.2 – Análise Térmica	48
3.2.3 – Dilatometria	51

3.2.4 – Densidade e Tamanho Médio de Grãos	52
3.2.5 – MEV	53
3.2.6 – MEV/EDS	55
3.2.7 – Caracterização Elétrica	58
3.2.8 – MET/EDS	59
3.2.9 – DRX para os sistemas SZ e SZW	64
3.3 – Sistema SZW-Dopante	70
3.3.1 – Área de superfície pelo método de B.E.T.	70
3.3.2 – Densidade dos compactos à verde	71
3.3.3 – Dilatometria	72
3.3.4 – MEV	74
3.3.5 – Densidade e Tamanho Médio de Grãos	77
3.3.6 – Influência de diferentes condições de sinterização na densidade dos sistemas	79
3.3.7 – Caracterização Elétrica	81
3.3.8 – MEV/EDS	85
3.3.9 – MET/EDS e Difração de Elétrons	93
3.3.10 – Discussão Geral	99
3.4 – Composições Propostas	104
3.4.1 – Sistema SZWNCo	104
3.4.1.1 – Dilatometria	105
3.4.1.2 – Caracterização Elétrica	107
3.4.1.3 – MEV	109
3.4.1.4 – Discussão Geral	110
3.4.2 – Sistema SZWNACr	113
3.4.2.1 – Caracterização Elétrica	113
3.4.2.2 – MEV	114
3.4.2.3 – Discussão Geral	115
4 - CONCLUSÕES GERAIS	116
6 - REFERÊNCIAS	119
PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	124

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1:** Curva de potencial elétrico (E) versus densidade de corrente (J) típica de um varistor.
- Figura 2:** Circuito eletrônico contendo o sistema varistor aplicado à proteção de um equipamento eletrônico.
- Figura 3:** Modelo de barreira de potencial proposto por Gupta et al e modificado por Leite et al.
- Figura 4:** Modelo de barreira de potencial no contorno de grão do varistor de SnO₂ modificado por Pianaro et al.
- Figura 5:** Diagrama de energia da barreira de potencial de contorno de grão de um semiconductor do tipo n, VB é a banda de valência, CB é a banda de condução, E_F é o nível de Fermi, IS são os estados de interface e Z é a direção perpendicular ao contorno de grão. Os sinais de positivo representam as cargas positivas e os sinais negativos de dentro do círculo representam as cargas negativas.
- Figura 6:** Mecanismos de transporte de massa durante a sintetização, levando ao crescimento de grão e densificação. O fluxo material tem origem na superfície, no interior da partícula ou no contorno de grão, porém, o destino é sempre o pescoço.
- Figura 7:** Estrutura do tipo rutilo, do SnO₂.
- Figura 8:** Desenho esquemático do moinho de atritor: 1) fluxo de água, 2) haste e 3) o recipiente na qual o material foi colocado.
- Figura 9:** Desenho esquemático do dilatômetro *NETZCH 402E*.
- Figura 10:** Demonstração esquemática das rampas de aquecimento/resfriamento, (a)SZ, (b) SZW, (c) SZW-Dopante, (d) SZWNC_o, (e) SZWNC_o e (f) SZWNC_o e SZWNACr.
- Figura 11:** Dispositivo de Arquimedes.
- Figura 12:** Resultados obtidos através de análise térmica, (a) resultados de análise termogravimétrica (TG) e (b) resultados de análise térmica diferencial (DTA).
- Figura 13:** Resultados obtidos por dilatometria para o sistema SnO₂-ZnO utilizando diferentes concentrações de ZnO, a 1550°C em atmosfera ASS com taxa de aquecimento de 10°C/min. (a) Variação Linear e (b) Taxa de Variação Linear.
- Figura 14:** Micrografias obtidas por MEV para amostras fraturadas: (a) SZ_{0,5} e 3kx, (b) SZ_{0,8} e 3kx, (c) SZ_{0,9} e 2kx, (d) SZ_{0,95} e 1kx, (e) SZ_{1,0} e 2kx, (f) SZ_{1,1} e 2kx, (g) SZ_{1,2} e 2kx e (h) SZ_{2,0}e 2kx.

Figura 15: Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 2000 vezes para as seguintes amostras polidas **(a)** SZ_1,0; **(b)** SZ_2,0; **(c)** SZ_0,95.

Figura 16: Micrografias obtidas por MET: amostra, região da amostra e ampliação **(a)** SZ_1,2, região de trabalho e precipitado, 16.500 vezes; **(b)** SZ_1,2, contorno de grão entre o precipitado e a fase majoritária, 800.000 vezes; **(c)** e **(d)** SZ_0,95, contornos de grãos, 22.000 e 800.000 vezes, respectivamente; **(e)** e **(f)** SZ_2,0, visão geral, 4.200 vezes; **(g)** SZ_2,0, contornos de grão, 17.000 vezes.

Figura 17: Difração de elétrons obtidos por MET para a amostra SZ_95%, **(a)** grão e **(b)** precipitado.

Figura 18: Resultados obtidos por análise termogravimétrica (TG) para as composições estudadas: **(a)** taxa de aquecimento e **(b)** taxa de resfriamento.

Figura 19: Resultados obtidos por análise térmica diferencial (DTA) para as composições estudadas: **(a)** taxa de aquecimento e **(b)** taxa de resfriamento.

Figura 20: Resultados obtidos por dilatométrica para a sinterização do sistema SnO₂-ZnO-WO₃ para diferentes concentrações de ZnO e WO₃ a 1550°C em O₂ com taxa de aquecimento de 5°C/min. **(a)** variação linear e **(b)** taxa de variação linear.

Figura 21: Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 2000 vezes, para amostras fraturadas **(a)** SZ1W1, **(b)** SZ1W5, **(c)** SZ2W1 e **(d)** SZ2W5.

Figura 22: Micrografias obtidas por MEV utilizando-se amostras polidas numa ampliação de 2000 vezes: **(a)** SZ1W1, **(b)** SZ1W5, **(c)** SZ2W1, **(d)** SZ2W5.

Figura 23: Micrografias obtidas por MEV para a amostra SZ2W5, as micrografias **(a)** e **(b)** são da amostra polida com ampliação de 7000 vezes e **(c)** da amostra fraturada com ampliação de 10000 vezes.

Figura 24: Espectros obtidos por MEV/EDS para a amostra SZ2W5: **(a)** realizado na superfície do grão, **(b)** realizado no contorno de grão e **(c)** realizado no ponto tríplice.

Figura 25: Resultados obtidos através de ensaio de caracterização elétrica: **(a)** SZ1W1, **(b)** SZ1W5, **(c)** SZ2W1 e **(d)** SZ2W5.

Figura 26: Micrografias obtidas por MET: amostra, região da amostra e ampliação **(a)** SZ2W5, grãos e contornos, 7.300 vezes; **(b)** SZ2W_0,5, contorno de grão, 16.500 vezes; **(c)** SZ2W5, precipitados, 22.000 vezes; **(d)** SZ2W_0,5, precipitado no contorno de grão, 16.500 vezes; **(e)** SZ2W_0,5, ponto tríplice, 9.600 vezes; **(f)** SZ2W_0,5, ponto tríplice 16.500 vezes; **(g)** SZ2W5, ponto tríplice, 16.500 vezes.

Figura 27: Espectros obtidos por EDS utilizando a amostra SZ2W_0,5: **(a)** face do grão; **(b)** contorno simples **(c)** ponto tríplice; **(d)** precipitado, formado na face do grão; **(e)** precipitado, formado no contorno de grão.

Figura 28: Difratomogramas de Raios X das amostras: SZ1W1, SZ1W5, SZ2W1, SZ2W5.

Figura 29: Resultados dos refinamentos realizados pelo método de Rietveld para as amostras: (a) SZ_0,5; (b) SZ_1,0; (c) SZ_2,0; (d) SZ1W1; (e) SZ1W5; (f) SZ2W1; (g) SZ2W5.

Figura 30: Resultados obtidos por dilatometria para o sistema SZW-Dopante, realizado a 1500°C em atmosfera de O₂ com taxa de aquecimento constante de 5°C/min. (a) variação linear e (b) taxa de variação linear.

Figura 31: Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 2000 vezes, para amostras fraturadas: (a) SZWNb_25, (b) SZWAl_25, (c) SZWCr_25, (d) SZWMn_25, (e) SZWCo_25, (f) SZWCu_25, (g), SZWV_25 (h) SZWNb_50, (i) SZWAl_50, (j) SZWCr_50, (l) SZWMn_50, (m) SZWCo_50, (n) SZWCu_50, (o) SZWV_50.

Figura 32: Resultados de variação linear obtidos por dilatometria, realizados a 1500°C em atmosfera de O₂ com taxa de aquecimento constante de 5°C/min.

Figura 33: Gráficos obtidos a partir das análises de caracterização elétrica para todas as composições proposta nesta etapa do trabalho.

Figura 34: Micrografias das amostras polidas obtidas por MEV com ampliações de 2.000 e 5.000 vezes: (a) SZWNb_25, (b) SZWNb_25, (c) SZWAl_25, (d) SZWAl_25, (e) SZWCo_25, (f) SZWCo_25 (g), SZWCu_25 (h), SZWCu_25.

Figura 35: Resultados obtidos por MEV/EDS para as amostras SZWNb_25, SZWAl_25, SZWCo_25 e SZWCu_50, em diferentes regiões: grão, contorno de grão, ponto tríplice e precipitado.

Figura 36: Micrografias obtidas por MET para as amostras: SZWCr_25 (a) grãos, contornos de grãos e precipitado, (b) precipitado, (c) difração de elétrons do grão e (d) difração de elétrons do precipitado e SZWAl_25 (e) grãos e contornos de grãos, (f) precipitado, (g) difração de elétrons no grão e (h) difração de elétrons no precipitado.

Figura 37: Resultados de EDS (MET/EDS) para as amostras SZWCr_25 e SZWAl_25.

Figura 38: Gráficos de dilatometria obtidos em atmosfera de O₂ até a temperatura de 1450°C utilizando taxa de aquecimento constante de 2°C/min para os sistemas SZWNC_o_M e SZWNC_o_C, (a) variação linear e (b) taxa de variação linear.

Figura 39: Gráficos de caracterização elétrica para os sistemas SZWNC_o_C e SZWNC_o_M sinterizados em diferentes temperaturas.

Figura 40: Imagens de MEV com ampliação de 2.000 vezes utilizando-se amostras fraturadas, (a) SZWNC_o_C_1300 , (b) SZWNC_o_M_1300 , (c) SZWNC_o_C_1330 , (d) SZWNC_o_M_1300 , (e) SZWNC_o_C_1400 , (f) SZWNC_o_M_1400.

Figura 41: Gráficos de caracterização elétrica do sistema SZWNACr, **(a)** sinterizados em atmosfera de O_2 e **(b)** sinterizados em ar.

Figura 42: Imagem obtida por MEV numa ampliação de 2.000 vezes para a amostra SZWNACr fraturada, sinterizada em atmosfera de O_2 .

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composições estudadas e seus respectivos símbolos.

Tabela 2: Composições estudadas em diferentes condições de sinterização e seus respectivos símbolos.

Tabela 3: Reagentes precursores utilizados e suas respectivas marcas comerciais:

Tabela 4: Área de superfície (A_r) dos pós de SnO₂, ZnO e SnO₂ dopado com ZnO em diferentes concentrações e tamanho estimado das partículas (T_p).

Tabela 5: Sistema SZ: densidade (ρ), temperatura de início de densificação (T_i), temperatura de máxima taxa de variação linear (T_m), estágio final de sinterização (**E.F.**) e tamanho médio estimado dos grãos (**G**).

Tabela 6: Área de superfície das partículas do sistema SZW (A_r) e tamanho das partículas (T_p).

Tabela 7: Sistema SZW: densidade (ρ), tamanho médio de grãos (**G**), temperatura de início de densificação (T_i) e temperatura de máxima taxa de variação linear (T_m).

Tabela 8: Coeficiente de não linearidade (α) e resistividade (**R**).

Tabela 9: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld, em que se encontram: as **celas unitárias**, o **volume** dessas celas, R_{wp} e X^2 , que são parâmetros relacionados à qualidade do refinamento em relação à forma do pico obtido, R_{bragg} que é o índice de refinamento que leva em consideração os parâmetros de rede, c/a que é o fator de tetragonalidade, t que é o tamanho do cristalito, $\langle \epsilon \rangle$ que é a micro deformação ($\Delta d/d$) e a porcentagem em massa da **fase majoritária**.

Tabela 10: Área de superfície das partículas do sistema SZW-Dopante (A_r) e tamanho das partículas (T_p).

Tabela 11: Densidade à verde dos compactos em porcentagem.

Tabela 12: Sistema SZW-Dopante: densidade (ρ), tamanho médio dos grãos (**G**), temperatura de início de densificação (T_i), temperatura máxima da taxa de variação linear (T_m) e variação de massa (Δm).

Tabela 13: Temperatura de início de densificação (T_i) e temperatura de máxima taxa de variação linear (T_m).

Tabela 14: Densidade (ρ).

Tabela 15: Sistema SZW-Dopante: densidade (ρ), coeficiente de não linearidade (α), tensão de ruptura (**E_r**), corrente de fuga (**I_f**), resistividade (**R**), tamanho médio dos grãos (**G**) e tensão por grão (**E_G**).

Tabela 16: Sistemas SZ, SZW e SZW-Dopante: densidade (ρ), coeficiente de não linearidade (α), tensão de ruptura (E_R), corrente de fuga (I_f), resistividade (R), tamanho médio dos grãos (G) e tensão por grão (E_G).

Tabela 17: Sistema SZWNC_o: densidade das amostras sinterizadas (ρ), coeficiente de não linearidade (α), tensão de ruptura (E_R), corrente de fuga (I_f), resistividade (R), tamanho médio de grão (G) e tensão por grão (E_G).

Tabela 18: Sistema SZWNAC_r: densidade das amostras sinterizadas (ρ), coeficiente de não linearidade (α), tensão de ruptura (E_R), corrente de fuga (I_f), resistividade (R), tamanho médio de grão (G) e tensão por grão (E_G).

LISTA DE ABREVIATURAS

ASS	Ar Sintético Seco
B.E.T.	Brunauer, Emmett e Teller, método de
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia de dispersão de Energia de Raios X
MET	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV	Microscopia Eletrônica de Transmissão
RPM	Rotação Por Minuto
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampér
Å	Angstrom
A_r	Área
C	Comprimento de linha de teste,
c/a	Fator de tetragonalidade
CB	Banda de condução
d	Distância entre planos adjacentes dos átomos
d_{hkl}	Parâmetro de rede
E	Campo elétrico
E.F.	Estágio final de sinterização
E_F	Nível de Fermi
E_G	Tensão por grão
E_r	Tensão de ruptura
eV	Elétron volts
G	Tamanho médio estimado dos grãos
h	Hora
H	Altura
Hz	Hertz
I	Corrente
I_f	Corrente de fuga
IS	Estados de interface
J	Densidade de corrente
keV	kilo elétron volts
k_p	Constante (1,56)
kV	kilo volts
kx	1000 vezes
$L.\lambda$	Constante intrínseco do material
M	Ampliação adotada
mA	Miliampér
m_i	Massa imersa
min	Minuto

MPa	Mega Pascal
m_s	Massa seca
m_u	Massa úmida
N_L^B	Número de contornos interceptados pela linha teste
N_L^P	Número de poros interceptados pela linha teste
n	Ordem do feixe difratado
r	Raio
R	Resistividade
R_{bragg}	Índice de refinamento dos parâmetros de rede
R_{wp} e X^2	Parâmetros da qualidade do refinamento da DRX
t	Tamanho do cristalito
T_i	Temperatura de início de densificação
T_m	Temperatura de máxima taxa de variação linear
T_p	Tamanho médio estimado das partículas
V	Tensão
VB	Banda de valência
Z	Direção perpendicular ao contorno de grão
α	Coefficiente de não linearidade
Δm	Varição de massa
$\langle \varepsilon \rangle$	Micro deformação ($\Delta d/d$)
μV	Micro volts
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de incidência do feixe de Raios X
ρ	Densidade
ρ_T	Densidade teórica
#	Mesh

NOTAÇÃO DE KROGER & VINK PARA DEFEITOS PUNTIFORMES EM ÓXIDOS

As Principais convenções estabelecidas para a nomenclatura de defeitos puntiformes em óxidos por Kroger & Vink¹ estão descritas a seguir:

- 1) Os símbolos **O**, **M** e **V** são representações de oxigênio, metal e vacância, respectivamente;
- 2) Os símbolos **o**, **m** e **i** indicam o tipo de sub-rede considerada: oxigênio, metal e intersticial, respectivamente;
- 3) Os expoentes representam a carga efetiva dos elementos na sub-rede considerada, em que **x** indica a carga efetiva neutra, **•** indica uma carga efetiva positiva e **'** indica uma carga efetiva negativa;
- 4) As cargas livres, elétrons e buracos, são representados respectivamente por **e** e **h[•]**.

¹ BUCHANAN, R. C. Ceramic materials for electronic: processing, properties and applications. New York: Marcel Dekker, p.55-56, 446-450, 1986.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado cerâmicas densas a base de SnO_2 , utilizando técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET), área de superfície pelo método B.E.T., Análise Térmica, Dilatometria e Caracterização Elétrica, com o objetivo de entender seu comportamento elétrico, para possível utilização como varistor. O primeiro passo foi estudar algumas características do SnO_2 dopado com diferentes concentrações de ZnO , tais como densidade, tamanho de grão, limite de solução sólida, formação de precipitados e a concentração ideal de ZnO a ser adicionado ao SnO_2 para produção de cerâmicas densas. Em seguida passou-se a estudar o sistema SnO_2 - ZnO - WO_3 , obtendo para o novo sistema os mesmos parâmetros estudados no sistema SnO_2 - ZnO , e também as posições dos dopantes na rede cristalina do SnO_2 e as características elétricas do sistema SnO_2 - ZnO - WO_3 para utilização como varistor. E por último pesquisou-se, dando-se ênfase aos estudos de caracterização elétrica, o sistema SnO_2 - ZnO - WO_3 acrescido de novos dopantes, a fim de se obter um varistor de baixa tensão. Obteve-se varistores de média e alta tensão de boa qualidade, com $\alpha > 50$, $E_r \cong 1.300$ a 19.000V/cm e $I_f = 0,08\text{mA/cm}^2$ e varistores de baixa tensão com pequeno comportamento varistor, apresentando $\alpha = 4,6$, $E_r \cong 400\text{V/cm}$ e $I_f \cong 0,4\text{mA/cm}^2$.

Palavras-chaves: varistor, SnO_2 , dopagem, caracterização elétrica.

ABSTRACT

In this work it was studied dense ceramic of the SnO₂ based, using techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Transmission (TEM), surface area for the B.E.T. method, Thermal Analysis, Dilatometry and Electric Characterization, with the objective of understanding your electric behavior, for possible use as varistor. The first step was to study some characteristics of SnO₂ doped with different concentrations of ZnO, such as density, grain size, limit of solid solution, precipitate formation and the ideal concentration of ZnO to be added at the SnO₂ to product dense ceramics. Soon after that we started the study the system SnO₂-ZnO-WO₃ obtaining for the new system the same parameters studied in the system SnO₂-ZnO, and also the positions of the dopings in the crystalline net of SnO₂ and the electric characteristics of the system SnO₂-ZnO-WO₃ for use as varistor. And the last thing it has researched, giving emphasis to the studies of electric characterization, the system SnO₂-ZnO-WO₃ added of new dopings, trying to obtain a low tension varistor. We obtained medium and high tension varistors of good quality, with $\alpha > 50$, $E_f \cong 1,300$ to $19,000$ V/cm and $I_f = 0.08$ mA/cm² and low tension varistors of bad quality, presenting $\alpha = 4.6$, $E_f \cong 400$ V/cm and $I_f \cong 0.4$ mA/cm².

Keywords: varistor, SnO₂, doping, electric characterization

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Cerâmicas:

Há milhares de anos, a humanidade começou a produzir utensílios a partir da queima de barro encontrado na natureza. Durante os milênios seguintes foi alcançada uma grande habilidade na manipulação e no controle das propriedades dos materiais cerâmicos⁽¹⁾. A palavra cerâmica deriva do termo *keramos* do grego antigo, que designava os objetos fabricados com argila queimada⁽²⁾. Esses materiais apresentam, de modo geral, alta resistência química, à água, ao calor, grande resistência à deformação, fragilidade à fratura e baixa tenacidade.

Os materiais cerâmicos são constituídos por compostos que apresentam elementos metálicos e não metálicos, tais como ZnO, SnO₂, SiC, etc. Estes materiais podem ser amorfos, não possuem arranjos atômicos regularmente distribuídos, ou cristalinos, possuem arranjos atômicos regularmente distribuídos, ou seja, com repetição periódica de longo alcance de uma cela unitária. Os materiais policristalinos são compostos formados pela união de monocristais.

Atualmente o termo cerâmica eletrônica ou cerâmica avançada é utilizado para designar materiais cerâmicos que são especialmente formulados para aplicações específicas em circuitos elétricos, magnéticos ou ópticos. Estes estudos de materiais cerâmicos vêm evoluindo muito rapidamente devido às técnicas de Raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) que possibilitaram estudar as celas unitárias das cerâmicas e as estruturas cristalinas. As diversas aplicações envolvendo estes materiais justificam cada vez mais a necessidade de uma melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pelos fenômenos intergranulares. Alguns exemplos destas aplicações são: em células solares, catalisadores, termistores, capacitores, sistemas de proteção contra surtos de energia (varistores) e sensores de gases (tóxicos, poluentes, combustíveis ou de umidade). O ZnO, SnO₂ e TiO₂ são alguns dos óxidos utilizados como base para a obtenção destes dispositivos.⁽³⁾

Supõe-se que a baixa densificação do SnO₂ quando puro seja devido à predominância de mecanismos não densificantes, como evaporação-condensação. Tais mecanismos são responsáveis somente pela formação de pescoço entre as

partículas e crescimento de grãos durante a sinterização. Assim, vários estudos foram conduzidos com o objetivo de se obter materiais cerâmicos policristalinos densos à base de SnO_2 para produção de dispositivos tais como varistores⁽⁴⁾.

1.2 – Varistores

1.2.1 – Varistores: Um breve histórico.

Os primeiros varistores desenvolvidos eram feitos de carbeto de silício e apresentavam coeficientes de não linearidade baixos, em torno de 5, portanto de baixa qualidade. Esses varistores foram produzidos no começo dos anos 30⁽⁵⁾, para substituir os retificadores de selênio para proteção de sistemas telefônicos. Os materiais desenvolvidos pela "Bell System" consistiam de compactos parcialmente sinterizados de SiC. Sucessivos melhoramentos, particularmente no processamento, tomaram lugar nos Estados Unidos e Japão.

Em 1969, Matsuoka⁽⁶⁾ anunciou o desenvolvimento de varistores à base de ZnO e em 1971 publicou sua descoberta. Seguiu-se um período de extensa produção científica criando as bases para o entendimento dos varistores e os caminhos para o seu desenvolvimento tecnológico. A superioridade dos varistores de ZnO sobre os varistores de SiC, para muitas aplicações, foi constatada, levando à popularização dos varistores de ZnO. Esses varistores possuem como composição: 97% ZnO + 0,5% Bi_2O_3 + 1,0% Sb_2O_3 + 0,5% CoO + 0,5% MnO_2 + 0,5% Cr_2O_3 (% em mol) apresentando uma complexa microestrutura, contendo fases ricas em ZnO, segregados, fases espinélio ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) e pirocloro ($\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$).

O varistor de SnO_2 foi introduzido por Pianaro et al.⁽⁷⁾ como um possível substituto do varistor comercial de ZnO. Com a adição de CoO, obteve-se uma alta densificação, a adição de Nb_2O_5 , obteve-se uma melhora na condutividade elétrica do sistema cerâmico e a adição de Cr_2O_3 aumentou o coeficiente de não linearidade. As vantagens desse sistema sobre os sistemas multicomponentes de ZnO foram a microestrutura com fases de menor complexidade apresentada e a alta estabilidade elétrica obtida. Essas características são vantajosas, pois facilitam o controle no processamento do varistor e aumentam sua vida útil. Outros dopantes apresentaram melhoras nas características do varistor de SnO_2 , tais como o MnO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , entre outros.

1.2.2 – Varistores: o que são, para que servem e como são utilizados.

Os varistores são cerâmicas com alta concentração de defeitos estruturais, superficiais e eletrônicos. O tipo e a quantidade destes defeitos estão relacionados diretamente com os dopantes adicionados e as diversas etapas de processamento empregado na obtenção das peças cerâmicas. Portanto, estes sistemas têm como característica principal a presença de grãos condutores os quais estão interligados por uma interface isolante que é tida como fator determinante das propriedades elétricas. Os varistores apresentam características I-V, sendo I a corrente e V a tensão, com um comportamento não ôhmico, sendo de importância tecnológica devido as suas características elétricas altamente não lineares serem reversíveis^(5, 8-13), Figura 1

Os varistores são também conhecidos como resistores não lineares ou limitadores de tensão. Esta não obediência à lei de Ohm pode ser medida pelo coeficiente não linear α da equação:

$$I \propto V^\alpha \quad (1)$$

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

A faixa de não linearidade pode ser muito larga, com um expoente de 30-80 para muitos varistores comerciais. O coeficiente de não linearidade α prediz a qualidade do varistor, quanto maior for esta faixa melhor serão as propriedades do varistores⁽⁸⁾.

Muitos varistores foram desenvolvidos para aplicações de alta tensão, hoje as atenções estão voltadas para os varistores de baixa tensão, como os usados em eletrônica de automóveis, eletro-eletrônicos, micro computadores, etc. Estes operam tipicamente na região de 3 à 12V. Há uma pequena quantidade de trabalhos sobre caracterização de varistores de baixa tensão⁽⁵⁾.

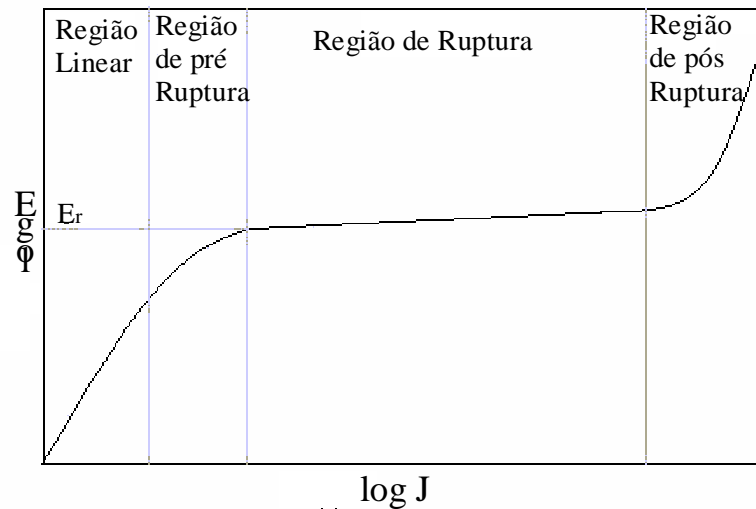


Figura 1: Curva de potencial elétrico (E) versus densidade de corrente (J) típica de um varistor.

A curva $E \times J$ de um varistor pode ser dividida em quatro regiões características.

1) região linear: caracterizada em baixas densidades de corrente. A relação tensão corrente é linear, sendo por este motivo denominada região ôhmica. Nesta região a condução elétrica do contorno é dependente da temperatura;

2) região de pré-ruptura: é uma região de transição entre a região linear e a região de ruptura, sendo também dependente da temperatura;

3) região de ruptura ou região não-linear: a corrente aumenta abruptamente para pequenas mudanças na tensão aplicada, exibindo alta não linearidade. A condução elétrica nessa região é substancialmente independente da temperatura;

4) região de pós-ruptura: aparece somente a altíssimas correntes e é marcada por uma sensível diminuição da não linearidade, devido ao aumento da condução do grão.

As cerâmicas varistoras atuam como dispositivos de proteção em equipamentos eletroeletrônicos, cuja função é restringir sobre tensões transitórias, ou seja, tem como principal função manter o valor da tensão elétrica quando ocorrer um grande aumento na intensidade do campo elétrico aplicado. Assim os varistores funcionam equivalentes aos diodos de Zener e são tipicamente usados em paralelo com circuitos para proteção de variações de tensão, Figura 2. Em condições normais de tensão, passam pelo varistor pequenas quantidades de corrente (corrente de fuga I_f). Mas no momento em que a tensão chega ao valor da ruptura da barreira de

potencial do varistor (tensão de ruptura E_r) a corrente pode variar em ordens de magnitude com somente uma pequena mudança na tensão, tornando o dispositivo condutor protegendo o equipamento, no entanto quando a tensão retorna ao normal, o varistor retorna ao seu estado de alta resistência^(5 e 8), isto é, à tensões inferiores a E_R o varistor comporta-se como um isolante e acima da E_R o varistor passa a apresentar uma grande condutividade.

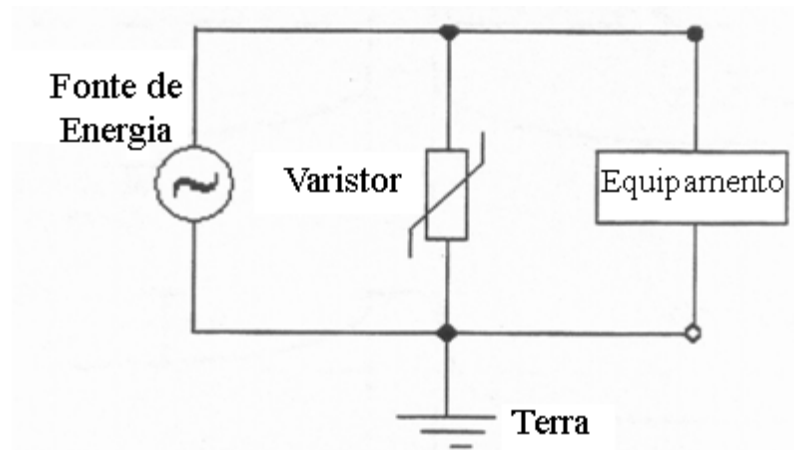


Figura 2: Circuito eletrônico contendo o sistema varistor aplicado à proteção de um equipamento eletrônico.

1.2.3 – Varistores: Barreira de Potencial

A aplicação das cerâmicas como varistor está diretamente associada à quantidade, à altura e à largura da barreira de potencial efetiva formada. A barreira de potencial existente na região de contorno de grão, formada pelos dopantes, é dependente da quantidade e do tipo de defeitos induzidos por estes. A tensão nominal de um varistor é proporcional à quantidade destas barreiras⁽⁸⁾. Desta forma quanto maior o tamanho médio de grãos, menor a quantidade de contornos e menor a quantidade de barreiras, portanto quanto maior o tamanho médio de grão menor a tensão de ruptura.

Na tentativa de explicar o fenômeno de barreira de potencial para sistemas varistores à base de ZnO, Gupta et al⁽¹⁴⁾ propuseram que a barreira de potencial formada na região do contorno de grão dos varistores de ZnO é do tipo Schottky, e que possui uma camada intergranular complexa e desordenada, atuando como um isolante entre os grãos de ZnO. Esse modelo apresenta uma densidade de carga

negativa aprisionada no contorno de grão, formando vacâncias de Zn, que é compensada por uma camada de depleção carregada positivamente.

Pianaro et al.⁽⁸⁾ ao estudarem os fatores determinantes nas propriedades elétricas dos varistores de ZnO, também propuseram que as propriedades não ôhmicas destes materiais são devidas à formação de defeitos, originados principalmente pelas reações de oxi-redução, que levam à formação da barreira de potencial tipo Schottky. Com base nestes estudos e nos resultados obtidos por medidas elétricas em atmosferas oxidantes feitos por Philipp et al.⁽¹⁵⁾, analisando o modelo proposto por Gupta et al.⁽¹⁴⁾, Leite et al.⁽¹⁶⁾ propõem um novo modelo para a formação da barreira de potencial nos varistores de ZnO. Nesse modelo, observou-se à presença de uma camada intergranular rica em defeitos atômicos, mas ao invés de vacância de zinco, as cargas negativas formadas na interface dos contornos de grãos, são espécies de oxigênios adsorvidos.

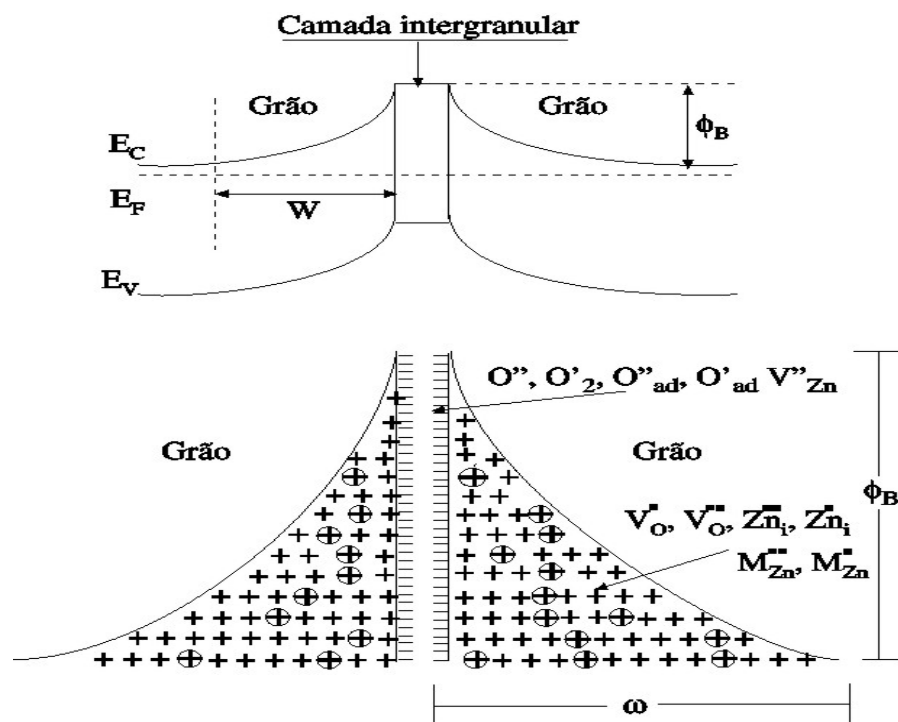


Figura 3: Modelo de barreira de potencial proposto por Gupta et al e modificado por Leite et al.⁽¹⁶⁾.

Para a barreira de potencial à base de SnO_2 , Pianaro et al.⁽⁷⁾ propuseram um modelo, Figura 4, em que é feita uma analogia com os modelos de barreiras tipo Schottky e Poole-Frenkel para ajustar a parte linear das curvas experimentais de corrente-tensão. Através do resultado do ajuste encontrou-se uma equação

diferencial para a barreira de potencial em função da temperatura. Segundo o resultado do modelo de Schottky, observou-se que as amostras sinterizadas em atmosfera de oxigênio apresentam maior altura da barreira de potencial do que em outras atmosferas. Isto significa que as amostras sinterizadas em atmosfera de oxigênio são menos condutoras.

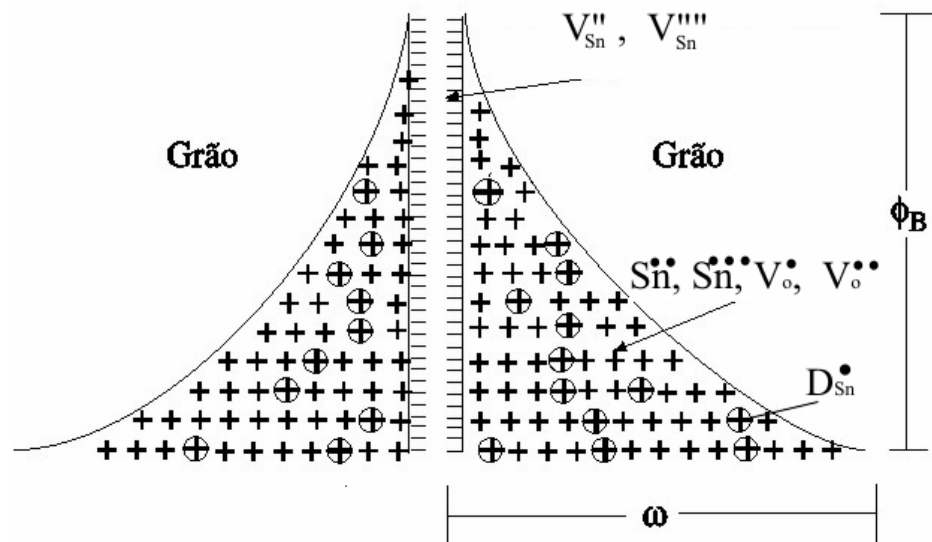


Figura 4: Modelo de barreira de potencial no contorno de grão do varistor de SnO_2 modificado por Pianaro et al⁽⁷⁾.

Elfwing⁽¹⁷⁾ traz em seu trabalho um resumo dos vários modelos de condução de barreira de potencial que foram propostos para os varistores policristalinos. O primeiro modelo foi proposto por Matsuoka⁽⁶⁾ em 1971. Em seguida, Levinson e Philipp⁽¹⁸⁾ propuseram um novo modelo que considera a ocorrência de um tunelamento dos elétrons através da barreira de potencial.

O modelo de Seager e Pike^(19 e 20) é o mais utilizado hoje em dia para descrever os fenômenos de barreira de potencial. Este modelo inclui o conceito de portadores de cargas minoritárias induzidos por um campo elétrico de ruptura. Este modelo foi, posteriormente, refinado por Greuter e Blatter⁽²¹⁾. Segundo este modelo, o conceito básico que define o funcionamento de um varistor é o controle de sua característica tensão-corrente por uma barreira eletrostática entre os grãos que constituem sua microestrutura. Esta barreira se localiza numa região comumente conhecida como contorno de grão. Esta barreira é formada por cargas interfaciais originadas de defeitos na rede cristalina e pela presença de dopantes nos contornos de grãos. As cargas interfaciais provêm de irregularidades na rede cristalina do

varistor que alteram o nível de Fermi nas vizinhanças dos contornos de grão resultando em encurvamento das bandas de valência e de condução. As cargas eletrônicas armazenadas na interface representam uma força repulsiva para os portadores de carga majoritários dos semicondutores do *tipo n* que não podem atravessar a região de contorno de grão⁽¹⁷⁾. A Figura 5 ilustra um diagrama de energia, para um semiconductor do *tipo n*, de sua barreira de contorno de grão em equilíbrio.

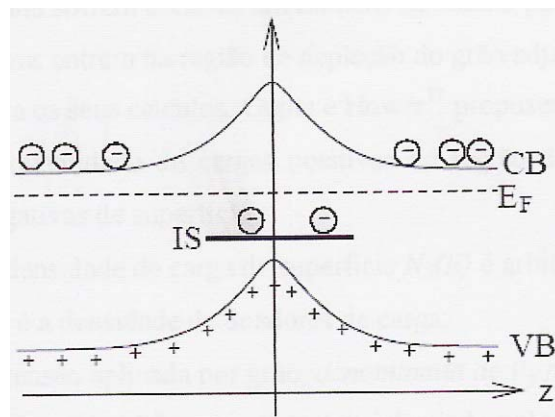


Figura 5: Diagrama de energia da barreira de potencial de contorno de grão de um semiconductor do tipo $n^{(22)}$, VB é a banda de valência, CB é a banda de condução, E_F é o nível de Fermi, IS são os estados de interface e Z é a direção perpendicular ao contorno de grão. Os sinais de positivo representam as cargas positivas e os sinais negativos de dentro do círculo representam as cargas negativas

O modelo de barreira do tipo Schottky foi originalmente proposto para explicar as propriedades retificadoras dos contatos metal-semicondutor. Assumiu-se que o metal atraía os elétrons de condução, no semiconductor, próximos do contato, causando um encurvamento das bandas de valência e de condução. Bardeen⁽²³⁾ propôs que o contato entre o metal e o semiconductor criaria intervalos de estados induzidos no metal, na região da junção, que prenderiam os elétrons de condução do semiconductor.

De forma similar, o modelo da dupla barreira do tipo Schottky, para os semicondutores com propriedades varistoras, baseou-se na suposição de que estados de interface (chamados de IS na Figura 5). Estes estados de interface atuariam como armadilhas para os elétrons de condução nas vizinhanças dos contornos de grão. Isto criaria uma região de depleção em ambos os lados dos contornos de grão, o que formaria a dupla barreira do tipo Schottky.

A barreira de potencial dos varistores de ZnO foi estudada por Gupta e Hower⁽²⁴⁾. Eles consideraram para os seus cálculos que os contornos de grãos comportam-se como finas camadas de condução ligando dois grãos de ZnO. A natureza destes contornos não foi considerada importante para os seus cálculos. Eles apenas consideraram necessário que a tensão aplicada sobre os contornos permanecesse baixa até que o valor de densidade de corrente máxima fosse atingido (no caso do estudo proposto de aproximadamente $2 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$, um valor muito alto). Gupta e Hower⁽²⁴⁾ também consideraram que a camada de contorno de grão possibilita que os elétrons que entram nesta camada sofram colisões em número suficiente para assegurar um equilíbrio térmico antes que estes elétrons entrem na região de depleção do grão adjacente.

Os grãos de ZnO são do *tipo n* e as regiões de depleção, devido aos doadores de carga fixos, estão localizadas em ambos os lados do contorno de grão, Figura 5. O modelo considera que as cargas de cada região de depleção (positivas) são balanceadas por cargas de superfície negativas correspondentes.

1.3 – Sinterização.

No processo de sinterização, inicialmente as partículas de óxidos cerâmicos têm formas irregulares e tamanho reduzido. Com o tratamento térmico as partículas tornam-se facetadas e seu tamanho aumenta várias vezes, por sua vez, a porosidade inicial pode ser reduzida drasticamente. Os poros inicialmente presentes podem mudar sua forma, tornando-se canais ou esferas isoladas, sem necessariamente mudar seu volume. No entanto, mudanças no volume e forma dos poros ocorrem simultaneamente. Os poros tornam-se mais esféricos e menores em volume com a continuação da sinterização.⁽²⁵⁾ Durante a sinterização ocorrem a formação e crescimento dos pescoços, formação dos contornos, redução da área superficial, crescimento de grão e normalmente densificação com eliminação de poros. A principal força motriz na sinterização convencional é a redução da área superficial livre, porém, outros termos podem ser significantes em alguns estágios de sinterização para os diferentes materiais ou sistemas. Os caminhos de transporte de massa responsáveis pela sinterização devem incluir: difusão via retículo cristalino, difusão superficial, difusão através dos contornos de grão, fluência plástica e viscosa, evaporação/condensação ou qualquer combinação deles, mas em todos os

casos a força termodinâmica da sinterização é a redução da energia livre total do sistema, cuja maior influência está na energia livre de superfície. Os mecanismos de transporte de massa durante a sinterização são listados na Figura 6. O modelo de duas esferas adjacentes e a divisão da sinterização em estágios vem sendo utilizado no desenvolvimento de correlações matemáticas ideais, as quais permitem a identificação dos mecanismos que governam cada estágio. As mudanças que ocorrem durante o processo de sinterização são relatadas por: 1) mudanças no tamanho das partículas, 2) na forma das partículas, 3) na forma dos poros e 4) no volume dos poros e grãos. Porém a força motriz que induz a estas mudanças é sempre a redução da energia livre interfacial⁽²⁵⁾.

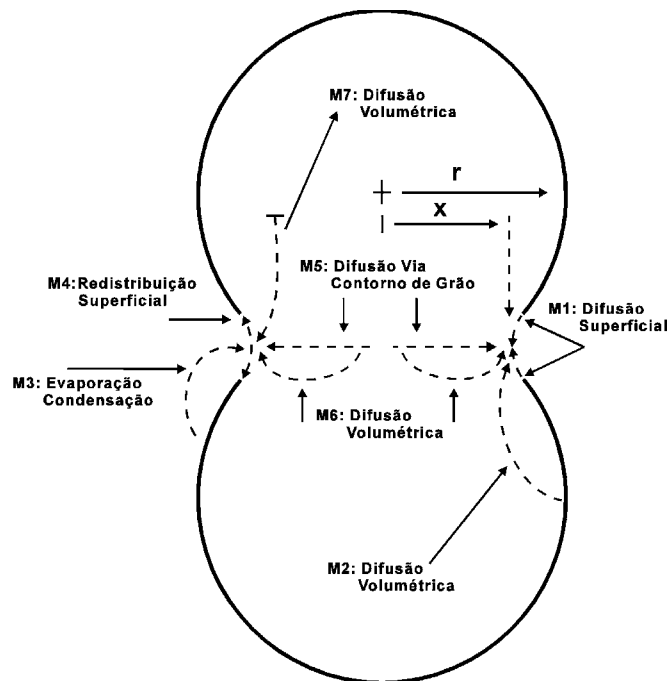


Figura 6: Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização, levando ao crescimento de grão e densificação. O fluxo material tem origem na superfície, no interior da partícula ou no contorno de grão, porém, o destino é sempre o pescoço.⁽²⁵⁾

1.4 – Compostos cerâmicos utilizados e suas propriedades

O SnO_2 é um semicondutor do tipo n com um gap de energia em torno de $3,54\text{eV}^{(26)}$ com estrutura cristalina semelhante ao do rutilo, Figura 7, com alta mobilidade eletrônica^(26 e 27) que o qualifica potencialmente para uso como varistor⁽²⁸⁾.

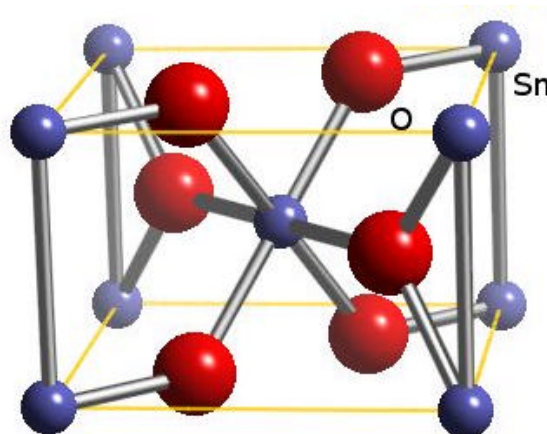
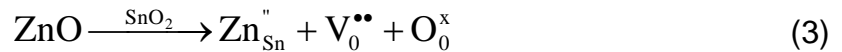


Figura 7: Estrutura do tipo rutilo, do SnO_2 .

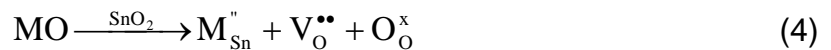
Optou-se pelo estudo do SnO_2 porque as grandes reservas existentes no Brasil produzem SnO_2 de pureza analítica (99,9%), a partir da cassiterita. É, portanto um insumo de grande valor estratégico, principalmente ao agregar valor na forma de produtos de alta tecnologia e também por dominar a tecnologia envolvida no processo de obtenção do dispositivo.

Os varistores de SnO_2 tem seu modelo de operação baseado na variação do tamanho da barreira de potencial no contorno de grão, induzido pela mudança de oxigênios adsorvidos⁽²⁹⁾. Estudos realizados mostraram que o comportamento não linear de amostras com SnO_2 é similar aos varistores de $\text{ZnO}^{(30)}$. No SnO_2 puro o estado da superfície depende somente da interação das moléculas da atmosfera com a superfície. Uma atmosfera inerte promove a redução do SnO_2 para SnO e a liberação das moléculas de oxigênio formando as vacâncias de oxigênio, equação 2. Como consequência, a difusão via superfície é aumentada originando crescimento de grão, mas não densificação. O SnO_2 foi dopado com ZnO porque a adição de dopantes de menor valência na temperatura de sinterização cria vacâncias de oxigênio extrínsecas, que promovem transporte de massa levando a densificação e

crescimento de grão deste óxido policristalino, de acordo com as equações 2 e 3⁽³¹⁾. Perazolli et al⁽³²⁾, através de técnicas de Raios X, verificaram que o ZnO age como agente densificante no SnO₂ até 1% em mol de ZnO e que acima desta concentração forma-se uma nova fase de SnZnO₃ prejudicando a densificação.

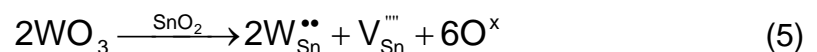


Vários óxidos bivalentes têm sido utilizados para promover a densificação do SnO₂, como por exemplo ZnO⁽³²⁾, CuO, CoO⁽⁹⁻¹¹⁾. Estes cátions substituem os íons de estanho e criam defeitos na rede cristalina seguindo a equação química usando a notação Kroger-Vink:



De acordo com a equação 4, a formação das vacâncias de oxigênio favorece o processo de difusão na rede de SnO₂ e a densificação^(10 e 12).

Optou-se pela utilização do WO₃ no sistema SnO₂-ZnO, porque sabe-se que em solução sólida os cátions dos dopantes que possuem carga maior que o Sn do SnO₂ podem aumentar a condutividade do grão, devido ao excesso de elétrons, reduzindo a tensão ruptura, conforme verificado por Pianaro⁽⁷⁾ utilizando Nb₂O₅. Porém o WO₃ possui um gap de energia elevado de 3eV que o classifica como isolante, mas sua baixa condutividade pode variar ordens de grandeza dependendo de suas interações e temperaturas^(33 e 34). O WO₃ em solução sólida com o SnO₂ formaria vacâncias de Sn conforme a equação 5, que resultaria em elétrons livres que promoveriam a condução eletrônica.

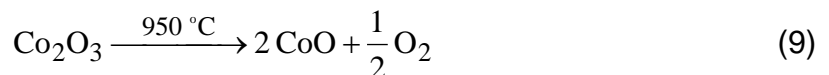
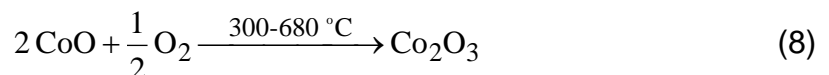
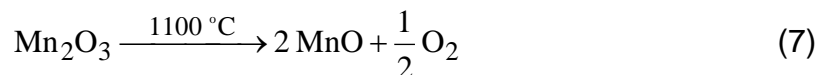
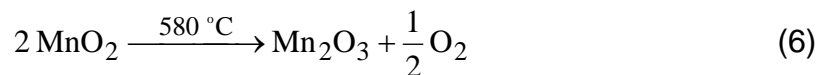


A adição de CuO ao SnO₂ promove a formação da fase líquida rica em CuO, sendo que a taxa de densificação pode ser explicada pelo modelo de fluxo viscoso diminuindo o tempo de sinterização⁽³⁵⁾. A concentração de 2% em mol de CuO promove uma densificação significativa do SnO₂ devido à formação de um líquido

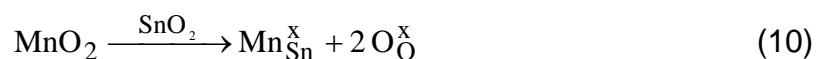
não reativo responsável pelo rearranjo durante o estágio inicial de sinterização e pela formação de defeitos na rede do SnO₂, promovendo um aumento da difusão através da rede do SnO₂⁽¹¹⁾, conforme equação 4. Dolet et al⁽³⁶⁾ observaram que 1 % mol de CuO promove um aumento da densificação numa temperatura maior ou igual a 940°C devido à existência de uma fase líquida no sistema Sn-Cu-O₂.

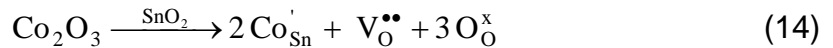
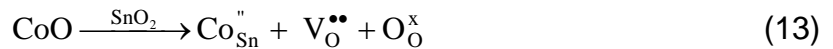
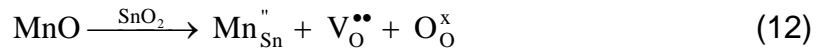
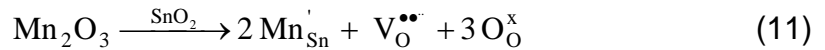
Vários autores estudaram o efeito do CoO na sinterização do SnO₂^(8, 10, 37, 38) e observaram também que a formação de vacâncias de oxigênio favorece o processo de difusão e aumenta a densificação, o mesmo ocorrendo para o Co₂O₃⁽³⁹⁾. O CoO forma uma solução sólida através da substituição do íon Sn⁴⁺ por íons Co²⁺ ou Co³⁺ e uma nova fase segregada na região de contorno de grão, Co₂SnO₄, foi identificada utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução acoplada à análise de EDS⁽³⁷⁾.

CoO e MnO₂ foram adicionados, separadamente, ao SnO₂⁽¹⁰⁾, para estudar os efeitos destes dopantes na sinterização. Os ensaios foram feitos em dilatômetro e os resultados mostraram que a temperatura de máxima taxa de retração linear diminui com o aumento da concentração do dopante. O estado de oxidação do cobalto e do manganês varia com a temperatura, como mostrado nas equações 6 a 9⁽¹⁰⁾:



Estes dopantes ajudam no processo de densificação de cerâmicas à base de SnO₂ devido à substituição do estanho pelo cobalto e pelo manganês, que leva a formação de vacâncias de oxigênio, proporcionando o aumento do coeficiente de difusão dos íons, promovendo desta forma a sinterização, de acordo com as equações a seguir:

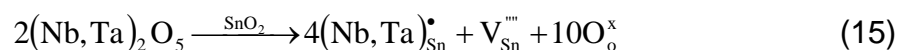




O CoO e MnO₂ aumentam a taxa de sinterização nas cerâmicas de SnO₂ devido ao aumento do número de vacâncias de oxigênio. A adição de 0,5 % em mol de CoO ao SnO₂ promoveu a densificação deste óxido para aproximadamente 99% de densidade teórica durante a sinterização^(10, 37 e 39). O CoO e o MnO, além de auxiliarem no processo de densificação de SnO₂, também atuam como aceitadores de elétrons promovendo a adsorção de espécies de oxigênio (O₂, O₂', O' e O'') as quais são consideradas como as principais responsáveis pela formação da barreira de potencial observada nos sistemas varistores à base de SnO₂, aumentando a não-linearidade do sistema⁽⁴⁰⁾. O MnO₂ aumenta a resistividade do SnO₂⁽⁴¹⁾, por não formar defeitos com cargas.

O Nb₂O₅ ao ser adicionado a matriz de SnO₂, gera vacâncias de estanho, tornando o sistema menos resistivo devido ao excesso de elétrons. Além do acréscimo do Nb₂O₅ diminuir a área superficial do pó resultante, dificultando o crescimento das partículas^(7, 42 e 43).

O Ta₂O₅ desempenha papel semelhante ao do Nb₂O₅ no sistema à base de SnO₂-CoO quando substituído na mesma concentração. Sem provocar alterações substanciais nos valores de coeficiente de não linearidade e tensão de ruptura. Isto sugere que a importância deste aditivo reside no seu estado de valência (5+), contribuindo para aumentar a condutividade eletrônica no interior do grão de SnO₂⁽⁴⁾:

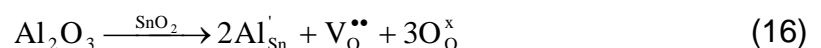


O sistema varistor SnO₂+x%ZnO+0,05%Nb₂O₅ (sendo x=0,4; 0,7; 1,0 e 1,2), sinterizado a 1250 °C por 1h, com taxa de aquecimento de 4°C/min, foi estudado por Yongjun et al⁽⁴⁴⁾, onde aponta 1,0% em mol de ZnO como quantidade ótima de dopante, pois acima desta quantidade a densificação da cerâmica diminuiu e afirma que os íons Zn²⁺ diminuem a resistividade do grão quando dissolvido na rede

cristalina do SnO₂ e aumenta a resistividade no contorno de grão, quando segregado neste. Wang et al⁽⁴⁵⁾ estudaram o sistema ternário SnO₂-ZnO-Nb₂O₅ e verificaram que defeitos gerados pela presença de Nb₂O₅ 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⁽⁴⁶⁾ estudaram o sistema ternário SnO₂-CoO-Nb₂O₅ e verificaram que cerâmicas com 0,05% mol de Nb, sinterizadas a 1300°C em atmosfera de oxigênio e a uma taxa de resfriamento de 2°C/min apresentaram um $\alpha = 32$ e que este comportamento é dependente da temperatura de sinterização devido à mudança de defeitos dominantes associados à interface entre os grãos de SnO₂.

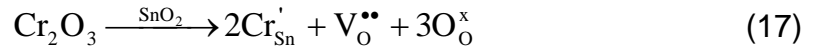
Pizarro⁽⁴⁷⁾ estudou a influência do Al no sistema varistor ternário SnO₂-CoO-Nb₂O₅ com adição de 0,05% em mol de Al₂O₃, com objetivo de obter uma relação entre as propriedades elétricas do material, similar à obtida com Cr₂O₃. O sistema foi sinterizado a 1300°C, por duas horas, com razão de resfriamento de 2°C/min. O sistema apresentou um comportamento varistor, com coeficiente de não linearidade $\alpha = 12$; sendo este valor inferior ao encontrado no sistema ternário básico (com coeficiente $\alpha = 23$), tendo concluído para este sistema que a adição de Al₂O₃, afeta as propriedades elétricas do sistema S1Co0,05Nb.

Estudos com Al₂O₃ no sistema na base varistora de SnO₂ foi desenvolvido por Oliveira⁽⁴⁸⁾, com sinterização a 1250°C, razão de resfriamento de 2°C.min⁻¹, apresentou $\alpha = 25$, com elevado campo elétrico de ruptura com baixa densificação (84,89%). Logo a introdução do Al₂O₃ na rede de SnO₂ pode resultar na substituição de Sn⁺⁴ por Al⁺³ criando defeitos aceitadores de elétrons de acordo com a equação abaixo:



Diversos estudos mostraram que adições de Cr₂O₃ em concentrações superiores a 0,05% degradam as propriedades não-ôhmicas^(4, 49 e 50). Isto ocorre pelo fato da microestrutura destes sistemas mostrarem-se dependentes da concentração de Cr₂O₃, diminuindo a densidade dos sistemas e aumentando a sua porosidade. Na

equação 17 tem-se o mecanismo de geração de vacâncias de oxigênio, quando da adição do Cr_2O_3 , que não justifica a inibição da densificação do sistema.



Porém a forte dependência da microestrutura com a adição de Cr_2O_3 sugere que este óxido esteja presente na região de contorno de grão dificultando a densificação. Verificou-se que pequenas concentrações deste óxido contribuem para aumentar os valores de coeficiente de não linearidade⁽⁴⁾. Um comportamento altamente não linear foi encontrado quando se adicionou Cr_2O_3 ao sistema SnO_2 - $\text{CoO-Nb}_2\text{O}_5$, apresentando um $\alpha=40$ e $E_r = 4000\text{V/cm}$, como mostrado por Pianaro et al.⁽⁷⁾. A adição de Cr_2O_3 promove alterações na barreira de potencial e exerce grande influência sobre a microestrutura e as propriedades elétricas deste sistema. Dando seqüência a este estudo, Pianaro et al.⁽⁴⁹⁾ afirmaram que a microestrutura da cerâmica é fortemente dependente da concentração de Cr_2O_3 e da temperatura de sinterização. Este óxido forma uma solução sólida segregada no contorno de grão, precipitando como CoCr_2O_4 , podendo controlar as taxas de crescimento de grão e sinterização. O excesso desse dopante leva a formação de uma microestrutura porosa deteriorando o comportamento varistor.

O VCl_3 em altas temperaturas oxida passando à diferentes formas de óxidos, predominando na forma de V_2O_3 . Este óxido, assim como o Cr_2O_3 apresenta como característica principal a formação de uma elevada barreira de potencial, através de alta resistividade que surge nos contornos de grãos, elevando os valores de α . Porém a utilização do dopante na forma de cloreto inibe a densificação, tornando o sistema pouco denso.

1.5 – Outros fatores que afetam as características físico-químicas das cerâmicas.

A atmosfera de sinterização é um outro fator que exerce influência sobre as cerâmicas densas à base de SnO_2 . Perazolli et al.⁽⁵¹⁾ realizaram um estudo de sinterização de SnO_2 puro, verificando que este apresentou baixa taxa de retração, dependendo da atmosfera durante a sinterização em dilatômetro. A atmosfera de

sinterização influenciou na densificação, que foi atribuída ao arranjo das partículas de SnO_2 e na taxa de crescimento dos grãos.

Tebcherani⁽⁵²⁾ concluiu que utilizando uma taxa de aquecimento constante, a atmosfera de ar sintético apresentou o melhor resultado na densificação de cerâmica de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$, pois não houve ocorrência de poros inter e intragranulares, diferentemente de quando o sistema é sinterizado em atmosferas de gás carbônico ou argônio.

Leite et al⁽⁴⁶⁾ estudaram, durante a sinterização, a influência da atmosfera e da taxa de resfriamento nas características elétricas do sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5$ em que se encontrou as melhores características varistoras quando se utilizou taxa de resfriamento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\alpha = 24$) e quando a atmosfera utilizada foi de oxigênio ($\alpha = 32$). A atmosfera de nitrogênio reduziu as propriedades elétricas do sistema ($\alpha = 1,5$).

As condições de sinterização também exercem influência sobre as características elétricas. O sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Ta}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sinterizado a 1300°C por 1 hora por Santos et al.⁽⁵³⁾ e a 1300°C por 2 horas por Antunes et al.⁽⁵⁴⁾, apresentaram diferentes características elétricas, mostrando que o tempo de sinterização afeta as propriedades elétricas e microestruturais de um sistema com determinada composição.

Os aditivos possuem três papéis principais na formação de varistores:

1. Afetar o crescimento de grãos durante a sinterização;
2. Afetar as características da fase líquida durante o aquecimento, caso ocorra esta fase;
3. Gerar os defeitos eletrônicos que controlam as características varistoras.

Pelo modelo eletrostático, no caso do SnO_2 , é necessário utilizar mais de um tipo de dopante, um para gerar vacâncias de oxigênio e assim aumentar a densificação e crescimento de grãos durante a sinterização, outro para melhorar a condutividade elétrica do grão e outro que altere as características dielétricas dos contornos de grãos formando barreira de potencial e assim gerando o comportamento varistor do sistema⁽⁵⁾.

Objetivo: Verificar se os sistemas estudados apresentam comportamento varistor de baixa tensão.

2 - Materiais e Métodos

Este estudo de cerâmicas a base de SnO_2 pode ser dividido em quatro etapas consecutivas, sendo

1^a Estudo das características do SnO_2 dopado com diferentes concentrações de ZnO , tais como: densidade, tamanho de grão, limite de solução sólida e formação de precipitados.

2^a Estudo do sistema $\text{SnO}_2\text{-ZnO-WO}_3$, obtendo nesse novo sistema os mesmos parâmetros estudados no sistema $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$, das localizações dos dopantes na rede cristalina do SnO_2 e das características elétricas do sistema $\text{SnO}_2\text{-ZnO-WO}_3$, para utilização como varistor.

3^a Estudo do sistema $\text{SnO}_2\text{-ZnO-WO}_3$ acrescido de novos dopantes, para fins de obtenção das características elétricas deste sistema.

4^a Sistemas propostos, utilizando dopantes adequados que indiquem a possibilidade da obtenção de varistores cerâmicos de baixa tensão à base de SnO_2 .

Os símbolos adotados neste estudo, para descrever as diferentes composições utilizadas, encontra-se ilustrada nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Composições estudadas e seus respectivos símbolos.

Símbolos	Composição
SZ_0,5	SnO ₂ + 0,50% em mol de ZnO
SZ_0,8	SnO ₂ + 0,80% em mol de ZnO
SZ_0,9	SnO ₂ + 0,90% em mol de ZnO
SZ_0,95	SnO ₂ + 0,95% em mol de ZnO
SZ_1,0	SnO ₂ + 1,00% em mol de ZnO
SZ_1,1	SnO ₂ + 1,10% em mol de ZnO
SZ_1,2	SnO ₂ + 1,20% em mol de ZnO
SZ_2,0	SnO ₂ + 2,00% em mol de ZnO
SZ1W1	SnO ₂ + 1,00% em mol de ZnO + 0,01% em mol de WO ₃
SZ1W5	SnO ₂ + 1,00% em mol de ZnO + 0,05% em mol de WO ₃
SZ2W1	SnO ₂ + 2,00% em mol de ZnO + 0,01% em mol de WO ₃
SZ2W5	SnO ₂ + 2,00% em mol de ZnO + 0,05% em mol de WO ₃
SZ2W_0,5	SnO ₂ + 2,00% em mol de ZnO + 0,5% em mol de WO ₃
SZWNb_25	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,025% em mol Nb ₂ O ₅
SZWAl_25	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,025% em mol Al ₂ O ₃
SZWCr_25	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,025% em mol Cr ₂ O ₃
SZWMn_25	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,025% em mol MnO ₂
SZWCo_25	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,025% em mol CoO
SZWCu_25	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,025% em mol CuO
SZVV_25	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,025% em mol VCl ₃
SZWNb_50	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,050% em mol Nb ₂ O ₅
SZWAl_50	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,050% em mol Al ₂ O ₃
SZWCr_50	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,050% em mol Cr ₂ O ₃
SZWMn_50	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,050% em mol MnO ₂
SZWCo_50	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,050% em mol CoO
SZWCu_50	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,050% em mol CuO
SZVV_50	SnO ₂ + 1,00% em mol ZnO + 0,01% em mol WO ₃ + 0,050% em mol VCl ₃
SZWNACr	SnO ₂ + 0,98% em mol ZnO + 0,001% em mol WO ₃ + 0,10% em mol Nb ₂ O ₅ + 0,01% em mol Al ₂ O ₃ + 0,04% em mol Cr ₂ O ₃

A Tabela 2 apresenta temperaturas de sinterização e composições, adotadas após a qualificação. Realizaram-se novos ensaios de sinterização com SnO₂ de diferentes graus de pureza e em diferentes temperaturas, a fim de verificar a influência das impurezas e da temperatura de sinterização sobre as características elétricas das amostras, visto que o SnO₂ Merck tem uma pureza maior que o SnO₂ Cesbra.

Tabela 2: Composições estudadas em diferentes condições de sinterização e seus respectivos símbolos.

Símbolos	Composição
SZWNC _o _C_1300	SnO ₂ (Cesbra) + 0,98% em mol de ZnO + 0,001% em mol de WO ₃ + 0,025% em mol de Nb ₂ O ₅ 0,01% em mol de CoO (Sinterizado a 1300°C)
SZWNC _o _M_1300	SnO ₂ (Merck) + 0,98% em mol de ZnO + 0,001% em mol de WO ₃ + 0,025% em mol de Nb ₂ O ₅ 0,01% em mol de CoO (Sinterizado a 1300°C)
SZWNC _o _C_1330	SnO ₂ (Cesbra) + 0,98% em mol de ZnO + 0,001% em mol de WO ₃ + 0,025% em mol de Nb ₂ O ₅ 0,01% em mol de CoO (Sinterizado a 1330°C)
SZWNC _o _M_1330	SnO ₂ (Merck) + 0,98% em mol de ZnO + 0,001% em mol de WO ₃ + 0,025% em mol de Nb ₂ O ₅ 0,01% em mol de CoO (Sinterizado a 1330°C)
SZWNC _o _C_1400	SnO ₂ (Cesbra) + 0,98% em mol de ZnO + 0,001% em mol de WO ₃ + 0,025% em mol de Nb ₂ O ₅ 0,01% em mol de CoO (Sinterizado a 1400°C)
SZWNC _o _M_1400	SnO ₂ (Merck) + 0,98% em mol de ZnO + 0,001% em mol de WO ₃ + 0,025% em mol de Nb ₂ O ₅ 0,01% em mol de CoO (Sinterizado a 1400°C)

2.1 - Preparação dos pós cerâmicos

Para preparação dos pós de $(1-x)\text{SnO}_2(x)\text{ZnO}$ utilizou-se SnO_2 (CESBRA) com 99,9% de pureza, $9,2\text{m}^2/\text{g}$ de área superficial e $0,1\mu\text{m}$ de diâmetro médio de partículas e ZnO (OXIROIAL) com 99,9% de pureza, $5\text{m}^2/\text{g}$ de área superficial e $0,21\mu\text{m}$ de diâmetro médio de partículas.

Mediu-se inicialmente as massas de SnO_2 e logo após as de ZnO conforme suas respectivas porcentagens: 0,5%, 0,8%, 0,9%, 1,0%, 1,1%, 1,2% e 2,0% de ZnO (% em mol). Para preparação dos pós de $(1-x-y)\text{SnO}_2(x)\text{ZnO}(y)\text{WO}_3$ utilizou-se o mesmo SnO_2 e ZnO do sistema SZ, e WO_3 (ALFA AESAR) com 99,8% de pureza. Os pós foram preparados com diferentes porcentagens de ZnO e WO_3 . Medirau-se inicialmente as massas de SnO_2 , e logo após as de ZnO e de WO_3 conforme suas respectivas porcentagens: 1,0% em mol de ZnO + 0,01% em mol de WO_3 , 1,0% em mol de ZnO + 0,05% em mol de WO_3 , 2,0% em mol de ZnO + 0,01% em mol de WO_3 , 2,0% em mol de ZnO + 0,05% em mol de WO_3 . Os pós foram misturados e homogeneizados em moinho atritor, em meio de álcool isopropílico, através do atrito entre bolas de zircônia. O jarro onde ocorre este processo possui um sistema térmico que controla a temperatura do material.

Este sistema está ilustrado na Figura 8.

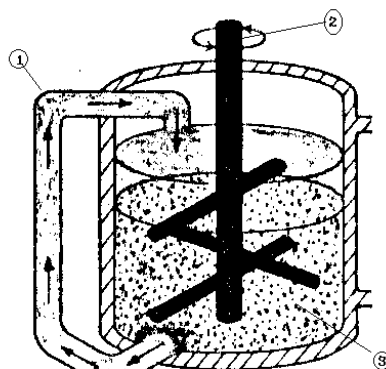


Figura 8: Desenho esquemático do moinho atritor: 1) fluxo de água, 2) haste e 3) o recipiente no qual o material foi colocado.

O sistema foi ligado a 500 RPM e mantido nessas condições por 30 minutos. Após a moagem, separou-se as bolas de zircônia da mistura pastosa com uma peneira. A mistura foi colocada num pirex, previamente aquecido a 150°C, e mantida na capela até secar. Estando seca, a mistura foi raspada do pirex com um *policeman* e peneirada, utilizando peneira # 80 com abertura de 0,180mm. O pó obtido foi guardado em um recipiente seco, fechado e rotulado. A peneira foi lavada em água corrente e em ultra-som, e logo após foi secada em estufa.

Para preparação dos pós cerâmicos do sistema SZW-Dopante utilizou-se os pós comerciais contidos na Tabela 3. Todos os pós utilizados têm pureza acima de 98,5% e tamanho de partículas na ordem de 10^{-7} m.

Tabela 3: Reagentes precursores utilizados e suas respectivas marcas comerciais:

Pós	Marcas
SnO ₂	<i>CESBRA / MERCK</i>
ZnO	<i>OXIROYAL</i>
WO ₃	<i>ALFA AESAR</i>
Nb ₂ O ₅	<i>CBMM</i>
Al ₂ O ₃	<i>A300</i>
Cr ₂ O ₃	<i>VETEC</i>
Mn ₂ O ₃	<i>ALDRICH</i>
CoO	<i>VETEC</i>
CuO	<i>RIEDEL DE HAEN</i>
VCl ₃	<i>ALDRICH</i>

Os pós do sistema SZW-Dopante foram preparados utilizando 1,0% em mol de ZnO, 0,01% em mol de WO₃, 0,025% e 0,050% em mol de cada aditivo acima citado.

Os pós foram misturados e homogeneizados em moinho de bolas por 30 minutos. Este, por sua vez, consiste em um motor que gira uma barra cilíndrica onde é colocado um recipiente, também cilíndrico, contendo os pós a serem homogeneizados juntamente com as bolas de zircônia e o álcool isopropílico.

2.2 - Área de superfície pelo método B.E.T.

Os pós cerâmicos, após serem homogeneizados, sofreram caracterização morfológica de partículas pelo método B.E.T., baseado na determinação de monocamadas de gás adsorvido nas partículas que constituem os pós. A sigla B.E.T. vem das iniciais dos nomes dos criadores do método, Brunauer, Emmett e Teller⁽⁵⁵⁾, que na década de 30 derivaram uma equação para a adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos. A equação tipo B.E.T. baseia-se na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas.

A análise da área superficial foi realizada em equipamento *Asap 2.000*, utilizando o método B.E.T..O tamanho médio de partículas foi estimado a partir da área superficial dos pós, através da seguinte relação matemática:

$$T_p = \frac{6}{\rho_T \cdot A_r} \text{ (}\mu\text{m)} \quad (20)$$

sendo T_p o tamanho médio estimado das partículas (μm), ρ_T a densidade teórica do material (g/cm^3) e A_r a área de superfície das partículas (m^2/g).

2.3 - Análise Térmica (TG/DTA)

Os ensaios de TG/DTA foram realizados em termobalança analítica *Netchsh 409*. O equipamento possui um forno para temperaturas até 1600°C , um porta amostras com dois cadinhos (um para a amostra e outro para a referência) e um receptor/transdutor de sinais, que converte medidas de massa e temperatura em sinais elétricos.

O procedimento de preparação das amostras para a realização do experimento iniciou-se com a lavagem dos cadinhos em que a amostra e a referência seriam colocadas. Os cadinhos foram lavados com ácido clorídrico e fervidos por aproximadamente dez minutos. A seguir, foram lavados com água

destilada em abundância e foram calcinados em Bico de Bunsen. Pesou-se a amostra e a referência, alumina A16 - ALCOX, uma em cada cadinho.

A análise foi realizada até 1500°C e com taxa de aquecimento constante de 5°C/min em atmosfera O₂, para o sistema SZW e até 1550°C e com taxa de aquecimento constante de 10°C/min em atmosfera ASS, para o sistema SZ.

2.4 - Preparação dos compactos

Para a realização de ensaios de dilatométrica, obteve-se compactos de 6mm de diâmetro e 6mm de altura, e para a ensaios de sinterização em forno tubular, preparou-se compactos com 10mm de diâmetro e 3mm de altura. O procedimento de compactação foi realizado em dois estágios. No primeiro, os compactos foram conformados por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica manual (*Schwing Siwa - 15T*) sem adição de ligantes ou outros promotores de compactação. Lubrificou-se o molde com ácido esteárico, que serve para evitar gradientes de pressão ao longo de uma seção do corpo de prova, estes gradientes de pressão provocam faixas de diferentes densidades na direção axial, podendo danificar a amostra cerâmica irremediavelmente. Uma pressão de 15MPa foi suficiente para dar forma e manter as partículas unidas de forma que permitisse o manuseio dos compactos.

O segundo estágio de compactação foi realizado por prensagem isostática, utilizando uma prensa (*Carleissjena*) de alta pressão. Os compactos foram colocados no interior de dedeiras de látex naturais pré-lavadas de onde foi retirado todo o ar através de uma bomba de vácuo. Selou-se a dedeira e posteriormente, foram introduzidos na câmara de prensagem isostática, semi preenchida com fluido não compressível. Aplicou-se uma pressão de 210MPa, de forma que a densidade relativa dos compactos a verde fosse de aproximadamente 60% da densidade teórica.

2.5 - Medidas de densidade a verde

As pastilhas foram retiradas das dedeiras e tiveram suas massas medidas em uma balança analítica, e utilizando-se das medidas geométricas da amostra calculou-se a densidade a verde através da equação (21):

$$\rho = \frac{m_s}{\pi \cdot r^2 \cdot H} \quad (21)$$

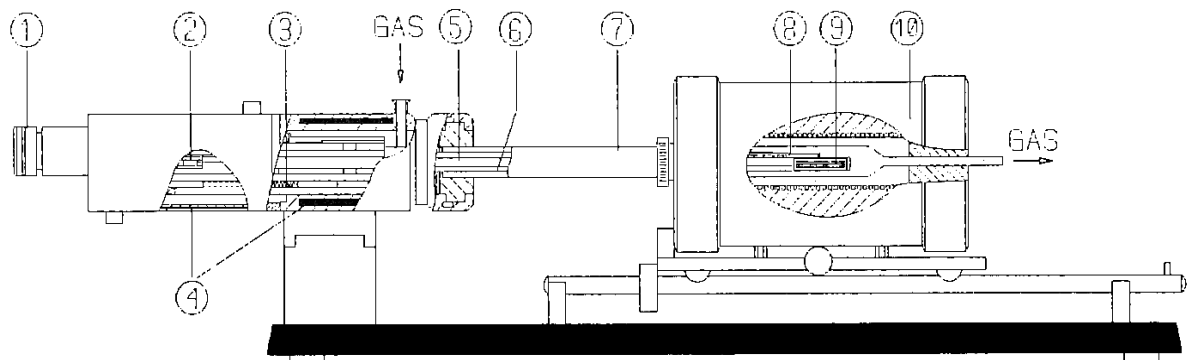
sendo m_s a massa, r o raio do compacto e H a altura.

2.6 - Dilatometria e Sinterização

As amostras dos sistemas SZ, SZW, SZWNC_o e as amostras com menor concentração de dopante do sistema SZW-Dopante foram submetidas a ensaios de sinterização em um dilatômetro horizontal computadorizado *Netch 402E* de até 1550°C de temperatura. O esquema está ilustrado na Figura 9.

A técnica de dilatometria baseia-se na medida das alterações ocorridas em uma das características lineares da amostra durante o tratamento térmico. No atual trabalho adotou-se a altura do compacto como característica linear da amostra.

Os compactos dos sistemas SZ e foram aquecidos até 1550°C, utilizando taxa de aquecimento constante de 10°C/min em atmosfera controlada de Ar Sintético Seco (ASS). Enquanto que os compactos dos sistemas SZW, SZWNC_o e os compactos com menor concentração de dopante do sistema SZW-Dopante foram aquecidos até 1500°C, utilizando taxa de aquecimento constante de 5°C/min em atmosfera controlada de O₂. Os resultados de variação linear foram coletados pelo dilatômetro, a um passo de 5°C, e armazenados em disquetes.

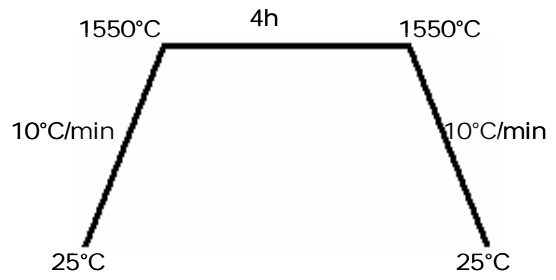


- | | |
|----------------------|---------------------------|
| 1) Micrômetro; | 2) Dispositivo indutivo; |
| 3) Mola de tensão; | 4) Controle termostático; |
| 5) Sonda; | 6) Porta amostras; |
| 7) Tubo de proteção; | 8) Termopar da amostra; |
| 9) Amostra | 10) Forno. |

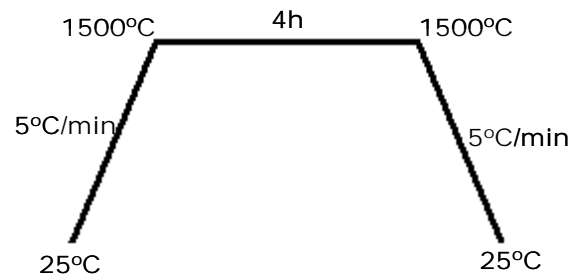
Figura 9: Desenho esquemático do dilatômetro *NETZCH 402E*.

Após atingir a temperatura final de sinterização, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. A temperatura final de sinterização foi definida como a temperatura em que não se observava alteração nas características lineares das amostras devido à sinterização.

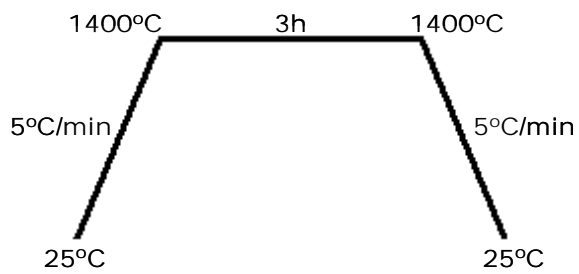
As amostras dos sistemas estudados com 10mm x 3mm de dimensão foram sinterizadas em forno tubular. Os compactos foram colocados em uma *navícula* de alumina forrada com SnO₂ e sinterizados. O sistema SZW foi sinterizado a 1500°C por 4h, enquanto o sistema SZW-Dopante foi sinterizado a 1400°C por 3h. Em ambos utilizou-se taxa de aquecimento e resfriamento constante de 5°C/min em atmosfera controlada de O₂. As amostras do sistema SZWNC_o foram sinterizadas por 3h a 1300°C, 1330°C e 1400°C, utilizando-se taxa de aquecimento e resfriamento constante de 2°C/min em atmosfera de O₂ e a amostra SZWNAC_r foi sinterizada a 1400°C por 3h, utilizando-se taxa de aquecimento e resfriamento constante de 2°C/min em atmosfera de O₂, Figura 10.



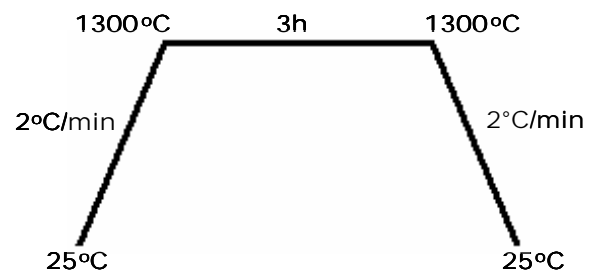
(a)



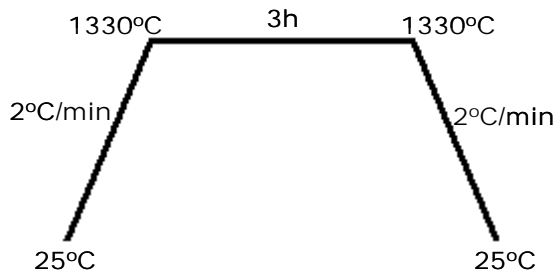
(b)



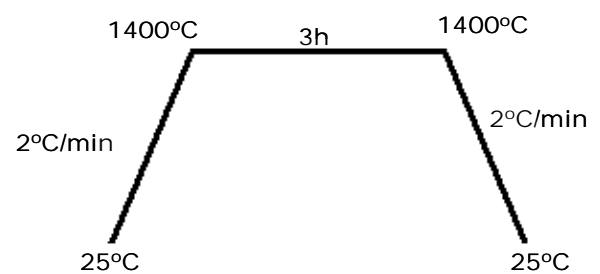
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 10: Demonstração esquemática das rampas de aquecimento/resfriamento: (a) SZ, (b) SZW, (c) SZW-Dopante, (d) SZWNCo, (e) SZWNCo e (f) SZWNCo e SZWNACr.

2.7 - Medidas de variação de massa.

As medidas de variação de massa (Δm), que ocorrem durante a sinterização, são obtidas, em porcentagem, através da subtração da massa do compacto após sofrer sinterização da massa do compacto a verde e dividindo a variação de massa pela massa inicial, multiplicada por 100%:

$$\Delta m(\%) = \frac{(m_{\text{verde}} - m_{\text{sinterizada}})}{m_{\text{verde}}} \times 100\% \quad (22)$$

2.8 - Medidas de densidade das amostras sinterizadas

As densidades dos compactos sinterizados foram obtidas pelo Método de Arquimedes, que consiste nas medidas das massas das amostras: seca, úmida e submersa, seguindo procedimento:

- 1) Deixar a amostra por 12 horas, a 110°C, em estufa e medir sua massa seca (m_s).
- 2) Deixar a amostra submersa em água destilada por 24h, no mínimo. Retirar o excesso de água com uma gaze úmida e medir sua massa úmida (m_u).
- 3) Colocar o porta amostras de Arquimedes na balança com água previamente destilada e fervida, eliminar todas as bolhas de ar retidas no porta amostras, colocar a amostra no porta amostras e medir sua massa imersa (m_i).

A Figura 11 ilustra o dispositivo de Arquimedes.

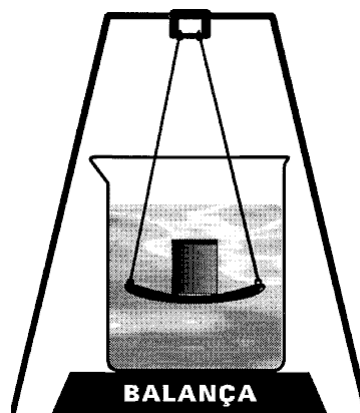


Figura 11: Dispositivo de Arquimedes.

A densidade da amostra (ρ), para amostras densas, será dada por:

$$\rho = \frac{m_s \cdot \rho_{H_2O}}{m_u - m_i} \quad (23)$$

sendo m_s a massa seca, m_u a massa úmida, m_i a massa imersa e ρ_{H_2O} a densidade da água.

2.9 - Preparação das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras sinterizadas foram serradas no equipamento *Low Speed Diamond Wheel Saw - Model 650- SBT*, utilizando-se uma lâmina de diamante de espessura 0,3mm e líquido refrigerante. Uma das partes da amostra foi destinada à fratura e a outra ao polimento.

2.9.1 – Amostras Fraturadas

As amostras foram fraturadas e lavadas com acetona em ultra-som por 10 minutos.

2.9.2 – Amostras Polidas

As amostras destinadas ao polimento foram lixadas em lixas de carvão de silício #250, #600 e #1.500 por 30 minutos cada. Depois foram polidas em uma politriz automática, *Lapping & Polishing Machine*, utilizando um feltro de veludo com pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ de diâmetro e alumina de $0,05\mu\text{m}$ de diâmetro de partícula por, aproximadamente, 4 horas cada. O grau de polimento foi analisado em microscópio óptico até observar-se uma superfície homogênea, sem a presença de riscos ou irregularidades a uma ampliação de 400 vezes. As amostras polidas foram atacadas termicamente em forno tubular, por 30 minutos, numa temperatura de 100°C abaixo da temperatura em que foram sinterizadas.

2.10 - Caracterização por MEV

O microscópio eletrônico de varredura possui um canhão de elétrons que, por emissões termiônicas, produz uma fonte de elétrons que são acelerados por essa mesma coluna até atingir uma energia entre 01 e 40 keV. O feixe de elétrons produzido inicialmente pelo canhão de elétrons passa por lentes eletrônicas para reduzir seu diâmetro, inicialmente largo, aumentando a resolução da imagem. O feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra e estes elétrons são coletados, amplificados e plotados como uma imagem, em duas dimensões da superfície da amostra.

Existem vários tipos de sinais que são detectados pelos coletores do MEV: elétrons retro-espalhados, elétrons secundários, elétrons Auger, raios X e fótons com diferentes energias. Os sinais de maior interesse, para o MEV, são os elétrons retro-espalhados e os elétrons secundários. Isso porque, esses sinais variam de intensidade de acordo com a topografia da amostra.

As microestruturas das cerâmicas foram analisadas por elétrons retro-espalhados do microscópio eletrônico de varredura *Topcom SM300*. O tamanho médio de grão (G) estimado, se medido diretamente nas micrografias através do método de interceptos é dado por:

$$G = \frac{2kp.C}{M(N_L^P + 2N_c^B)} \quad (24)$$

sendo kp um fator de forma, usualmente 1,56, C o comprimento de linha de teste, M a ampliação adotada, N_L o número de interceptos com a linha de teste e os índices P e B , respectivamente, os interceptos com as superfícies dos poros e os contornos de grãos.

2.11 - Caracterização Elétrica

Para o ensaio de caracterização elétrica aplicou-se uma tensão nos corpos de provas, metalizados com tinta de prata. Obtendo-se a corrente que atravessou a amostra. Para esta análise utilizou-se um aparelho *Keithley 237* acoplado a um microcomputador. Inicialmente aplicaram-se baixas tensões, utilizando longos

intervalos de tempo com o intuito de verificar a característica resistiva/condutora do material em estudo. As amostras resistivas sofreram novas análises com tensões cada vez maiores, até atingir a tensão de ruptura.

Os valores da tensão (V) foram divididos pela espessura (h) do corpo de prova, obtendo-se os valores de campo elétrico aplicado E ($E=V/h$), com unidades de volts/cm. A corrente (I) foi convertida para miliamper. Dividiu-se o valor da corrente pela área da seção transversal (A_r) da pastilha e assim obteve-se a densidade de corrente J ($J=1000I/A$) em miliamper/cm².

Os valores de J e E foram plotados, gerando gráficos dos quais obteve-se o coeficiente de não linearidade (α) pela equação:

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (25)$$

Utilizou-se o intervalo de 1mA/cm² a 10mA/cm² da densidade de corrente, ou seja, $J_1=1$ e $J_2=10$:

$$\alpha = \frac{1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (26)$$

Determinou-se como tensão de ruptura (E_r), o valor de tensão aplicada referente à 1mA/cm² de densidade de corrente. E corrente de fuga (I_f), o valor de densidade de corrente referente a 70% da tensão de ruptura. A tensão por grão (E_G) é obtida através da equação abaixo:

$$E_G = E_r \cdot G \cdot 1 \times 10^{-4} \text{ (V/grão)} \quad (27)$$

sendo E_r a tensão de ruptura em V/cm, e G o tamanho médio de grãos obtidos em μm .

A resistividade das amostras foram medidas na região linear de 0mA a 1mA de corrente, nos gráficos de caracterização elétrica. Determinou-se a regressão linear na região ôhmica do gráfico de caracterização elétrica obtendo-se o valor do coeficiente angular da reta, que é equivalente à resistividade da amostra.

2.12 - Preparação e caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Para realização de MET, os compactos foram previamente aderidos ao porta amostras do equipamento *Low Speed Diamond Wheel Saw - Model 650 – SBT* e serrados em discos de 0,3mm de espessura, utilizando-se uma lâmina de diamante de espessura 0,3mm e líquido refrigerante. Logo após, foram aderidas com cera a quente no porta amostras do aparelho *Soni Cut 380*. Retirou-se o excesso de cera com acetona e cobriu-se as amostras com carbetto de silício e gotas de água para serem cortadas gerando discos de 3mm de diâmetro, que foram polidos manualmente em lixas de carbetto de silício #1000 e #1200 até a espessura de 30µm, aproximadamente. Então, as amostras foram levadas para o afinador iônico *Rapid Etching System*, utilizando-se uma tensão de 3,5KV e uma corrente de 1,5mA, durante 4 horas aproximadamente, para transpassá-las. As amostras foram colocadas no porta amostras do microscópio eletrônico de transmissão *Digital Spectrometer – Pinceton Gamma Tech*, no qual realizou-se as análises de MET. A amostra foi analisada de forma que obteve-se as imagens e os espectros de EDS dos grãos, dos contornos, dos pontos tríplexes, dos precipitados e ainda, difração de elétrons tanto nos grãos, quanto nos precipitados. As difrações foram analisadas medindo-se as distâncias entre os pontos, nas três diferentes direções: horizontal, vertical e diagonal; esses raios foram convertidos em metros e aplicados na fórmula:

$$d_{hkl} = \frac{L \cdot \lambda}{r} \quad (28)$$

sendo d_{hkl} o parâmetro a ser comparado com a literatura, que indicará o material que está sendo estudado, $L \cdot \lambda$ uma constante (m^2) e r o raio medido nas difrações (m).

2.13 – Difratoogramas de Raios X

Os feixes de Raios X são gerados dentro de um tubo selado sob vácuo da seguinte forma: uma corrente é aplicada em um filamento dentro do tubo, produzindo elétrons. Uma alta tensão é aplicada dentro desse tubo, acelerando esses elétrons que, por sua vez, incidem sobre um alvo feito de cobre, produzindo os Raios X. Estes são colimados e dirigidos para a amostra, que interage com os planos de átomos. Uma parte do feixe é transmitida, outra é absorvida pela amostra, outra é refratada e espalhada, e outra é difratada. Os Raios X são difratados de forma diferente para cada tipo de material cristalino, pois dependem de como os átomos estão arranjados na estrutura cristalina. Os Raios X difratados pela amostra são detectados por um detector, e o sinal gerado é processado por um microprocessador, que converte o sinal em uma taxa de contagem.

Quando o feixe de Raios X incide na amostra e é difratado, pode-se medir as distâncias entre os planos dos átomos que constituem a amostra, aplicando a Lei de Bragg:

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta \quad (29)$$

em que n é a ordem do feixe difratado, λ o comprimento de onda do feixe de Raios X incidente, d a distância entre planos adjacentes dos átomos e θ o ângulo de incidência do feixe de Raios X.

Para a obtenção dos difratogramas de Raios X, primeiramente moldou-se compactos de 25mm de diâmetro por 1,5mm de altura e após sinterizou-os em forno tubular. As amostras do sistema SZ foram sinterizadas a 1550°C por 4h e com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min em atmosfera de ASS. E as amostras do sistema SZW foram sinterizadas a 1500°C por 4h e com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min em atmosfera de O₂. Os compactos sinterizados foram analisados por difração de Raios X em um difratômetro *Rigaku RINT 2000*. A radiação utilizada nos Raios X foi a linha Cu K α ($\lambda=1,54\text{\AA}$) Cu / 50kV / 150 mA, com tempo fixo de 0,3 segundos e abertura da fenda de 23 a 140 graus.

Obtidos os difratogramas do sistema SZ, estes foram analisados para determinar-se a influência da concentração do dopante na estrutura, enquanto os

difratogramas do sistema SZW foram refinados pelo método de Rietveld, e analisados para determinar a posição dos dopantes na estrutura cristalina do SnO₂.

2.14 - Refinamento dos difratogramas de Raios X pelo método de Rietveld

O método de Rietveld baseia-se em uma função "G" para ajustar a forma do pico do difratograma. O perfil de um pico do difratograma tem a forma de uma função de Voigt, que consiste na convolução das funções de Gauss e Lorentz. A intensidade do pico é distribuída sob essa função de perfil, que deve ser normalizada, ou seja, a integral entre $-\infty$ e $+\infty$ deve ser igual a 1 para que a intensidade integrada dos picos não seja alterada por fatores não intrínsecos às características do material. A função de perfil, ao ser multiplicada pela intensidade integrada das reflexões de Bragg, fornece o perfil de todo o padrão do difratograma. E é através da variação dos parâmetros (da estrutura cristalina e da função de perfil), que a forma do padrão calculado é ajustado ao padrão observado. Como existe uma largura total a meia altura para a parte da função de Gauss e outra para a parte de Lorentz, é possível relacionar o alargamento dos picos com as características físicas das amostras, ou de cada fase refinada.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para fins de facilitar o entendimento do trabalho, os resultados e discussões formam divididos por sistema estudado e subdividido por análises realizadas.

3.1 – Sistema SZ

A pesquisa de cerâmicas a base de SnO_2 iniciou-se com o estudo do limite de solução sólida do ZnO na matriz de SnO_2 e, se este poderia ser utilizado como agente densificante para o SnO_2 , verificou-se que o limite de solução sólida estava em torno de 1% em mol de ZnO ⁽³²⁾, utilizando atmosfera de Ar Sintético Seco (ASS)⁽⁵⁰⁾. Partindo destas observações, iniciou-se este trabalho, utilizando atmosfera de ASS e concentrações de 0,5 a 2,0% em mol de ZnO .

3.1.1 – Área de superfície pelo método B.E.T.

A Tabela 4 apresenta os resultados de área de superfície e os de tamanho estimado das partículas dos pós utilizados: SnO_2 e ZnO sem dopantes e SnO_2 dopado com ZnO em diferentes concentrações.

Tabela 4: Área de superfície (A_r) dos pós de SnO_2 , ZnO e SnO_2 dopado com ZnO em diferentes concentrações e tamanho estimado das partículas (T_p).

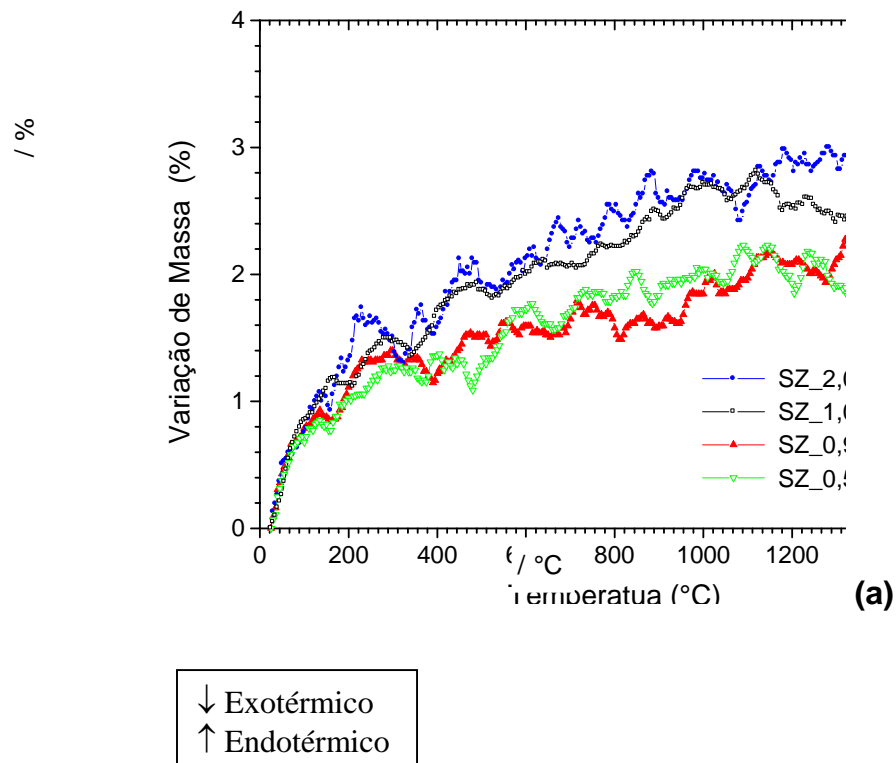
Material	A_r (m^2/g)	T_p (μm)
SnO_2	10,2	0,08
ZnO	4,9	0,22
SZ_0,5	8,1	0,11
SZ_1,0	8,8	0,10
SZ_2,0	10,1	0,09

Através da Tabela 4 pode se observar uma variação da área de superfície e do tamanho de partícula do SnO_2 sem dopantes e dopado com ZnO em diferentes concentrações. Essas variações podem ocorrer devido a vários fatores, mas principalmente pela limitação da análise, isso porque a análise de área de superfície do pó é medida pela quantidade de N_2 adsorvida sobre a superfície do pó, partindo

do princípio que toda partícula é esférica e não há formações de aglomerados. Entretanto nem todas as partículas são esféricas e há formação de aglomerados, essas limitações resultam nas diferenças de área de superfície.

3.1.2 – Análise Térmica

A Figura 12 ilustra os resultados obtidos por TG/DTA, para pós cerâmicos com diferentes concentrações de ZnO.



Y

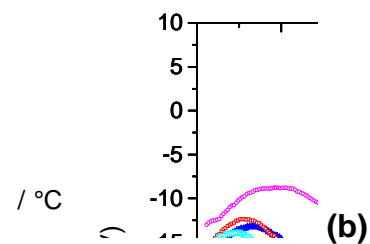


Figura 12: Resultados obtidos através de análise térmica: **(a)** ilustra os resultados de análise termogravimétrica (TG) e **(b)** os resultados de análise térmica diferencial (DTA).

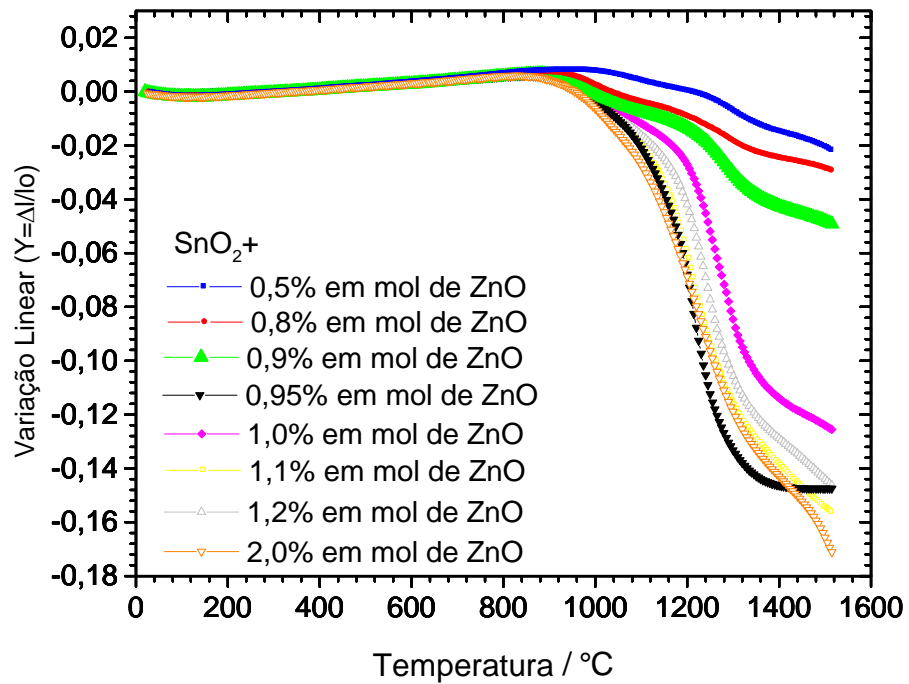
Apesar das oscilações presentes nas curvas de TG/DTA, optou-se por não fazer correções de linha base, para não alterar os resultados. Observa-se que houve um aumento de massa durante o aquecimento das amostras até a temperatura de aproximadamente 1300°C, que acredita-se ser devido à adsorção de oxigênio. A partir de 1300°C, houve pequena perda de massa que acredita-se ser devido à evaporação do SnO₂, equação (2). Sabe-se que o SnO₂ sem dopantes evapora a 1200°C, porém quando dopado com ZnO, este forma vacâncias de oxigênio, equação (3), que dificultam a saída do oxigênio da rede cristalina do SnO₂, atrasando a evaporação do SnO₂, conforme verificado na Figura 12-a.

As curvas DTA apresentaram um pico exotérmico em aproximadamente 1120°C para composições com concentrações superiores a 0,95% em mol de ZnO, que foi atribuída à formação de uma nova fase, SnZnO₃, devido a concentração de ZnO ultrapassar o limite de solução sólida na matriz de SnO₂, a formação desta fase foi verificada por difratometria de Raios X ⁽³²⁾.

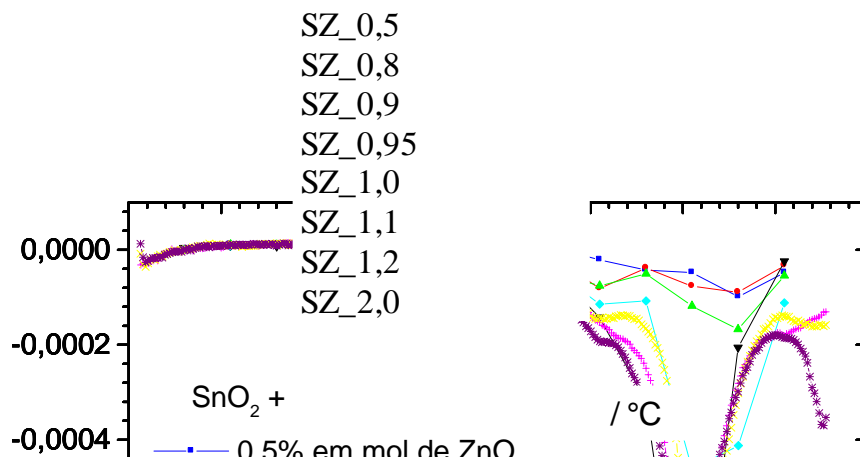
3.1.3 – Dilatometria

A Figura 13 apresenta os resultados obtidos por dilatometria, utilizando atmosfera de ASS a 1550°C e com taxa de aquecimento de 10°C/min para as diferentes concentrações de ZnO.

Através da Figura 13-a é possível observar que as amostras com menor concentração de dopante sofreram menores retrações lineares, isto porque as concentrações de ZnO são pequenas, abaixo de 0,95% em mol. Assim, as vacâncias de oxigênio formadas são insuficientes para promover transporte de massa adequado para a densificação, gerando pequena retração da amostra. É possível observar, através da Figura 13-b, que as amostras com baixas concentrações de ZnO não atingem o estágio final de sinterização, portanto não finalizam o processo de densificação e crescimento de grão.



(a)



(b)

Figura 13: Resultados obtidos por dilatometria para o sistema $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$, utilizando diferentes concentrações de ZnO a 1550 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera ASS e com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. **(a)** Variação Linear e **(b)** Taxa de Variação Linear.

3.1.4 – Densidade e Tamanho Médio de Grãos

A Tabela 5 indica os parâmetros comportamentais de densificação observadas na Figura 13, tais como as temperaturas de início de densificação, temperaturas de máxima taxa de variação linear e, ainda, se as amostras atingiram o estágio final de sinterização. Apresenta também, os resultados de densidade, obtidos pelo método de Arquimedes, e os valores de tamanho médio de grãos estimado, obtidos pelo método dos interceptos, para as amostras sinterizadas em dilatômetro a 1550°C e com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ASS.

Tabela 5: Sistema SZ: densidade (ρ), temperatura de início de densificação (T_i), temperatura de máxima taxa de variação linear (T_m), estágio final de sinterização (**E.F.**) e tamanho médio estimado dos grãos (**G**).

Amostra	ρ (%)	G (μm)	T_i (°C)	T_m (°C)	E. F.
SZ_0,5	62,5	2,2	858,8	1320,4	N
SZ_0,8	63,9	2,1	833,9	1320,0	N
SZ_0,9	65,8	5,8	855,8	1320,0	N
SZ_0,95	97,9	22,3	818,5	1219,9	S
SZ_1,0	95,4	11,1	848,2	1220,4	S
SZ_1,1	95,2	11,0	789,9	1215,3	S
SZ_1,2	94,4	10,7	822,6	1245,0	S
SZ_2,0	96,4	12,0	802,6	1225,2	S

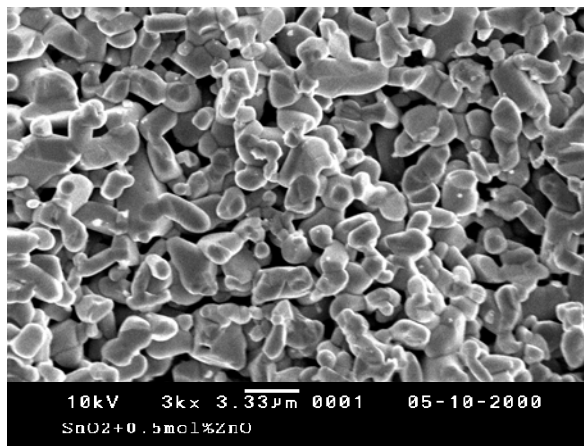
Através da Tabela 5 observa-se que quanto maior a concentração de ZnO, maiores são os valores de densidade e tamanho médio de grãos, isto porque o ZnO atua como agente densificante no SnO₂, promovendo a geração de vacâncias de oxigênio, responsáveis pela densificação e crescimento de grãos durante a sinterização, equação 3. Em torno de 0,95% em mol de ZnO, há um aumento considerável nestes parâmetros, isto porque o limite de solução sólida do ZnO em SnO₂ está em torno de 0,95% em mol. Abaixo dessa concentração, a quantidade de dopante é insuficiente para uma densificação e crescimento de grãos satisfatório para a obtenção de varistores cerâmicos, densidade acima de 95% e tamanho de

grão em torno de $10\mu\text{m}$. E acima desta concentração, 0,95% em mol de ZnO, há a formação de precipitados de SnZnO_3 ⁽³²⁾, que formam uma barreira física, dificultando o crescimento de grão e a densificação do sistema.

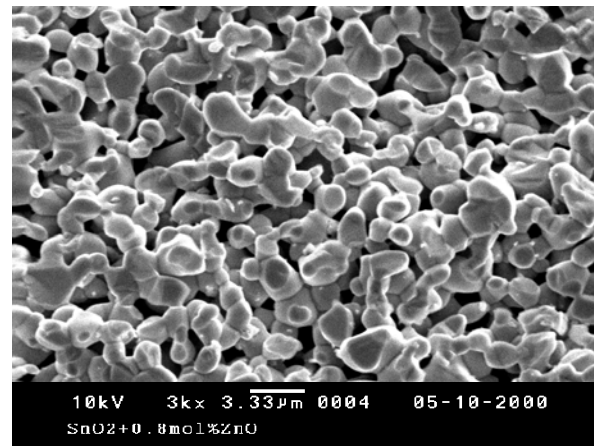
As temperaturas de início de densificação tiveram oscilações em seus valores conforme a variação da concentração do dopante, ao aumentar a concentração de ZnO diminui-se a temperatura de inicio de densificação. Observa-se que a temperatura de máxima taxa de variação linear sofreu um decréscimo em seus valores com aumento da concentração de ZnO, o que indica que ao aumentar a concentração de ZnO, a densificação se dá de forma mais efetiva e a temperaturas mais baixas. O estágio final de sinterização foi atingido pelas amostras com maior concentração de dopante, ou seja, acima de 0,95% em mol.

3.1.5 – MEV

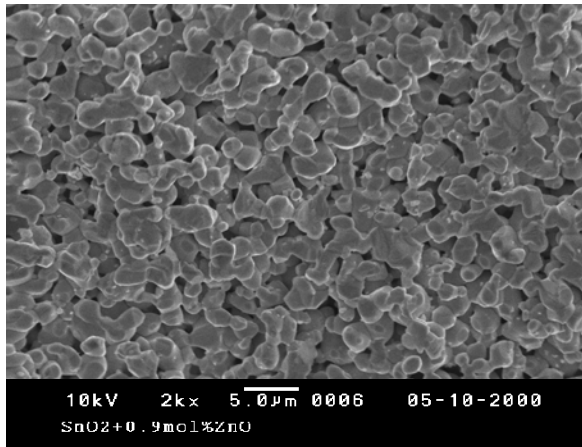
A Figura 14 ilustra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando amostras fraturadas com ampliações que variam de 1000 a 3000 vezes.



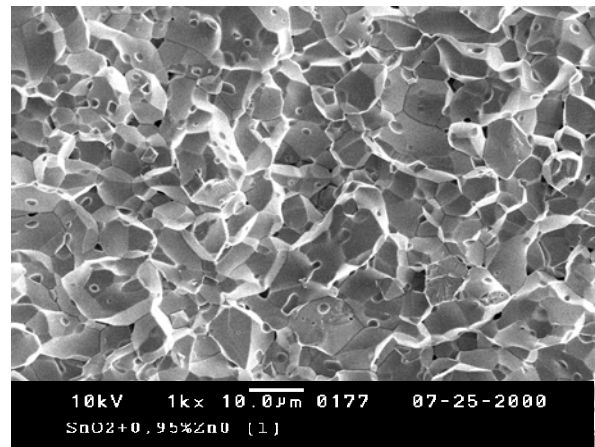
(a)



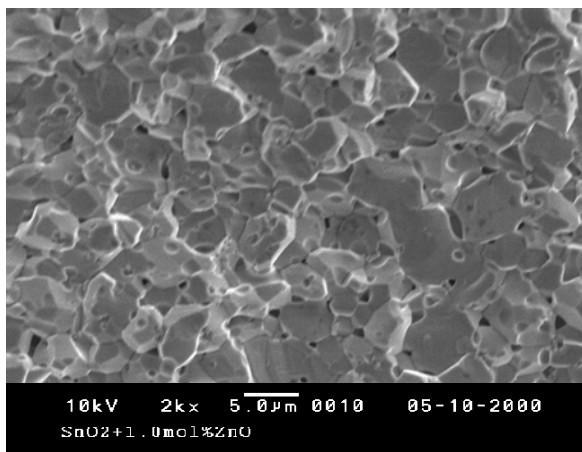
(b)



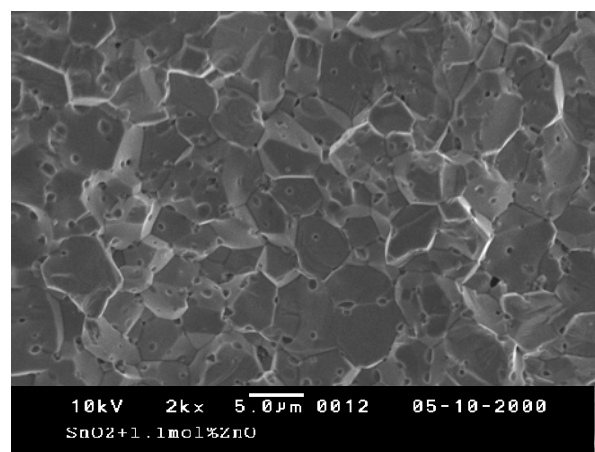
(c)



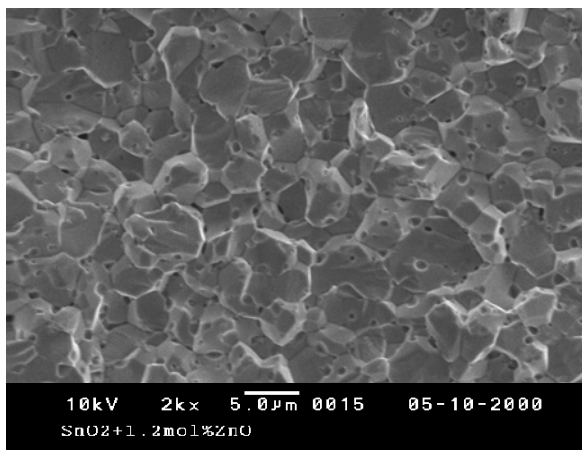
(d)



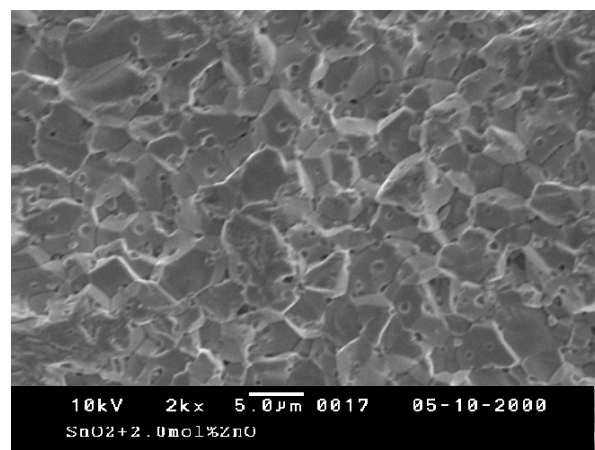
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 14: Micrografias obtidas por MEV para amostras fraturadas: (a) SZ_0,5 e 3kx, (b) SZ_0,8 e 3kx, (c) SZ_0,9 e 2kx, (d) SZ_0,95 e 1kx, (e) SZ_1,0 e 2kx, (f) SZ_1,1 e 2kx, (g) SZ_1,2 e 2kx e (h) SZ_2,0e 2kx.

Através da Figura 14 observa-se que as amostras sinterizadas abaixo da concentração de 0,95% em mol de ZnO, ficaram porosas e com grãos pequenos, enquanto as que acima 0,95% em mol, estavam densas, com grandes grãos, além da formação de precipitados, provavelmente SnZnO₃. Observou-se também a existência de poros residuais inter e intra granulares. Parte do ZnO que excede o limite de solução sólida nas amostras, precipita na forma de SnZnO₃. Os poros residuais existentes nas amostras com concentração acima de 0,95% em mol de ZnO, podem ser minimizados e até eliminados, diminuindo a taxa de aquecimento/resfriamento, pois assim haverá tempo suficiente para que os poros sejam eliminados.

A amostra com 0,95% em mol de ZnO foi estudada após as demais composições, isto porque, através das análises de microscopia eletrônica de varredura, observou-se que as amostras sinterizadas até a concentração de 0,9% em mol de ZnO apresentaram poros. E que acima 1,0% em mol de ZnO apresentaram menor porosidade e formação de precipitados. Portanto verificou-se que estaria ocorrendo uma alteração físico-química entre 0,9% e 1,0% em mol de ZnO. Esta alteração foi atribuída ao limite de solução sólida do ZnO em SnO₂, dessa forma, realizou-se um novo ensaio com 0,95% em mol de ZnO, indicando que o limite de solução sólida do sistema estaria entre 0,95% e 1,0% em mol de ZnO.

Na Figura 15 são ilustradas as micrografias obtidas por MEV, para amostras polidas com ampliação de 2000 vezes.

Através da Figura 15 observa-se tamanhos de grãos não uniformes, vários poros inter granulares e alguns poros intra granulares. Nota-se que a Figura 15-c apresenta menor quantidade de poros que a Figura 15-b. Na Figura 15-a observa-se tamanhos de grãos elevados, mais uniformes e poucos poros. Os melhores resultados: baixa porosidade, tamanhos de grãos maiores e mais uniformes foram observados na Figura 15-a, devido ao fato do limite de solução sólida estar entre 0,95% e 1,0% em mol de ZnO, portanto a concentração de 0,95% em mol de ZnO é suficiente para densificar o sistema e permitir o crescimento de grãos sem exceder o limite de solução sólida, que formaria precipitados dificultando o processo de densificação e crescimento de grãos.

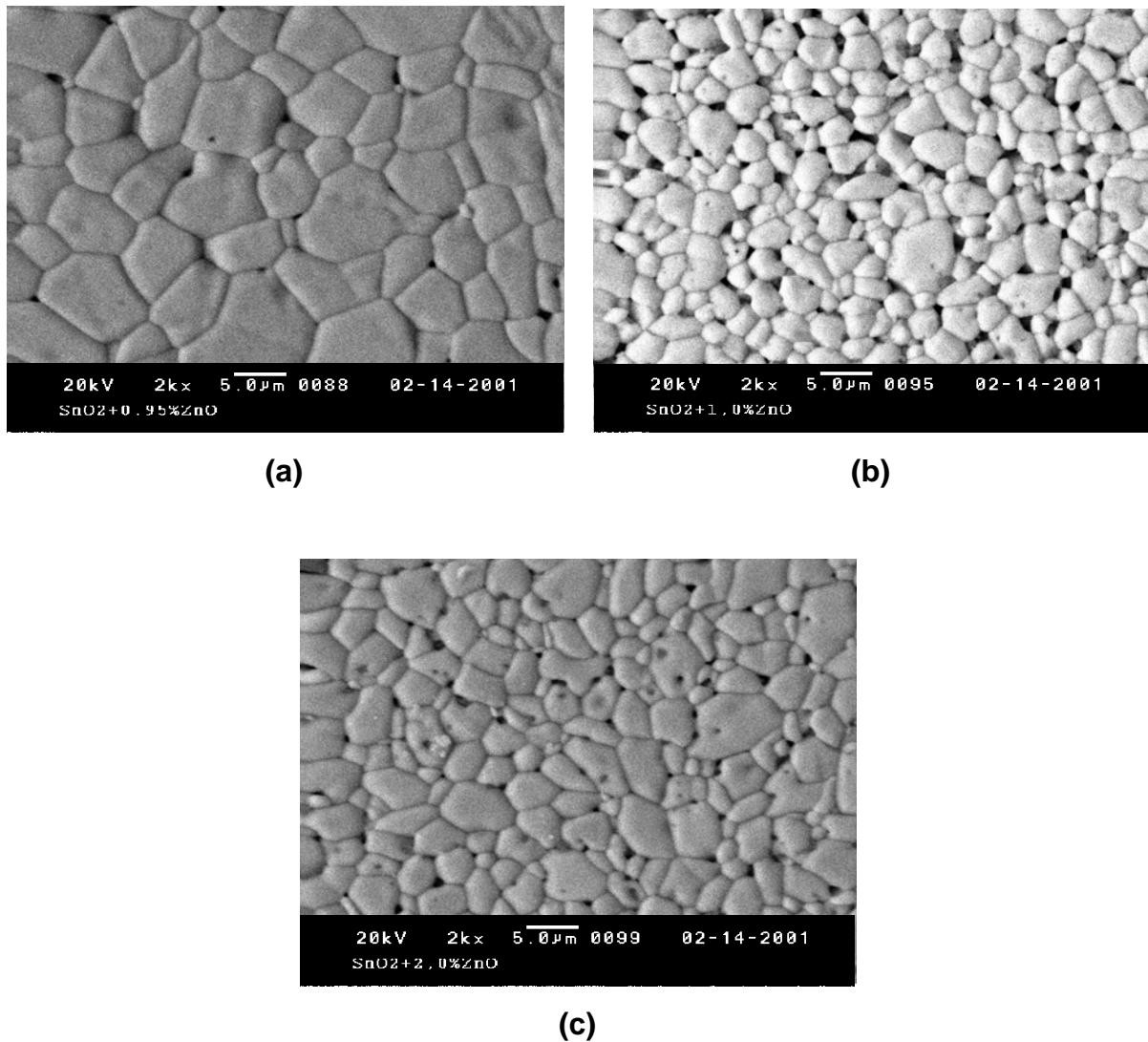


Figura 15: Micrografias obtidas por MEV com ampliação de 2000 vezes para as seguintes amostras polidas **(a)** SZ_0,95; **(b)** SZ_1,0; **(c)**. SZ_2,0.

3.1.6 – MET e Difração de Elétons

A Figura 16 apresenta as micrografias eletrônicas de transmissão, das amostras com concentrações de 0,95%, 1,2% e 2,0% em mol de ZnO em diferentes regiões das amostras, tais como: grãos, contornos, precipitados e pontos tríplices com ampliação, que varia de 4.200 vezes à 800.000 vezes.

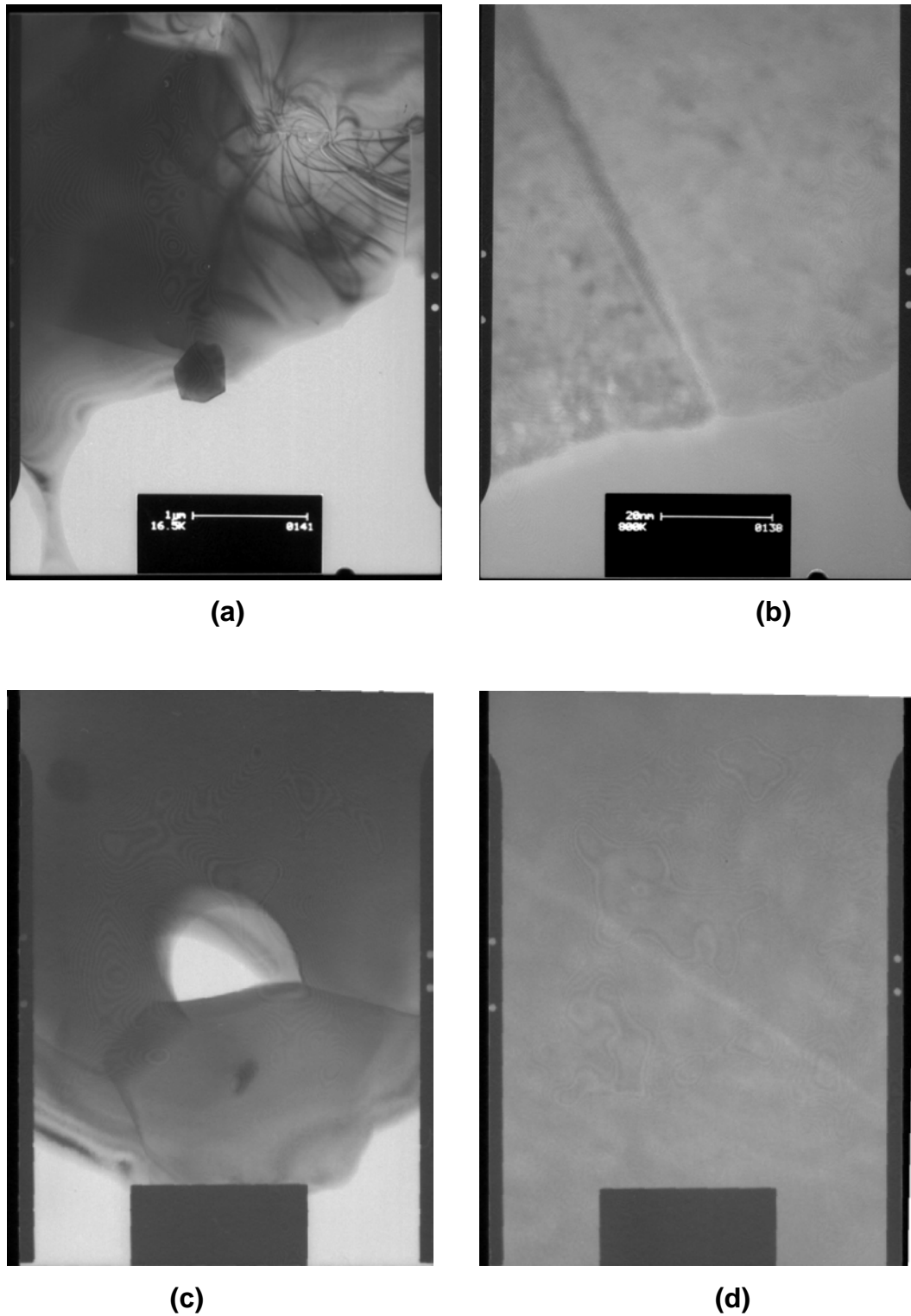


Figura 16: Micrografias obtidas por MET: amostra, região da amostra e ampliação (a) SZ_1,2, região de trabalho e precipitado, 16.500 vezes; (b) SZ_1,2, contorno de grão entre o precipitado e a fase majoritária, 800.000 vezes; (c) e (d) SZ_0,95, contornos de grãos, 22.000 e 800.000 vezes, respectivamente.

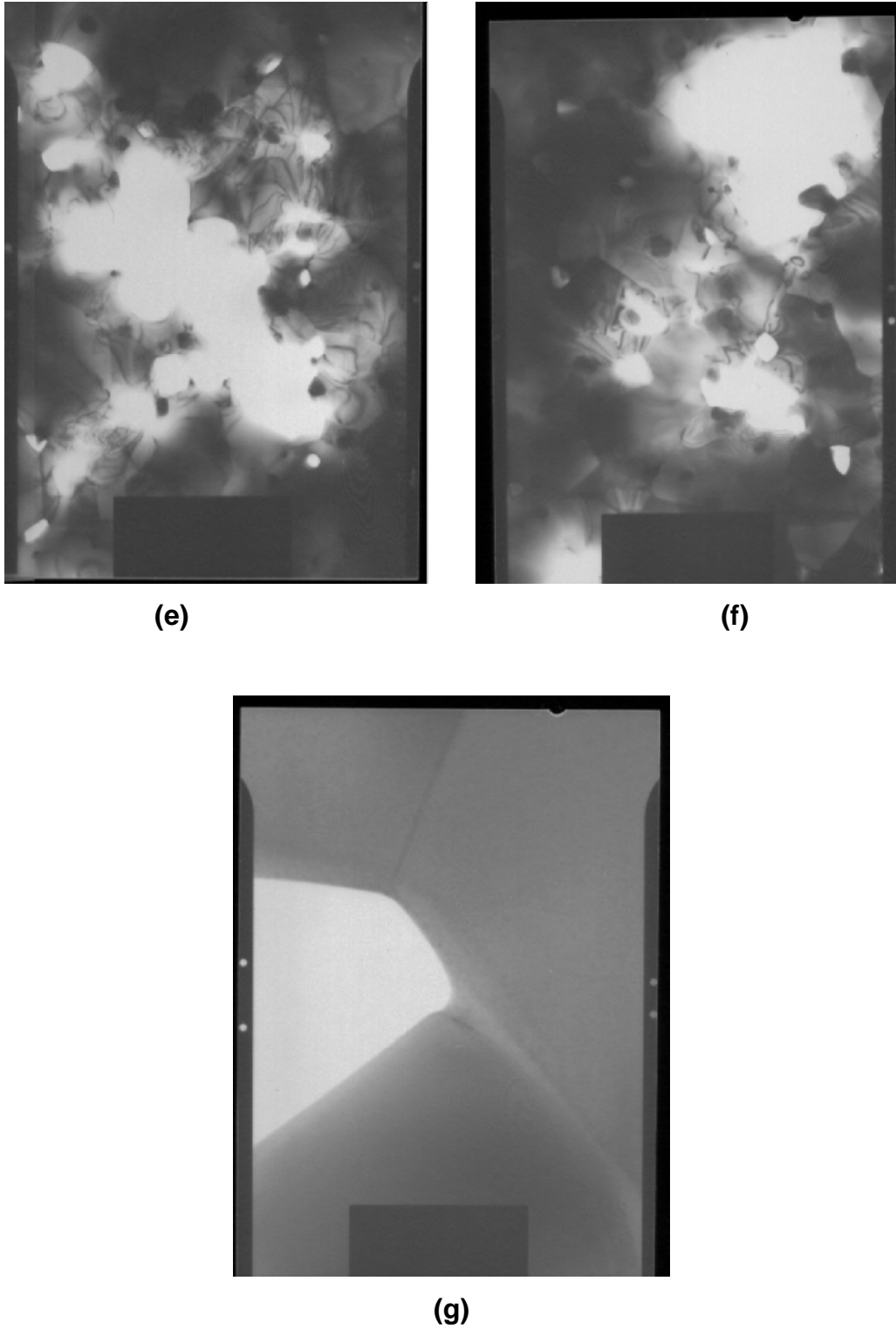


Figura 16 (Continuação): Micrografias obtidas por MET: amostra, região da amostra e ampliação (e) e (f) SZ_{2,0}, visão geral, 4.200 vezes; (g) SZ_{2,0}, contornos de grão, 17.000 vezes.

Verificou-se que nas micrografias da amostra com 0,95% em mol de ZnO, Figura 16-c e 16-d, não apresentou precipitados. As três amostras, 0,95%, 1,2% e 2,0% em mol de ZnO, apresentaram-se cristalinas e densas. Observou-se que para as concentrações de 1,2% e 2,0%, Figuras 16-a, 16-b, 16-e e 16-f, além do aparecimento de segregados nos contornos de grãos, houve a formação de uma nova fase cerâmica, isto é, precipitados com tamanho de grão reduzido em relação à fase majoritária. A ampliação do precipitado da Figura 16-a pode ser observada na Figura 16-b, que ilustra o contorno entre o precipitado e o grão, para a amostra com 1,2% em mol de ZnO. As Figuras 16-c e 16-d apresentam as imagens, para a amostra com 0,95% em mol de ZnO, nas quais não houve a formação de precipitados. Estas micrografias ilustram a espessura do contorno de grão, que está em torno de 65nm. Verificou-se, por difração de elétrons, que a amostra possui a estrutura da cassiterita.

As Figuras 16-e e 16-f apresentam uma visão global da região de trabalho, da amostra com 2,0% em mol de ZnO, na qual verificou-se a presença de precipitados de SnZnO_3 , regiões mais escuras. Estes precipitados possuem maior resistência ao polimento iônico por argônio. A Figura 16-g é uma ampliação da Figura 16-f, em que observa-se nitidamente os contornos de grão, com espessura estimada de 95nm. A espessura do contorno de grão, para 2,0% em mol de ZnO, foi maior que para 0,95% em mol, pois o excesso de ZnO está segregando no contorno.

A Figura 17 apresenta as difrações de elétrons, obtidas durante a análise de MET, para a amostra SZ_95.

As difrações de elétrons da amostra SZ_95% obtidos, por MET, em ambas as fases cerâmicas: fase majoritária (grão) e fase secundária (precipitado) são observados, respectivamente, nas Figuras 17-a e 17-b, em que verificou-se que o grão tem estrutura cristalina, semelhante a da cassiterita, o que indica que o grão é constituído basicamente por SnO_2 , e que o ZnO está em solução sólida. A estrutura do precipitado tem características peculiares, diferente das estruturas cristalinas do SnO_2 e do ZnO. Portanto, acredita-se que a difração observada seja da nova fase formada, SnZnO_3 , conforme verificado por Perazolli et al⁽³²⁾.

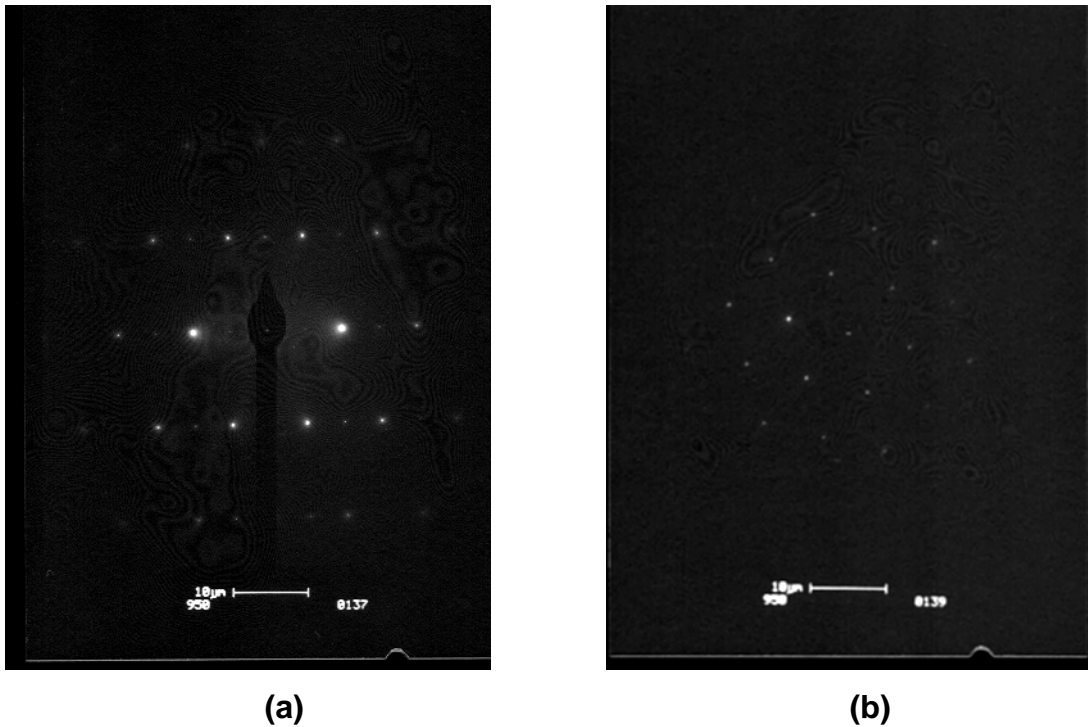


Figura 17: Difração de elétrons, obtidos por MET, para a amostra SZ_95%: **(a)** grão e **(b)** precipitado.

As difração de elétrons da amostra SZ_0,95% obtidos, por MET, em ambas as fases cerâmicas: fase majoritária (grão) e fase secundária (precipitado) são observados, respectivamente, nas Figuras 17-a e 17-b, em que verificou-se que o grão tem estrutura cristalina, semelhante a da cassiterita, o que indica que o grão é constituído basicamente por SnO_2 , e que o ZnO está em solução sólida. A estrutura do precipitado tem características peculiares, diferente das estruturas cristalinas do SnO_2 e do ZnO . Portanto, acredita-se que a difração observada seja da nova fase formada, SnZnO_3 , conforme verificado por Perazolli et al⁽³²⁾.

3.2 – Sistema SZW

Após o estudo do sistema SZ, ao mesmo acrescentou-se WO_3 , gerando um novo sistema, SZW, em que estudou-se os mesmos parâmetros estudados no sistema inicial acrescidos das análises de caracterização elétrica.

3.2.1 – Área de superfície pelo método B.E.T.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de área de superfície dos pós e seus tamanhos de partículas, obtidos pelo método de B.E.T.

Tabela 6: Área de superfície das partículas do sistema SZW (A_r) e tamanho das partículas (T_p).

Amostras	A_r (m ² /g)	T_p (μ m)
SZ1W1	5,7	0,15
SZ1W5	5,7	0,15
SZ2W1	5,4	0,16
SZ2W5	5,6	0,15

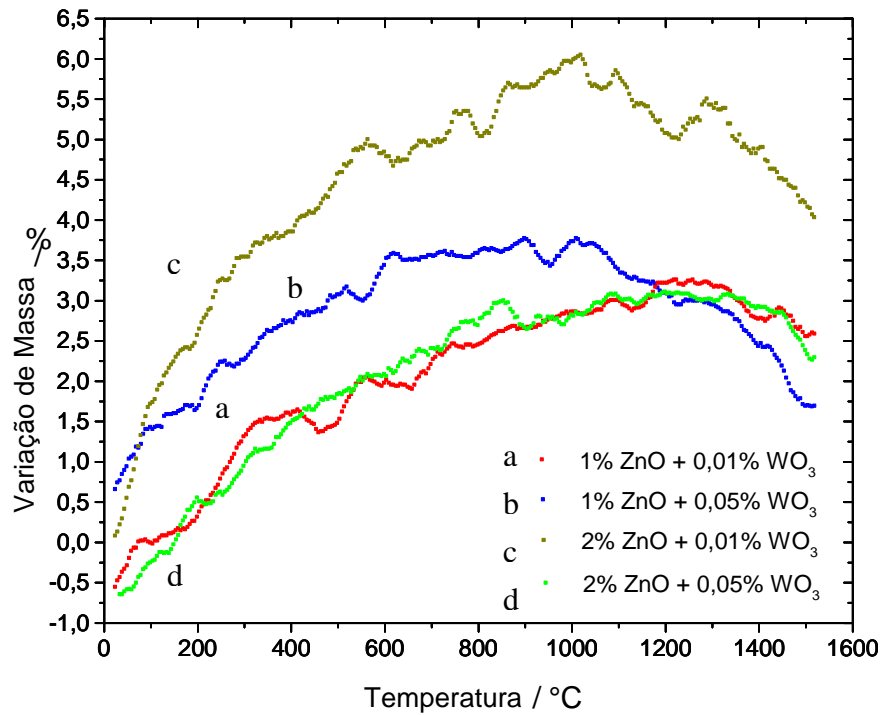
Os valores de área superficial e tamanho de partículas mantiveram-se constantes, mesmo com a variação das concentrações dos dopantes, o que indica que estas quantidades de dopantes não interferem no tamanho médio de partículas da matriz. Este resultado garante que os pós de todas as composições possuam a mesma granulometria.

3.2.2 – Análise Térmica

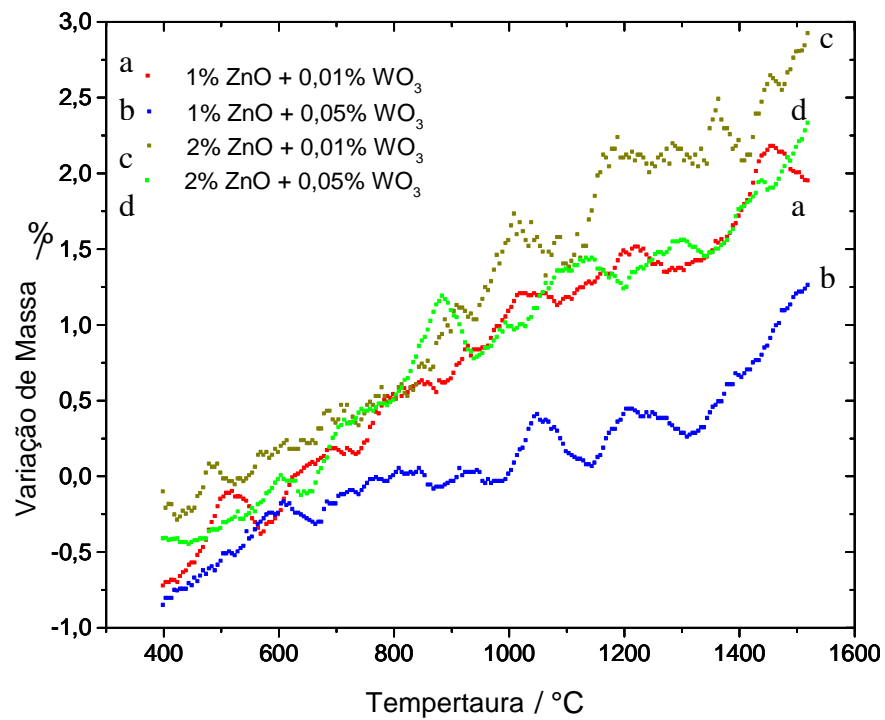
As Figuras 18 e 19 apresentam as análises: termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA), para os pós do sistema SZW.

Apesar da não correção de linha base, tanto nas curvas de análise termogravimétricas, quanto nas curvas de análise térmica diferencial, pode-se notar que, durante o aquecimento dos pós utilizados na preparação das amostras, houve um aumento de massa durante o aquecimento dos pós devido a provável adsorção de oxigênio. Houve pequena perda de massa, após a temperatura de 1300°C, que acredita-se ser devido a evaporação de SnO₂, Figura 18-a. A análise de DTA, realizada durante o aquecimento dos pós, Figura 19-a, apresenta um pico exotérmico em aproximadamente 1150°C, que acredita-se ser devido à formação de precipitados, conforme discutido anteriormente.

Durante o resfriamento dos materiais, Figura 18-b, nota-se que houve uma constante perda de massa, que acredita-se ser devido a desorção de oxigênio.

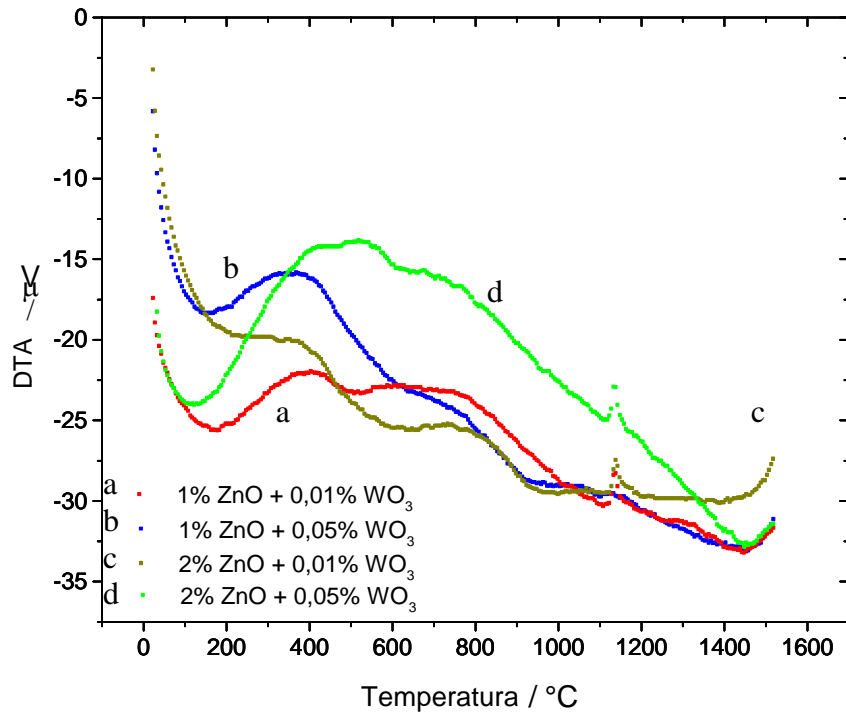


(a)

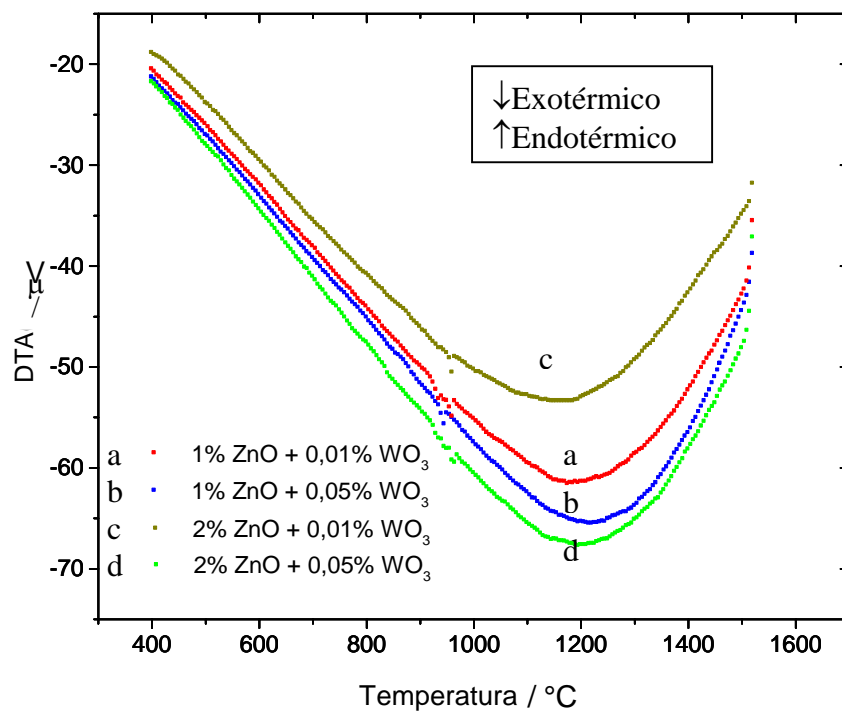


(b)

Figura 18: Resultados obtidos por análise termogravimétrica (TG) para as composições estudadas: **(a)** taxa de aquecimento e **(b)** taxa de resfriamento.



(a)



(b)

Figura 19: Ilustra os resultados obtidos por análise térmica diferencial (DTA) para as composições estudadas: **(a)** taxa de aquecimento e **(b)** taxa de resfriamento.

3.2.3 – Dilatometria.

A Figura 20 apresenta os resultados de dilatometria, realizados a 1500°C e com taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera O₂, para as amostras com composições variando de 1,0% a 2,0% em mol de ZnO e 0,01% a 0,05% em mol de WO₃.

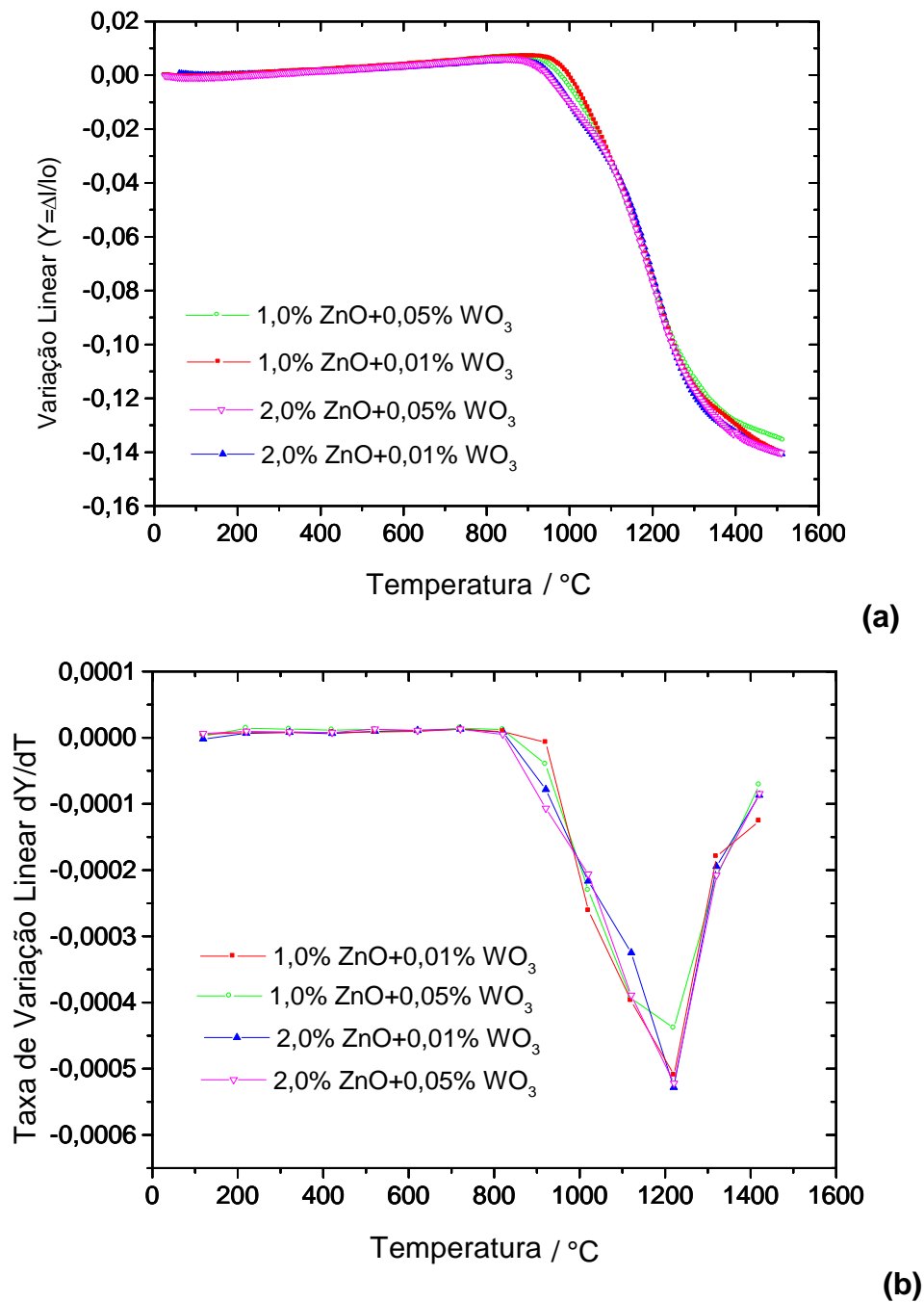


Figura 20: Resultados obtidos por dilatometria para o sistema SZW a 1550°C em atmosfera de O₂ e taxa de aquecimento de 5°C/min. **(a)** variação linear e **(b)** taxa de variação linear.

Pode-se observar através das Figuras 20-a e 20-b que as curvas são semelhantes para todas as composições estudadas, o que indica que ocorreu o mesmo mecanismo de sinterização para as diferentes concentrações de dopantes.

3.2.4 – Densidade e Tamanho Médio de Grãos

A Tabela 7 apresenta os valores de densidade e tamanho médio de grãos obtidos após ensaio de dilatométrica, e ainda, os valores de temperatura de início de densificação e temperatura de máxima taxa de variação linear, obtidos através dos gráficos da Figura 20.

Tabela 7: Sistema SZW: densidade (ρ), tamanho médio de grãos (G), temperatura de início de densificação (T_i) e temperatura de máxima taxa de variação linear (T_m).

Composição	ρ (%)	$G(\mu\text{m})$	T_i (°C)	T_m (°C)
SZ1W1	96,0	5,8	921	1220
SZ1W5	93,8	5,2	882	1218
SZ2W1	95,8	5,4	866	1220
SZ2W5	94,2	5,4	864	1220

Observa-se, através da Tabela 7, que a adição de ZnO na matriz de SnO₂ atua como agente densificante. Pois este dopante forma vacâncias de oxigênio, equação 3, que auxiliam a difusão de matéria e portanto ajudam a densificar e aumentar os tamanhos de grãos da cerâmica, diminuindo também a temperatura de início de densificação. Porém, concentrações mais altas que 0,95% em mol de ZnO prejudicam a densificação e o crescimento de grãos, pois a concentração ZnO que excede o limite de solução sólida precipita, na forma de SnZnO₃, nos contornos de grão. O acréscimo do WO₃ ao sistema SZ prejudica a densidade e o crescimento de grão, além de retardar a temperatura de início de densificação, pois acredita-se que o WO₃ é pouco solúvel em SnO₂, e que pequenas concentrações do dopante são suficientes para exceder o limite de solução sólida e segregar e/ou precipitar nos contornos de grãos. Esses precipitados formariam uma barreira física dificultando a transferência de massa, durante o processo de sinterização, retardando e prejudicando a densificação, e ainda, inibindo o crescimento de grão da amostra.

Nota-se que a temperatura de máxima taxa de variação linear mantém-se constante, indicando que o mecanismo de sinterização semelhante para as diferentes composições dos sistemas estudados.

3.2.5 – MEV

A Figura 21 apresenta as micrografias das amostras fraturadas, obtidas por MEV, numa ampliação de 2000 vezes. As amostras foram sinterizadas em dilatometro, a 1500°C e com taxa de aquecimento de 5°C/min, utilizando atmosfera de O₂.

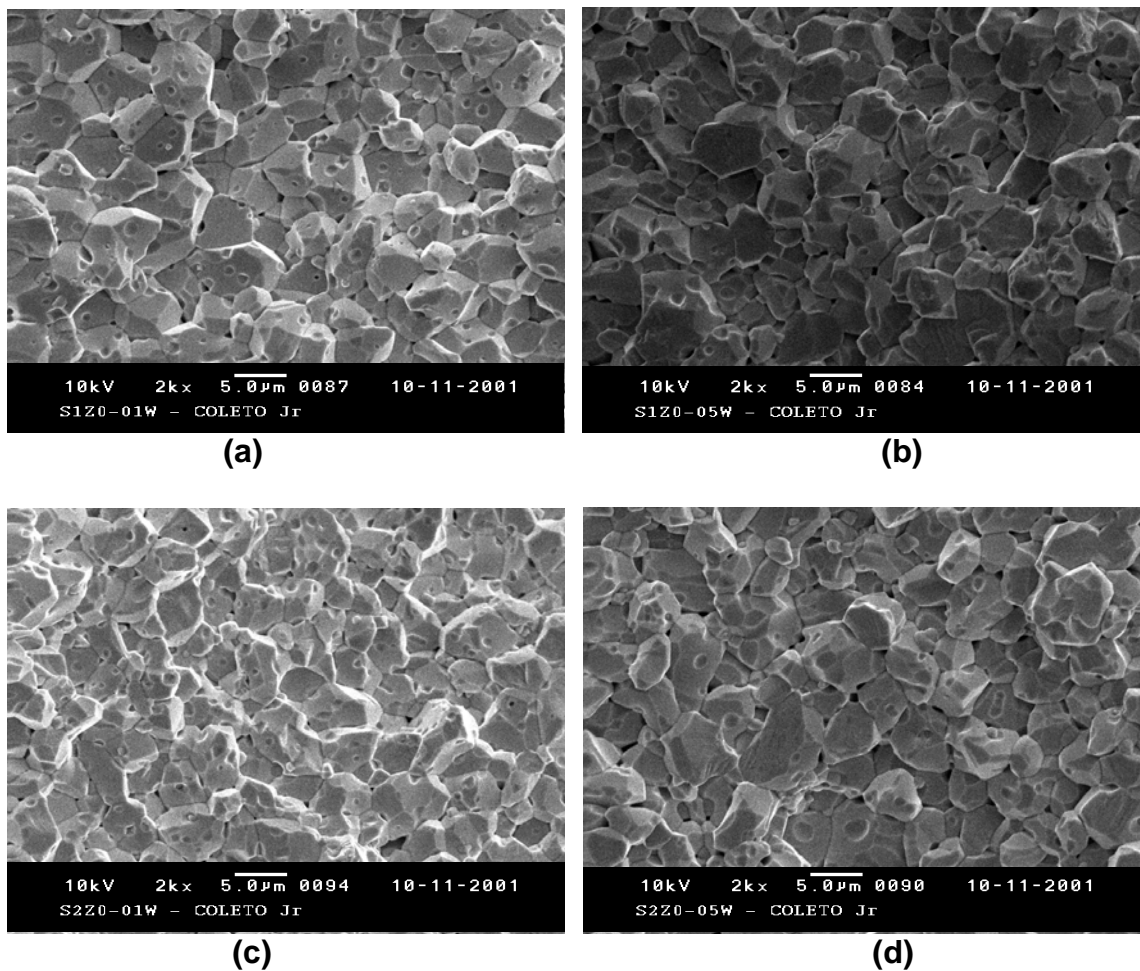
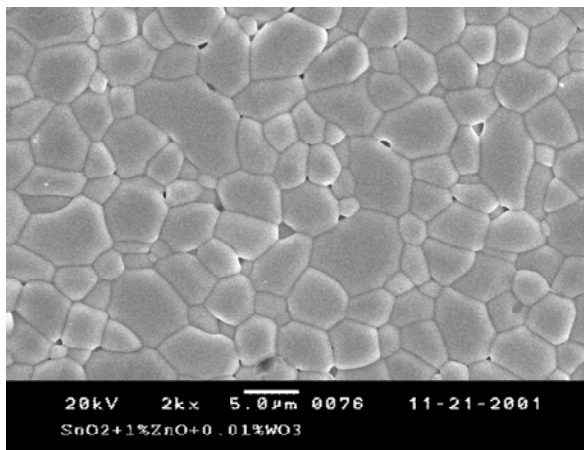


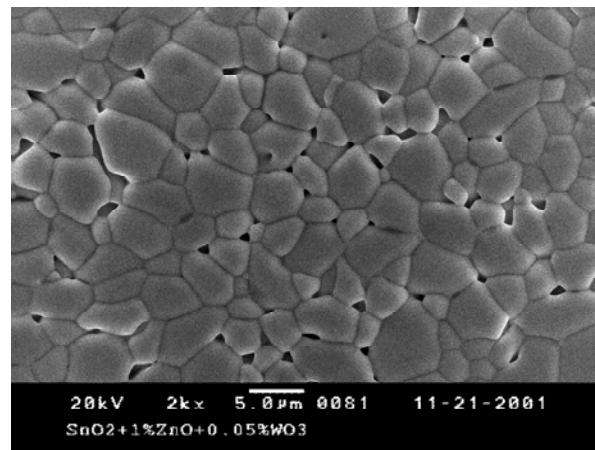
Figura 21: Micrografias, obtidas por MEV com ampliação de 2000 vezes, para amostras fraturadas: (a) SZ1W1, (b) SZ1W5, (c) SZ2W1 e (d) SZ2W5.

Nas micrografias da Figura 21, observa-se porosidade residual inter e intra granular. Acredita-se que esta porosidade seja provocada pela formação de precipitados, que geram barreiras físicas, dificultando a transferência de massa pela rede cristalina com a movimentação dos contornos de grãos, prejudicando a densificação e crescimento de grãos. Observa-se, nas micrografias (c) e (d), grãos menores, que acredita-se ser uma nova fase, rica em Zn e W.

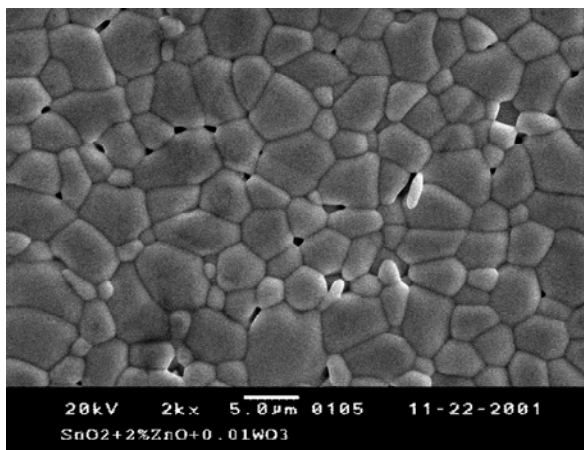
A Figura 22 apresenta as micrografias, obtidas por MEV, para as amostras polidas do sistema SZW, sinterizadas em dilatometro a 1500°C e com taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de O₂, com ampliações de 2000 vezes.



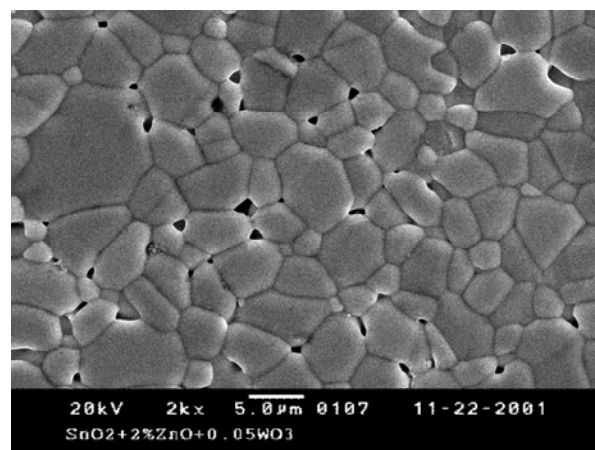
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 22: Micrografias, obtidas por MEV, utilizando-se amostras polidas numa ampliação de 2000 vezes: (a) SZ1W1, (b) SZ1W5, (c) SZ2W1, (d) SZ2W5.

Através da Figura 22, verifica-se porosidade residual para as amostras SZ2W1 e SZ2W5, e ainda, dois tamanhos de grãos distintos. E nas amostras SZ1W1 e SZ1W5, os grãos se apresentam maiores e mais uniformes. Tanto o excesso de ZnO, quanto pequenas concentrações de WO_3 , podem gerar precipitados nos sistemas cerâmicos estudados, interferindo no crescimento de grão e na densificação.

3.2.6 – MEV/EDS

A Figura 23 ilustra as micrografias, obtidas por MEV para a amostra SZ2W5, utilizando amostra polida, numa ampliação de 7000 vezes, e fraturada, numa ampliação de 10000 vezes.

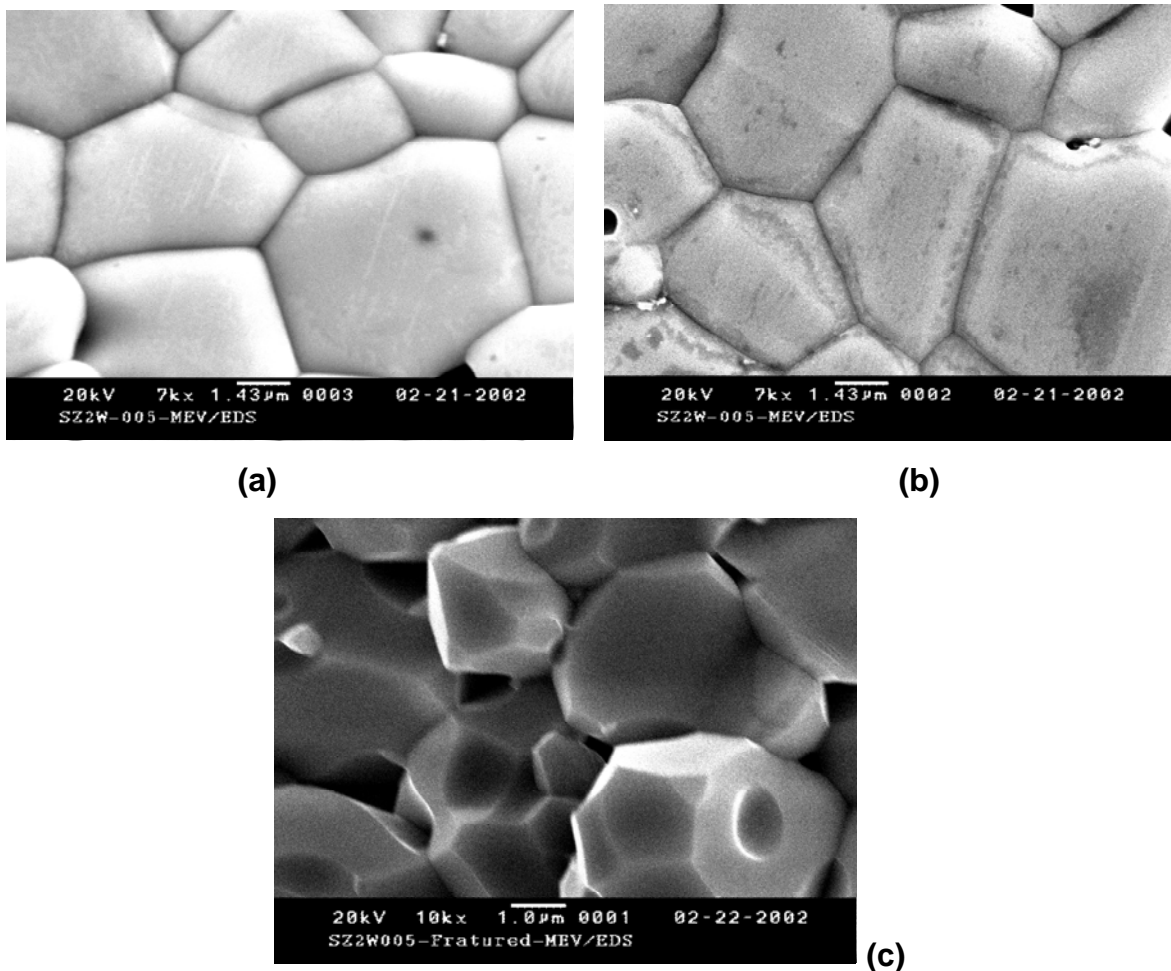


Figura 23: Micrografias, obtidas por MEV, para a amostra SZ2W5. As micrografias (a) e (b) são da amostra polida, com ampliação de 7000 vezes e (c) da amostra fraturada, com ampliação de 10000 vezes.

Através da Figura 23, observa-se grãos de tamanhos não uniformes, presença de poros inter e intra granulares e grãos menores, supostamente uma nova fase cerâmica. Nestas amostras foram realizadas análises de EDS para verificar a composição dos grãos, dos contornos e dos precipitados.

A Figura 24 apresenta os resultados, obtidos por EDS, da amostra SZ2W5, Figura 23.

Foi realizada análise de MEV/EDS na amostra SZ2W5, Figura 24, pois esta é a amostra com maior concentração de Zn e W. Este experimento foi realizado com o intuito de verificar a composição presente no contorno de grão de ponto tríplice, no contorno de grão simples e na superfície do grão. Porém não foi possível obter uma melhor análise devido à baixa concentração dos dopantes e limitações da técnica de MEV/EDS.

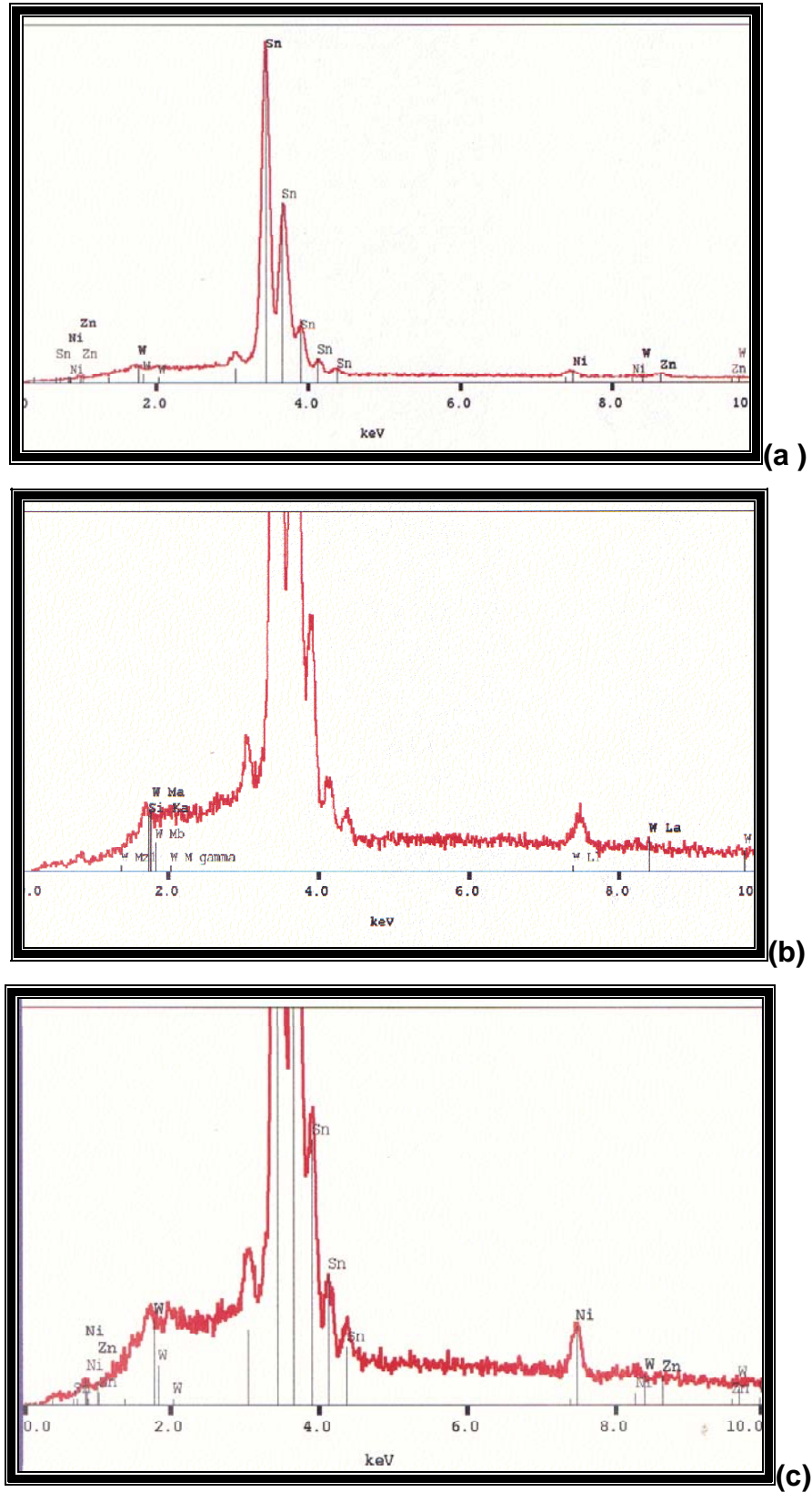


Figura 24: Espectros obtidos por MEV/EDS, para a amostra SZ2W5: **(a)** realizado na superfície do grão, **(b)** realizado no contorno de grão e **(c)** realizado no contorno de grão do ponto tríplice.

3.2.7 – Caracterização Elétrica

A Figura 25 ilustra os gráficos, obtidos por caracterização elétrica, para amostras sinterizadas a 1500°C em atmosfera de O₂ e com taxa de aquecimento e resfriamento constante de 5°C.

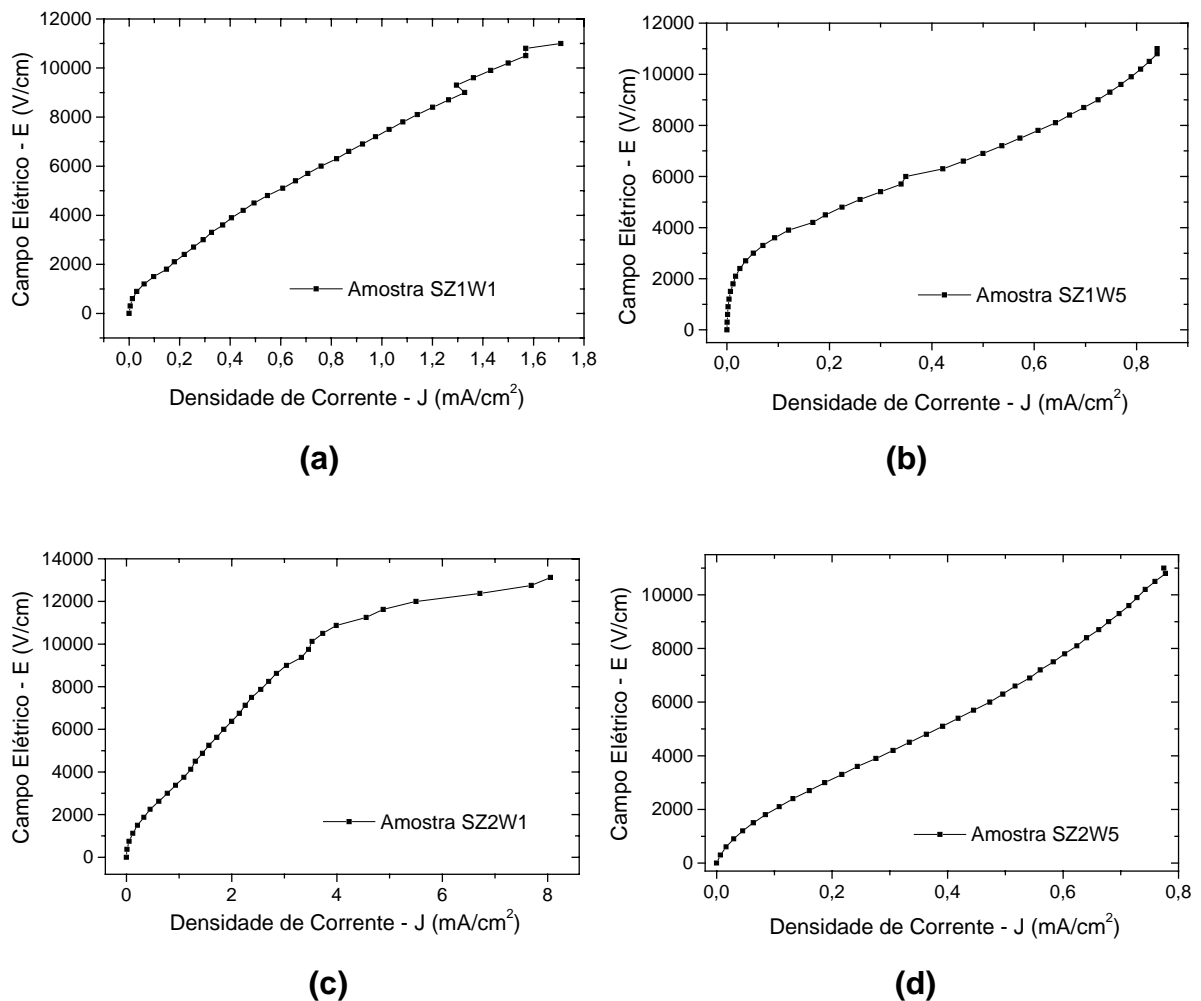


Figura 25: Ilustra os resultados obtidos através de ensaio de caracterização elétrica: (a) SZ1W1, (b) SZ1W5, (c) SZ2W1 e (d) SZ2W5.

Observa-se, através dos gráficos acima, que todos tiveram comportamento ôhmico próximo a linearidade, indicando que os sistemas estudados (SZW) não tem comportamento varistor. Também é observada uma elevada resistividade dos sistemas, contrário ao que se esperava, uma vez que o W possui excesso de elétrons em relação ao Sn.

A Tabela 8 apresenta os resultados de coeficiente de não linearidade e de resistividade dos compactos estudados, obtidos através dos gráficos, Figura 25.

Tabela 8: Coeficiente de não linearidade (α) e resistividade (R).

Amostra	α	R(ohm.m)
SZ1W1	1,6	$6,9 \times 10^4$
SZ1W5	1,4	$1,0 \times 10^5$
SZ2W1	1,3	$3,1 \times 10^4$
SZ2W5	1,4	$1,3 \times 10^5$

Como é observado na Tabela 8, o sistema SZW tem comportamento ôhmico e possui uma elevada resistividade que aumenta, com o aumento da concentração de WO_3 . Acredita-se que o WO_3 segregue ou precipite, formando uma elevada barreira de potencial, que não permite a passagem de corrente elétrica, tornando a amostra resistiva, pois cristais de WO_3 possuem elevada resistividade^(33 - 34).

Portanto o sistema SZW não tem comportamento varistor nas condições e concentrações estudadas, o sistema pode passar a ser varistor utilizando-se novos dopantes e novas condições de sinterização, que garantam grãos condutores e contornos de grãos pouco condutores, formando barreiras de potencial.

3.2.8 – MET/EDS

Preparou-se uma nova amostra, com concentração de WO_3 dez vezes maior que a amostra com maior concentração deste dopante: $SnO_2+2\%ZnO+0,5\%WO_3$, para a realização do estudo de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Esta nova amostra foi preparada e sinterizada nas mesmas condições das amostras anteriores.

A Figura 26 ilustra as micrografias, obtidas por MET, para as amostras de composições de $SnO_2+2\%ZnO+0,05\%WO_3$ (SZ2W5) e $SnO_2+2\%ZnO+0,5\%WO_3$ (SZ2W_0,5) em diferentes regiões das amostras, tais como: grão (A), contornos (B), pontos tríplices (C) e precipitados (D), em diferentes ampliações.

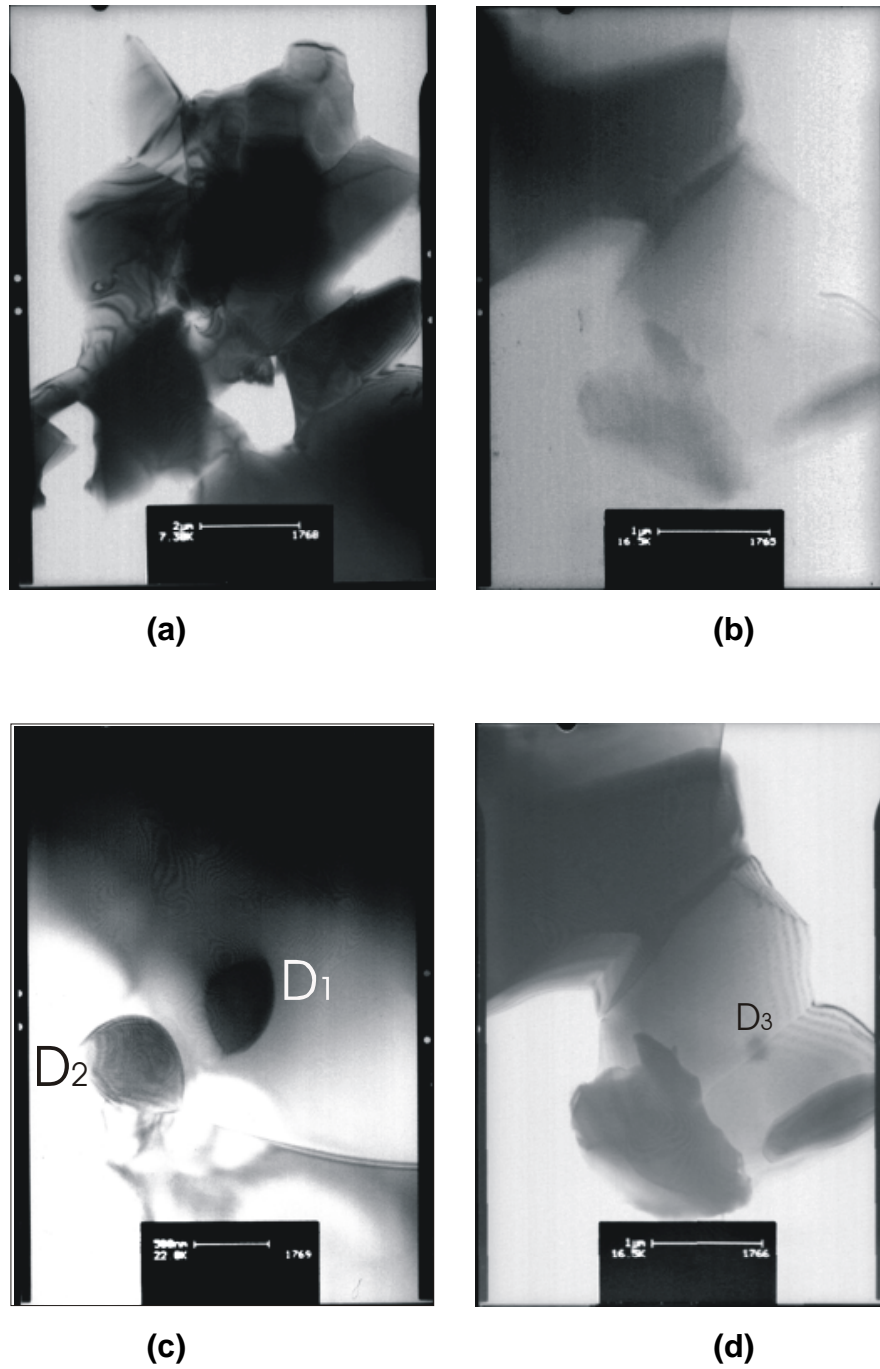


Figura 26: Micrografias obtidas por MET: amostra, região da amostra e ampliação **(a)** SZ2W5, grãos e contornos, 7.300 vezes; **(b)** SZ2W_0,5, contorno de grão, 16.500 vezes; **(c)** SZ2W5, precipitados, 22.000 vezes; **(d)** SZ2W_0,5, precipitado no contorno de grão, 16.500 vezes.

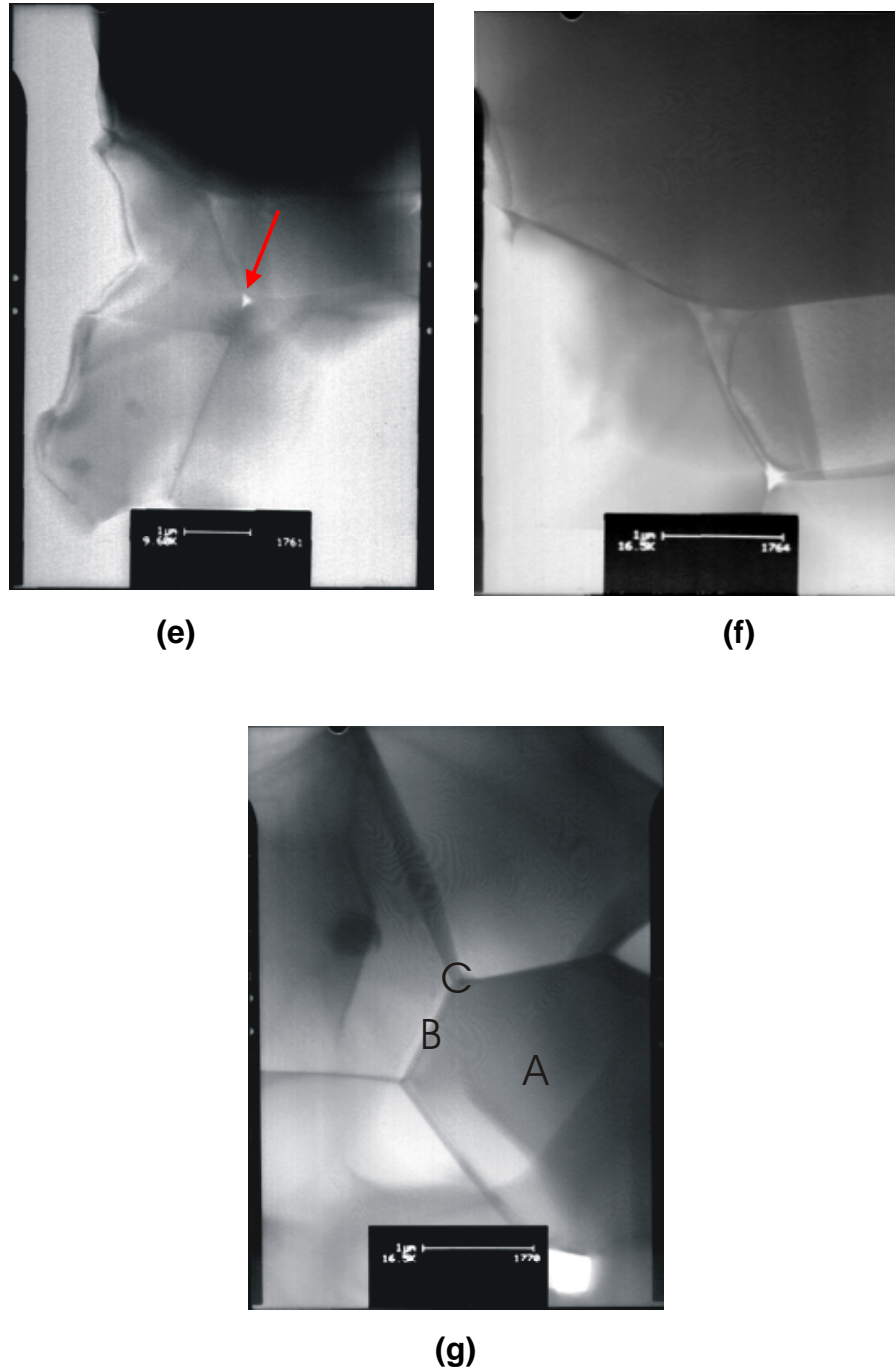
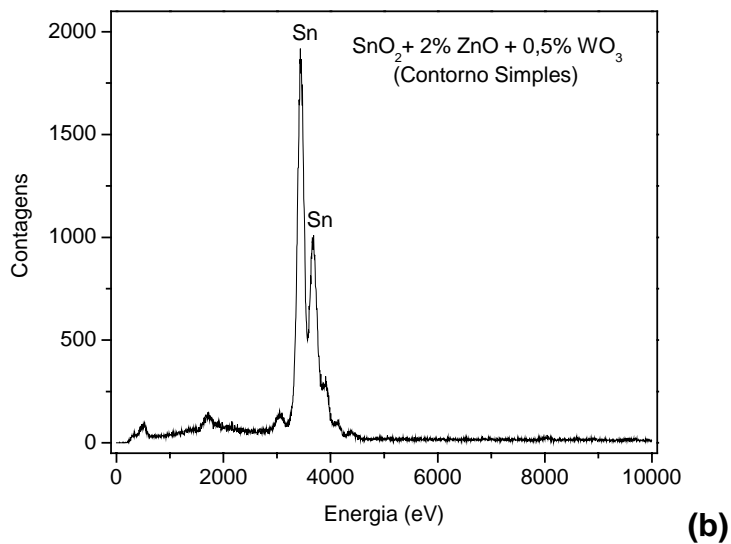
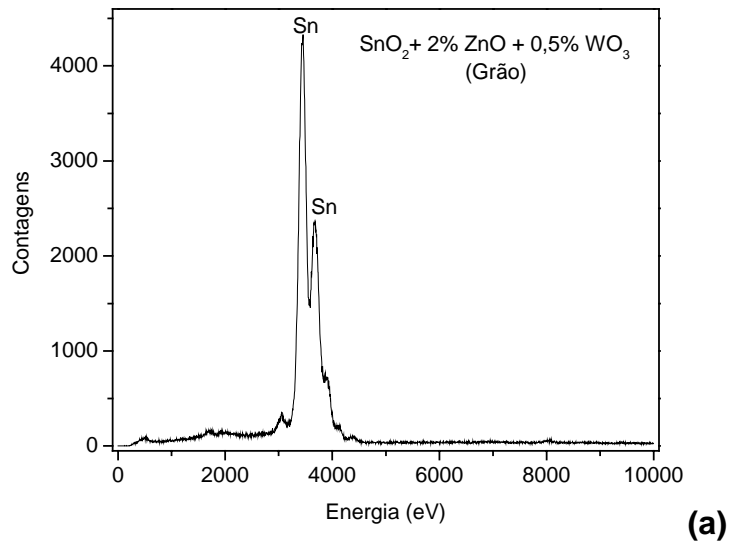


Figura 26 (continuação): Micrografias obtidas por MET: amostra, região da amostra e ampliação **(e)** SZ2W_0,5, ponto tríplice, 9.600 vezes; **(f)** SZ2W_0,5, ponto tríplice 16.500 vezes; e **(g)** SZ2W5, ponto tríplice, 16.500 vezes.

Na micrografia (a), observa-se diversos grãos e seus respectivos contornos. Na (b), observa-se grãos separados por contornos simples. Na micrografia (c), tem-se a formação de dois precipitados: D_1 e D_2 (regiões circulares escuras). Na micrografia (d), nota-se um precipitado: D_3 (pequena região circular escura) no contorno de grão simples. Há duas regiões escuras grandes, possivelmente grãos

com diferentes orientações. As micrografias (e), (f) e (g) retratam contornos de grão de pontos tríplices, ocorrendo o aparecimento de poros em alguns deles.

A Figura 27 apresenta os espectros, obtidos por análise de MET/EDS, realizados em diferentes regiões da amostra SZ2W_0,5: grão, contorno de grão, ponto tríplice e precipitado.



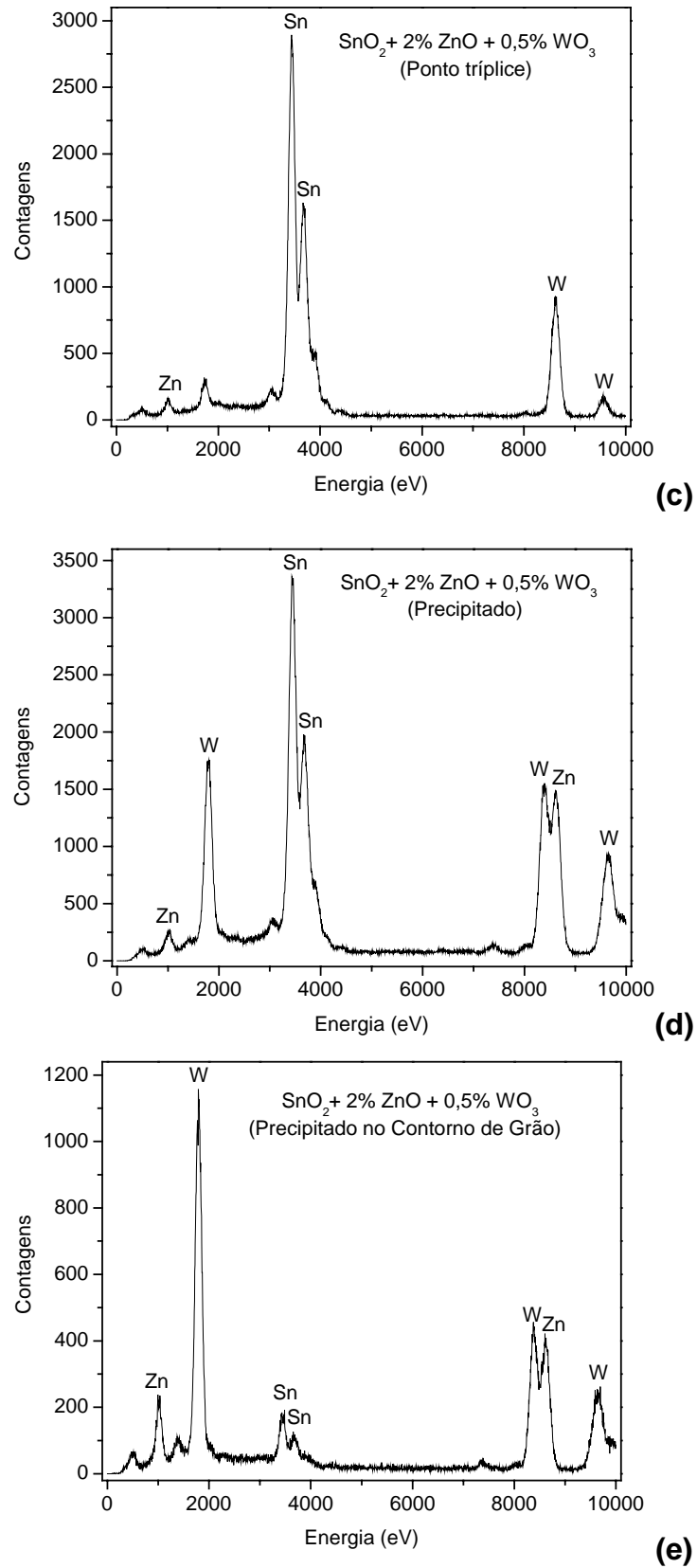


Figura 27: Espectros obtidos por EDS, utilizando a amostra SZ2W_0,5: **(a)** face do grão; **(b)** contorno simples **(c)** ponto tríplice; **(d)** precipitado, formado na face do grão; e **(e)** precipitado, formado no contorno de grão.

Através da Figura 27, pode-se observar que o grão é constituído basicamente por SnO_2 . O contorno de grão simples pode possuir uma pequena quantidade de ZnO e WO_3 , que não é detectada pela análise de EDS. O ponto tríplice apresentou bandas significativas de Zn e W nos espectros, indicando a presença destes dopantes. Os precipitados formados possuem alta concentração de dopantes. Ou seja, os grãos são formados por SnO_2 , os pontos tríplices, os precipitados e possivelmente os contornos de grãos, possuem Sn , Zn e W . Sendo que quantidade de Zn e W contidos nos precipitados, são superiores aos encontrados nos contornos de grão simples e contornos de grão do ponto tríplice.

Propõem-se como justificativa à segregação dos dopantes e a formação de precipitados, à baixa solubilidade do ZnO e do WO_3 no SnO_2 . Assim, ao exceder o limite de solução sólida do SnO_2 , os dopantes segregam nos contornos e/ou formam os precipitados, que são constituídos por SnO_2 , ZnO e WO_3 . Assim, é necessário uma concentração superior a 1,0% em mol de ZnO para que este dopante exceda o limite de solução sólida em SnO_2 e precipite, entretanto concentrações inferiores a 0,5% em mol de WO_3 são suficientes para que o WO_3 exceda o limite de solução sólida em SnO_2 e forme precipitados. As segregações nos contornos de grão contendo WO_3 são, possivelmente, as responsáveis pela elevada barreira de potencial gerada entre os grãos, tornando a resistência elétrica do sistema SZW elevada, como observado.

Nos espectros obtidos por MET/EDS aparecem pequenos picos de Co e Al . Os picos de Co observados, são do porta amostras e do canhão de elétrons do microscópio, que são constituídos de cobre. O alumínio observado acredita-se ser do detector.

Omitiu-se os espectros da amostra SZ2W5, pois são semelhantes aos da amostra apresentada, salvo o fato dos picos de W , presentes na amostra SZ2W5, terem intensidades inferiores ao da amostra SZ2W_0,5.

3.2.9 – DRX para os sistemas SZ e SZW

A Figura 28 apresenta os difratogramas de Raios X realizados nas amostras com diferentes concentrações de dopantes.

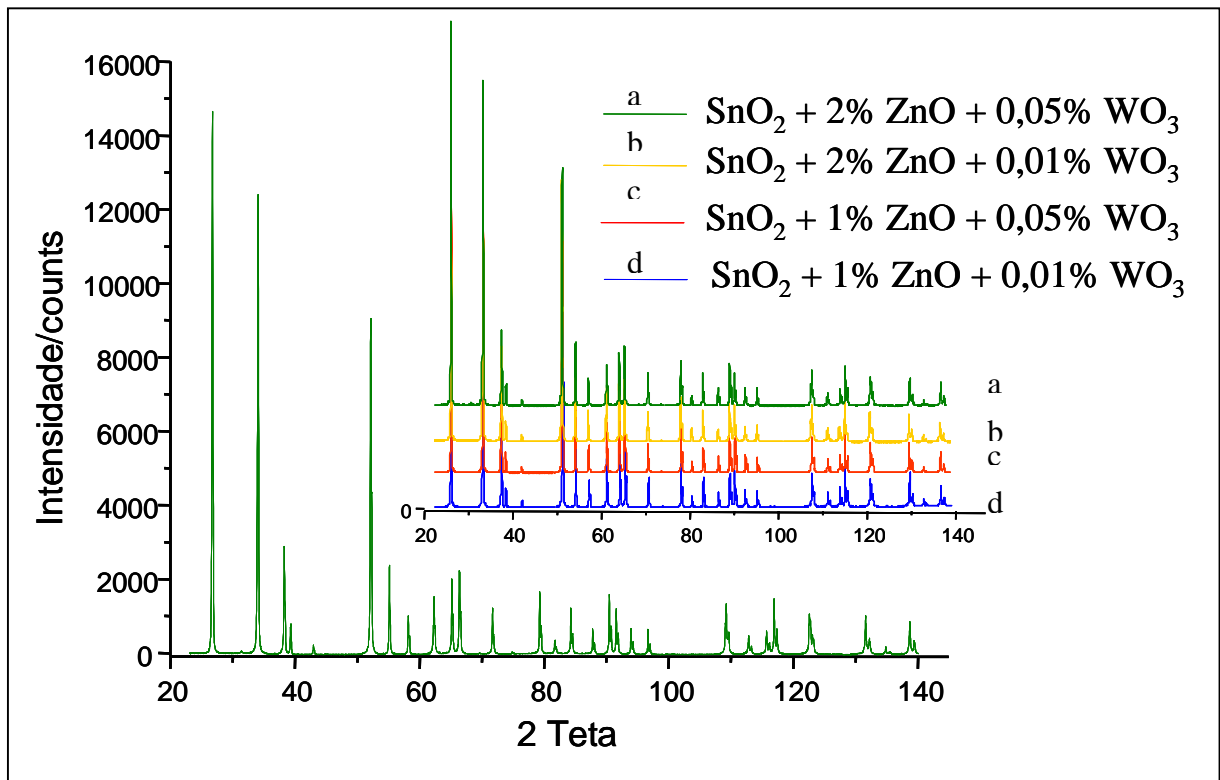
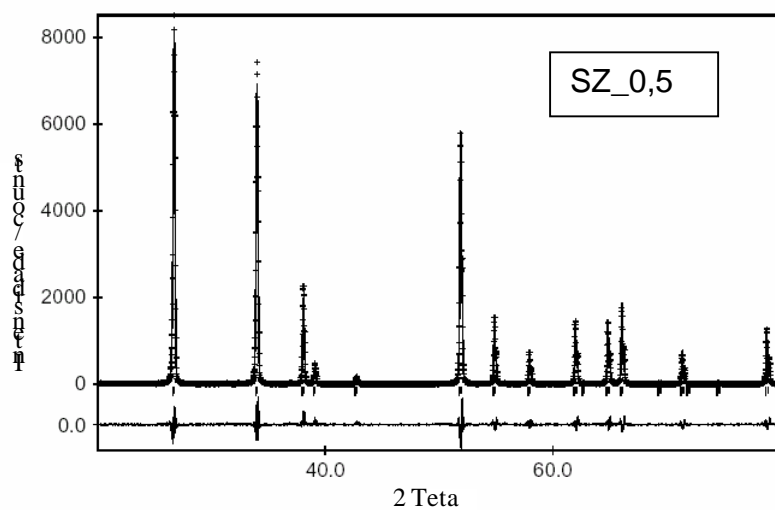


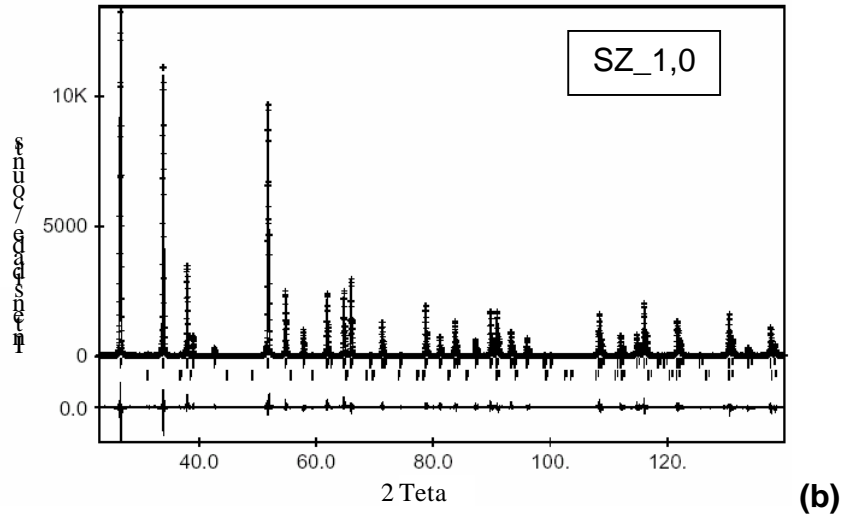
Figura 28: Difratoigramas de Raios X das amostras: SZ1W1, SZ1W5, SZ2W1, SZ2W5.

A Figura 28, aparentemente, não apresenta alterações significativas nas posições e intensidades dos picos, devido à pequena quantidade de dopantes, entretanto, utilizando-se a técnica de refinamento dos difratogramas pelo método de Rietveld, observa-se alterações nos parâmetros de rede dos sistemas SZ e SZW, Figura 29 e Tabela 9

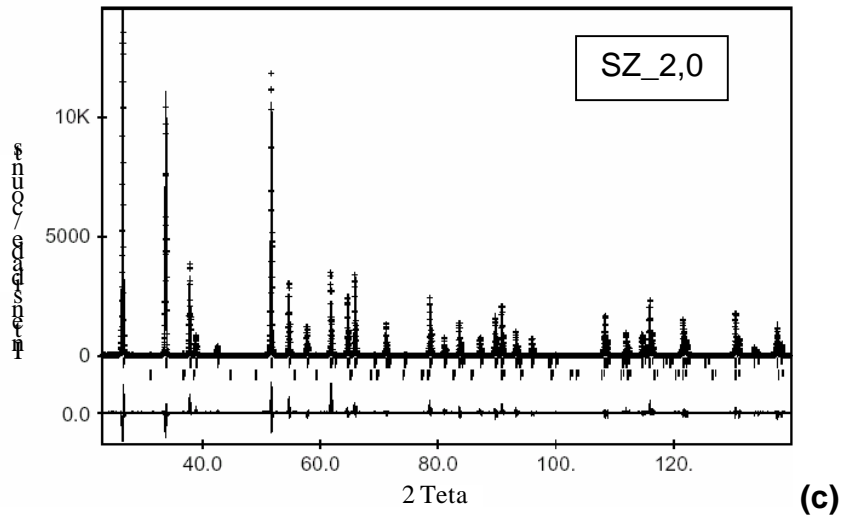
A Figura 29 ilustra os refinamentos realizados, pelo método de Rietveld, para os sistemas SZ e SZW.



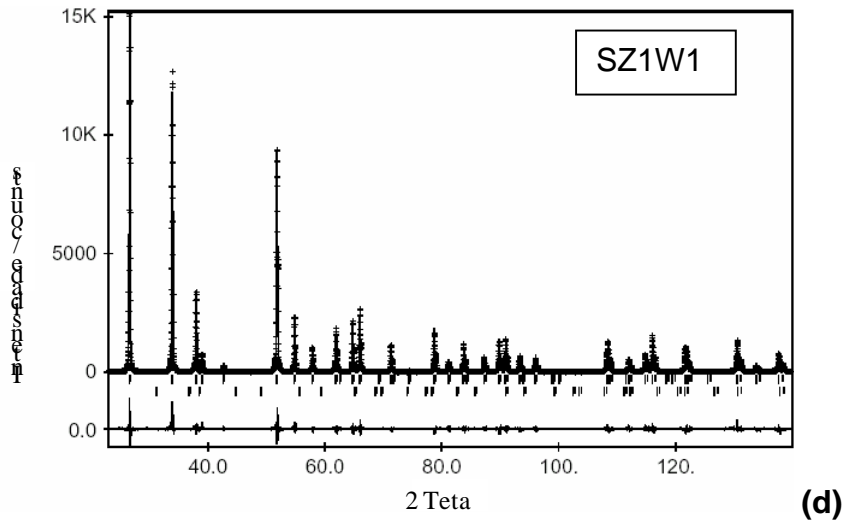
(a)



(b)



(c)



(d)

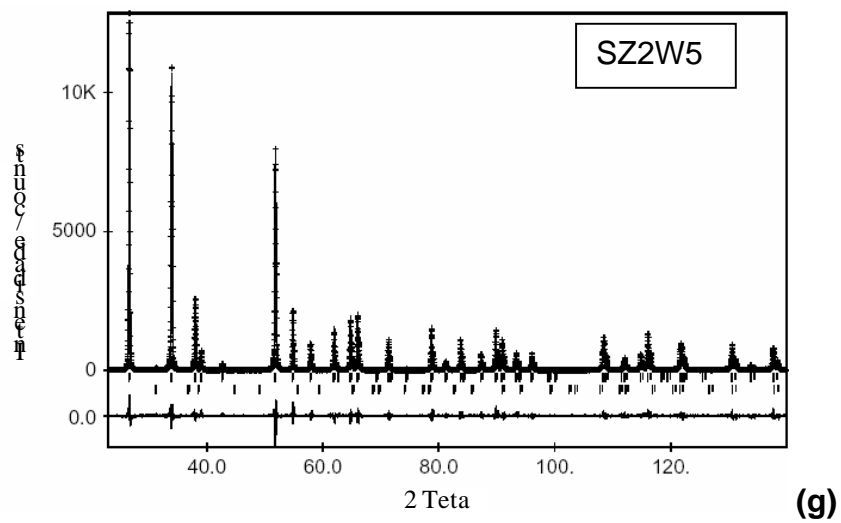
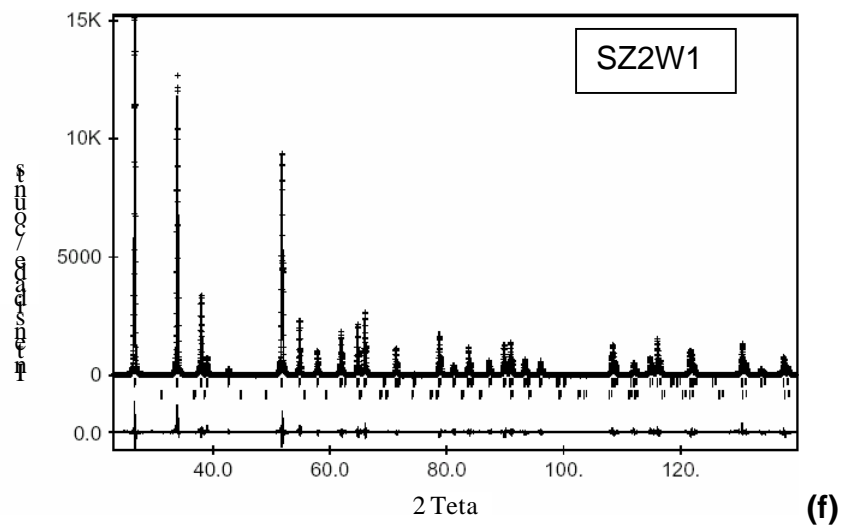
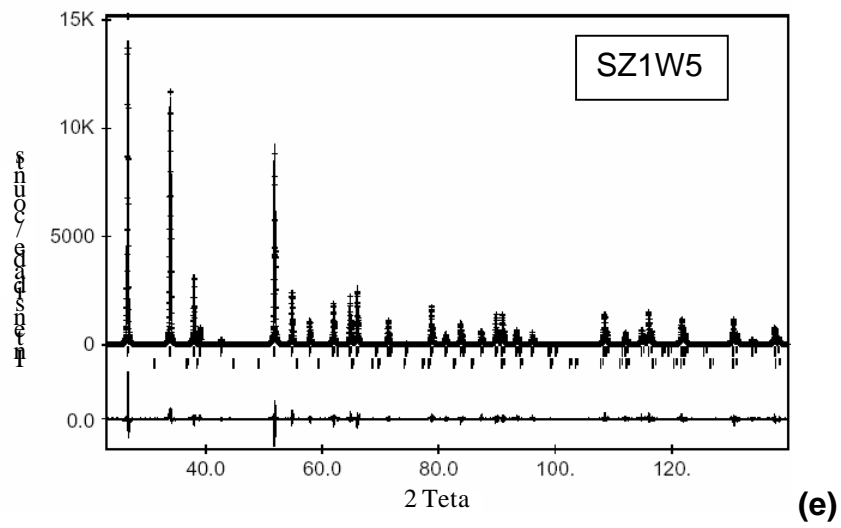


Figura 29: Ilustra os refinamentos realizados, pelo método de Rietveld, para as amostras: (a) SZ_0,5; (b) SZ_1,0; (c) SZ_2,0; (d) SZ1W1; (e) SZ1W5; (f) SZ2W1; e (g) SZ2W5.

Através da figura 29, observa-se que os pontos coincidem com os picos, demonstrando que o refinamento foi realizado com alto grau de qualidade, aumentando a credibilidade dos resultados.

Foi realizado refinamento dos difratogramas de Raios X, pelo método de Rietveld, para verificar a influência dos dopantes na rede cristalina do SnO₂, pois não foi possível obter esses resultados através dos difratogramas sem refinamento.

Nos espectros, obtidos por MET/EDS, apareceram pequenos picos de alumínio, que acreditou-se, inicialmente, ser do detector, porém após o refinamento dos difratogramas de Raios X pelo método de Rietveld, observou-se a formação de uma fase de ZnAl₂O₄, o que indica que as amostras estudadas continham uma pequena quantidade de alumínio. A Tabela 9 mostra que a primeira fase não possui 100% da composição da amostra, e isso implica na formação de fases secundárias, dentre elas o ZnAl₂O₄. Pode ser que o Al encontrado nas amostras esteja presente no SnO₂ utilizado, pois este é comercial, portanto contém uma porcentagem de impurezas. Outra hipótese, é de ter ocorrido contaminação durante o processo de obtenção das amostras. Sendo assim, o Al será estudado como um dos dopantes, pois ele pode ter influenciado, positiva ou negativamente, as propriedades estudadas.

Na tabela 9 estão os resultados obtidos nos refinamentos de Rietveld, na qual observa-se pouca variação dos parâmetros estudados, tais como: celas unitárias, volume das celas, fator de tetragonalidade, tamanho de cristalito e micro deformação.

Ao aumentar a concentração de ZnO na matriz de SnO₂, houve um aumento no volume da cela unitária, que variou de 71,500(1)Å³ (amostra SZ_0,5) para 71,551(1) (amostra SZ_2,0). Ao acrescentar WO₃ ao sistema SZ, houve uma diminuição da cela unitária, variando de 71,551(1)Å³ (amostra SZ_2,0) para 71,511(1)Å³ (amostra SZ2W5). Estas variações no tamanho da cela unitária, podem ser atribuídas aos raios iônicos de cada espécie. O Sn⁴⁺ tem dimensão igual a 0,69Å, enquanto a dimensão iônica do Zn²⁺ é 0,74Å, e do W⁶⁺ é 0,60Å. Nota-se que a cela unitária varia isotropicamente, pois o fator de tetragonalidade (c/a) não acusa variação significativa.

Tabela 9: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld, em que se encontram: as **celas unitárias**, o **volume** dessas celas, R_{wp} e X^2 , que são parâmetros relacionados à qualidade do refinamento em relação à forma do pico obtido, R_{bragg} que é o índice de refinamento que leva em consideração os parâmetros de rede, c/a que é o fator de tetragonalidade, t que é o tamanho do cristalito, $\langle \epsilon \rangle$ que é a micro deformação ($\Delta d/d$) e a porcentagem em massa da **fase majoritária**.

Amostra	Cela unitária (Å)	Volume (Å ³)	R_{wp} (%)	X^2	R_{Bragg}	c/a	t (Å)	$\langle \epsilon \rangle$	% em massa 1 ^a . fase
SZ_0,5	a=4,73722(3) c=3,18609(4)	71,500(1)	13,44	2,325	2,76	0,67256(5)	∞	—	99,0
SZ_1,0	a=4,73771(2) c=3,18669(2)	71,528(1)	13,92	2,91	3,82	0,67261(2)	∞	—	98,0
SZ_2,0	a=4,73812(2) c=3,18715(2)	71,551(1)	18,97	5,255	6,37	0,67267(2)	∞	—	98,67
SZ1W1	a=4,73736(2) c=3,18666(2)	71,517(1)	14,52	3,431	3,49	0,67266(2)	∞	3×10^{-4}	99,76
SZ1W5	a=4,73722(2) c=3,18644(2)	71,508(1)	16,90	4,43	4,14	0,67264(3)	∞	2×10^{-4}	99,78
SZ2W1	a=4,73753(2) c=3,18675(2)	71,524(1)	14,70	3,37	2,94	0,67266(3)	∞	5×10^{-4}	99,5
SZ2W5	a=4,73727(2) c=3,18650(2)	71,511(1)	15,71	3,66	3,11	0,67264(3)	∞	4×10^{-4}	99,5

O alargamento causado pelo tamanho de cristalito permanece constante não sendo possível observar variações no tamanho de cristalito dos materiais. Entretanto, o alargamento devido à micro deformação é observado para os materiais dopados com ZnO e WO₃. Essa micro deformação é causada pela diferença no estado de oxidação dos íons dopantes. O tamanho de grão varia em relação ao tamanho do cristalito, desta forma, observa-se que os grãos formados por estes cristalitos devem ser grandes, maiores que 5 μ m, conforme Tabela 7.

O acréscimo do ZnO ao SnO₂ aumenta a cela unitária e o volume das celas. Apesar do Zn²⁺ (0,60Å) possuir raio iônico menor que o Sn⁴⁺ (0,69Å), o Zn²⁺, possui

menor valência, que gera vacâncias de oxigênio, ocasionando repulsão entre os cátions e aumentando a cela unitária. Introduzindo o W^{6+} , as vacâncias de oxigênio diminuem, equação 5, diminuindo a repulsão colombiana e a cela unitária, além do raio iônico do W^{6+} (0,60Å) ser menor que do Sn^{4+} . Após o refinamento da estrutura cristalina, pelo método de Rietveld, foi realizado um mapa de Fourier (diferença de densidade eletrônica), e não foi observado qualquer pico em posição intersticial, concluindo-se que tanto o W^{6+} quanto Zn^{2+} não entram na estrutura cristalina do SnO_2 em posição intersticial, mas substituindo o Sn^{4+} .

3.3 – Sistema SZW-Dopante

Como observado, o sistema SZW não é varistor nas condições e concentrações estudadas, portanto acrescentou-se ao sistema SZW novos dopantes, e realizou-se novos ensaios de sinterização em diferentes condições, para estudar suas propriedades elétricas, na tentativa de obter-se um varistor de baixa tensão. Assim foram propostos novos dopantes: Nb_2O_5 , com o objetivo de aumentar a condutividade do grão, diminuindo a tensão de ruptura; Al_2O_3 , para estudar sua influência sobre o sistema SZW, pois este foi contaminado com Al_2O_3 no estudo anterior; Cr_2O_3 , para gerar barreiras de potenciais aumentando o coeficiente de não linearidade, MnO_2 , para verificar o comportamento do dopante frente a uma matriz de mesma estrutura cristalina; CoO e CuO para auxiliar no processo de densificação através de formação de vacâncias de oxigênio e também poder comparar os resultados dos dois dopantes de mesma valência, raios iônicos bem semelhantes, porém sendo um dos dopantes, um semiconductor do tipo p e o outro do tipo n; VCl_3 , com o objetivo de estudar um haleto como dopante, comparando seus resultados com os óxidos.

3.3.1 – Área de superfície pelo método de B.E.T.

A Tabela 10 apresenta os resultados da área superficial das partículas e o tamanho estimado das partículas dos pós cerâmicos do novo sistema, SZW-Dopante, pelo método de B.E.T..

Tabela 10: Área de superfície das partículas do sistema SZW-Dopante (A_r) e tamanho das partículas (T_p).

Amostra	A_r (m^2/g)	T_p (μm)
SZWNb_25	3,9	0,22
SZWAl_25	3,6	0,24
SZWCr_25	4,8	0,18
SZWMn_25	4,5	0,19
SZWCo_25	4,9	0,18
SZWCu_25	5,4	0,16
SZWV_25	5,4	0,16
SZWNb_50	3,9	0,22
SZWAl_50	4,2	0,20
SZWCr_50	4,9	0,17
SZWMn_50	3,5	0,25
SZWCo_50	4,8	0,18
SZWCu_50	3,2	0,27
SZWV_50	5,4	0,16

Observa-se, através da Tabela 10, que não houve uma grande variação tanto na área superficial quanto no volume dos poros em relação aos dopantes, isto implica que o SnO_2 é o componente majoritário que rege as dimensões físicas dos pós, indicando que os dopantes exercem baixa influência no processo de homogeneização dos pós cerâmicos estudados. A área superficial média das partículas dos pós cerâmicos é de $4,5m^2/g$ e o tamanho médio das partículas é $0,2\mu m$.

3.3.2 – Densidade dos compactos à verde

A Tabela 11 apresenta as densidades, à verde, dos compactos utilizados nos ensaios de sinterização e dilatometria.

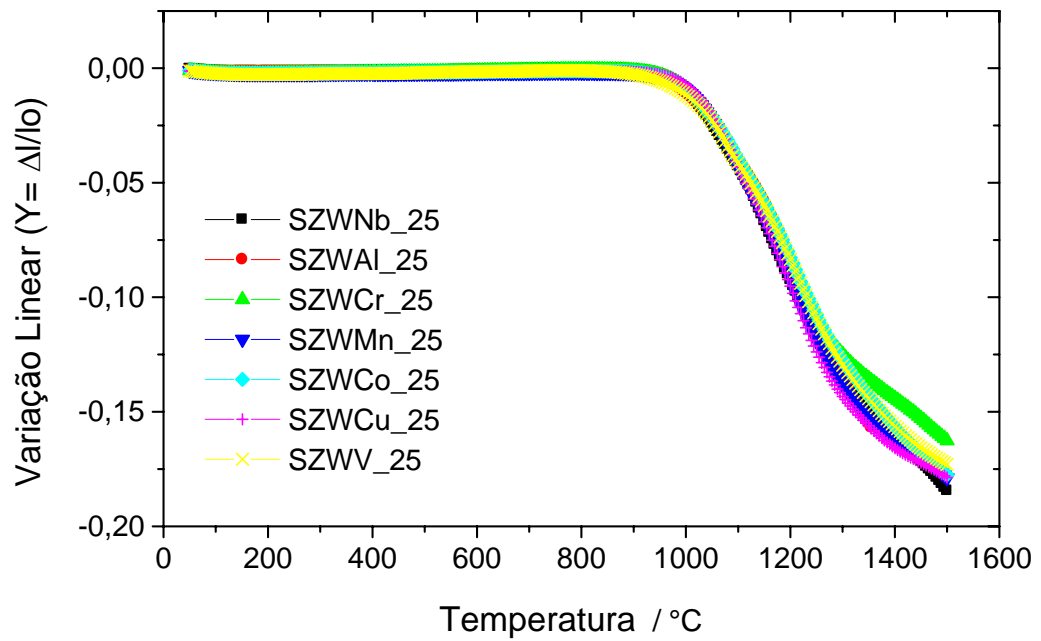
Tabela 11: Densidade à verde dos compactos em porcentagem.

Amostra	Densidade à verde (%)
SZWNb_25	60,0
SZWAI_25	58,8
SZWCr_25	59,8
SZWMn_25	60,4
SZWCo_25	60,5
SZWCu_25	60,1
SZWV_25	59,8
SZWNb_50	60,8
SZWAI_50	60,3
SZWCr_50	59,7
SZWMn_50	59,8
SZWCo_50	60,0
SZWCu_50	61,0
SZWV_50	58,2

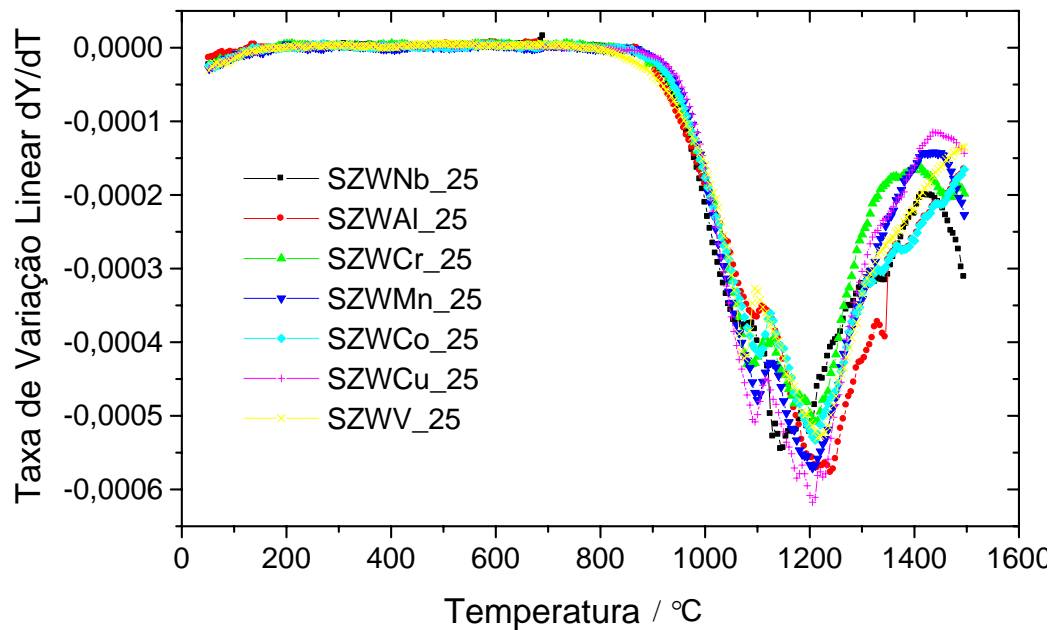
Observa-se a obtenção de compactos à verde com densidades em torno de 60%, como proposto.

3.3.3 – Dilatometria

A Figura 30 apresenta os gráficos obtidos através de ensaios de dilatometria, para o sistema SZW-Dopante, realizados a 1500°C em atmosfera de O₂ e com taxa de aquecimento constante de 5°C/min.



(a)



(b)

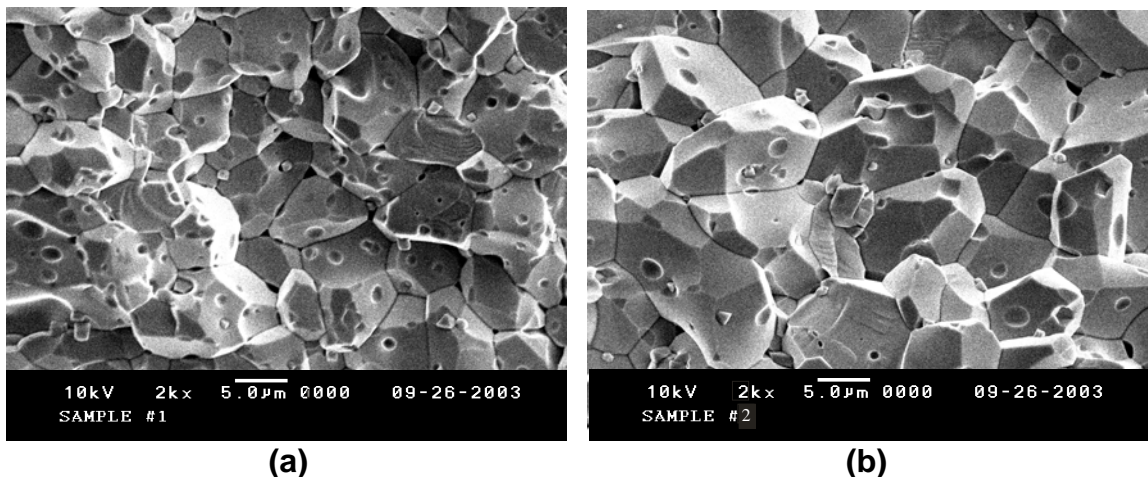
Figura 30: Resultados obtidos por dilatometria, para o sistema SZW-Dopante, realizado a 1500°C em atmosfera de O_2 e com taxa de aquecimento constante de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. **(a)** variação linear e **(b)** taxa de variação linear.

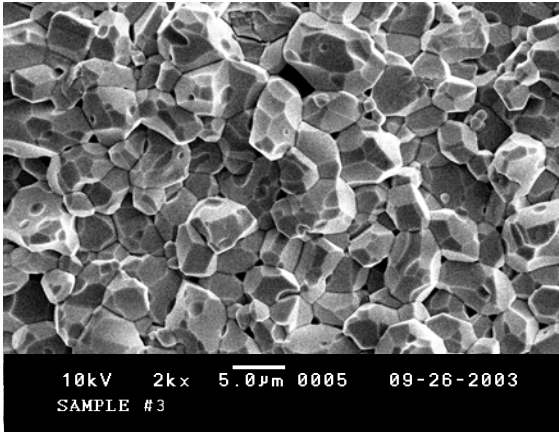
Nos resultados de dilatometria apresentados na Figura 30, observou-se os mesmos perfis para todos os sistemas, indicando que os mecanismos de sinterização são os mesmos para os diferentes dopantes. Através destes gráficos, foi possível obter-se: temperatura de início de densificação, temperatura de máxima variação linear e variação de massa, indicada na Tabela 13, e ainda, a temperatura de sinterização das amostras para caracterização elétrica.

Através do gráfico de taxa de variação linear, Figura 30-b, observa-se que a temperatura de início de densificação e a temperatura de máxima taxa de variação linear estão em aproximadamente 900°C e 1200°C, respectivamente, portanto os ensaios de sinterização deverão ser realizados numa temperatura acima de 1200°C. A partir de 1400°C, aproximadamente, o gráfico da taxa de variação linear começa a sofrer oscilações, o que indica a evaporação do SnO₂, conforme verificado por termogravimetria em estudos anteriores. No intervalo de temperatura entre 1050°C e 1150°C há oscilações que podem ser tanto por causa da diferença de tamanho de partículas, quanto pela formação de aglomerados durante o processo de obtenção dos pós cerâmicos, no estágio inicial de sinterização, em que ocorre apenas crescimento dos pescoços e dos grãos. Verificou-se que tanto em 1200°C quanto em 1350°C há oscilações, que indicam a formação de segregados ou precipitados nos contornos de grãos, dificultando o crescimento de grãos e densificação.

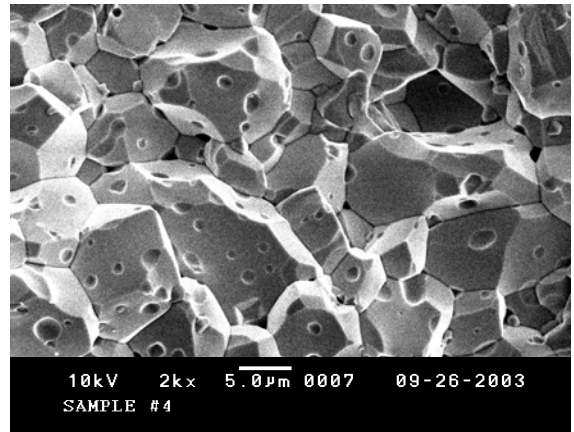
3.3.4 – MEV

A Figura 31 apresenta os resultados obtidos por MEV, para o sistema SZW-Dopantes, nas amostras fraturadas com ampliação de 2000 vezes.

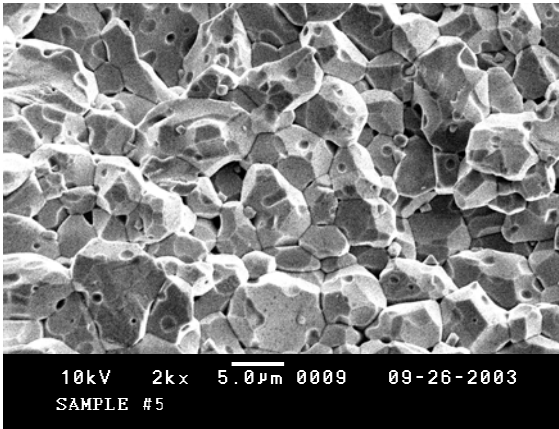




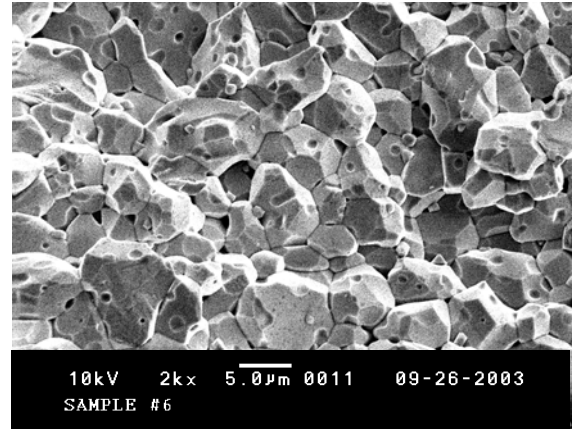
(c)



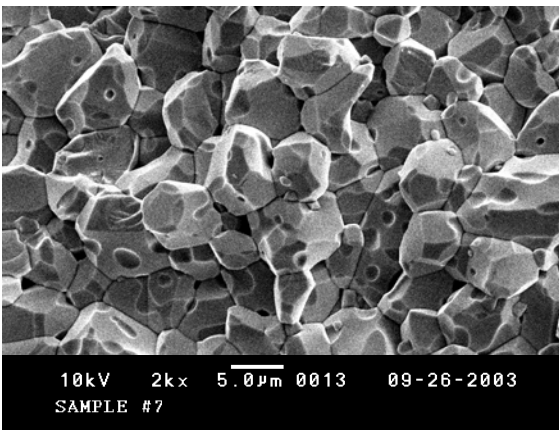
(d)



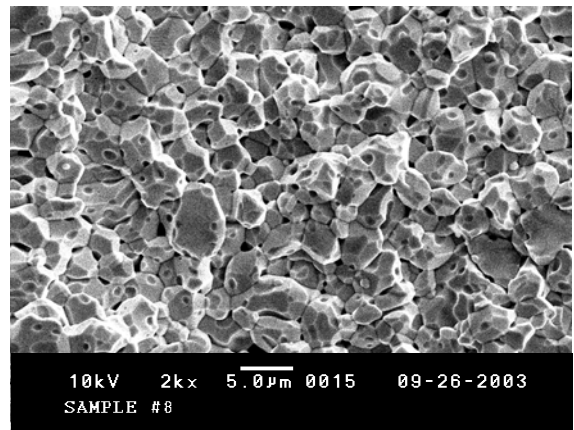
(e)



(f)



(g)



(h)

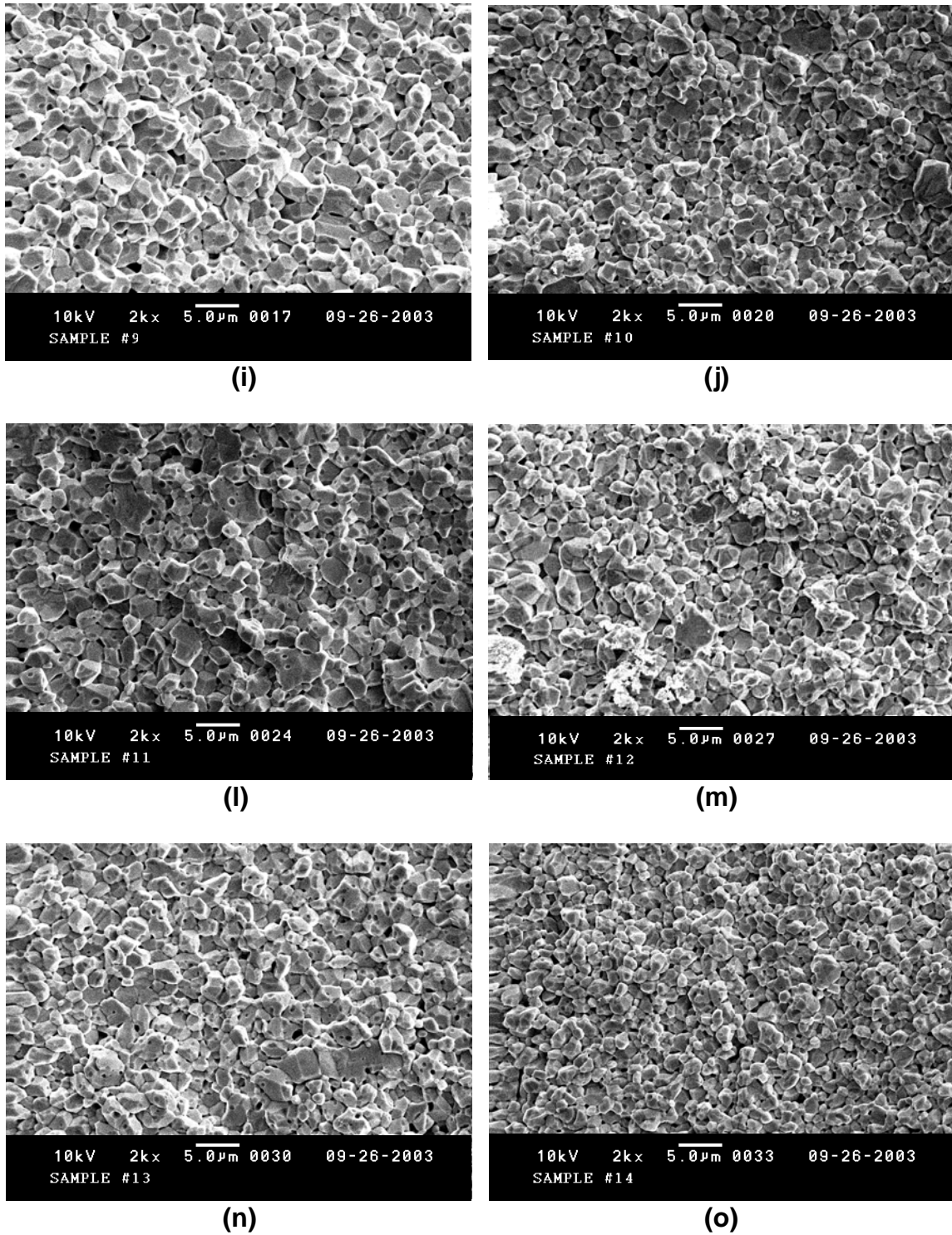


Figura 31: Micrografias, obtidas por MEV, das amostras fraturadas com ampliação de 2000 vezes. (a) SZWNb_25, (b) SZWAl_25, (c) SZWCr_25, (d) SZWMn_25, (e) SZWCo_25, (f) SZWCu_25, (g), SZWV_25 (h) SZWNb_50, (i) SZWAl_50, (j) SZWCr_50, (l) SZWMn_50, (m) SZWCo_50, (n) SZWCu_50 e (o) SZWV_50.

As amostras de (a) a (g) foram sinterizadas, em dilatometro, a 1500°C e com taxa de aquecimento de 5°C/min, enquanto as amostras de (h) a (o) foram sinterizadas, em forno tubular, a 1400°C, por 3h, e com taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min. Observa-se na micrografia (a) (SZWNb_25), tamanho de grãos uniformes e facetados, indicando que a amostra atingiu o estado final de sinterização. Observa-se também, poros intra granulares e alguns precipitados, principalmente nos pontos triplos. O mesmo é observado na microscopia (b) (SZWAl_25), entretanto observa-se grãos e poros maiores. Na micrografia (c) (SZWCr_25) nota-se grãos menores com poucos precipitados e presença de grandes poros. Na (d) (SZWMn_25) observa-se grãos grandes e irregulares, formação de precipitados, poros intra granulares e precipitados no interior dos poros. Observa-se grãos uniformes, com poros intra granulares, e formação de precipitados nas micrografias (e) (SZWCo_25), (f) (SZWCu_25) e (g) (SZWV_25). Nas micrografias (h) à (o) pode-se observar grãos bastante pequenos, da dimensão dos precipitados, além de grande quantidade de poros.

O aumento da concentração dos dopantes interfere negativamente no processo de densificação, isto é, aumentando a concentração dos dopantes, diminuem o tamanho de grão e a densidade das amostras, Tabela 12. Acredita-se que os dopantes têm preferência em reagir com o agente densificante do sistema, o ZnO, precipitando ou segregando no contorno de grão, dificultando o crescimento de grão e a densificação do sistema, devido a somatória da concentração dos dopantes na matriz de SnO₂ serem maior que 1% em mol de cátions. Os sistemas dopados com Nb₂O₃, CoO, MnO₂ e CuO, permaneceram densos, concordando com a literatura ^(6, 8,15, 36-38, 41 e 42), pois estes dopantes também são utilizados como agentes densificantes. O Cr₂O₃ inibe a densificação, entretanto, é responsável por um alto coeficiente de não linearidade, como indica a literatura ^(15 e 48).

3.3.5 – Densidade e Tamanho Médio de Grãos

A Tabela 12 apresenta as densidades, os tamanhos médios de grãos, as temperaturas de início de densificação e de máxima taxa de variação linear, e também a variação de massa dos compactos dos sistemas SZW-Dopantes, após serem sinterizados.

Tabela 12: Sistema SZW-Dopante: densidade (ρ), tamanho médio dos grãos (G), temperatura de início de densificação (T_i), temperatura de máxima taxa de variação linear (T_m) e variação de massa (Δm).

Amostra	ρ (%)	G (μm)	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Δm (%)
SZWNb_25	97,6	6,64	840	1150	1,6
SZWAl_25	96,0	9,18	870	1240	1,3
SZWCr_25	92,7	5,20	850	1210	1,1
SZWMn_25	97,0	8,67	870	1205	1,0
SZWCo_25	95,0	5,57	860	1210	0,8
SZWCu_25	96,6	7,10	870	1205	1,1
SZWV_25	92,8	5,78	800	1215	1,0
SZWNb_50	92,5	4,00	—	—	0,5
SZWAl_50	92,5	3,00	—	—	0,6
SZWCr_50	90,7	1,60	—	—	0,4
SZWMn_50	91,1	2,60	—	—	0,4
SZWCo_50	90,3	2,50	—	—	0,4
SZWCu_50	94,9	2,23	875	1200	0,2
SZWV_50	87,8	1,52	815	1200	0,4

A Tabela 12 indica, que os sistemas com menores quantidades de dopantes densificam mais e possuem grãos maiores. Dentre os sistemas estudados, irão ser mantidos, apenas os sistemas com densidades em torno de 95% ou maiores, pois sistemas não densos possuem baixa resistência mecânica, que expostos a bruscas oscilações de tensão, podem quebrar ou sofrer rachaduras, danificando o dispositivo. E também podem ocorrer interações, entre os gases contidos nos poros das amostras e os contornos de grãos, alterando as suas características físico-químicas. Ainda na Tabela 12 é possível observar a temperatura em que se inicia o processo de densificação, e também a temperatura de máxima taxa de variação linear. E ainda a variação de massa que ocorreu durante a sinterização, em que se verifica que sistemas com alta densificação, perdem mais massa, isto é, fecham os poros, eliminando gases e tornando-se mais densos, no entanto esta perda de massa é pequena, em torno de 1%.

3.3.6 – Influência de diferentes condições de sinterização (forno tubular e dilatômetro) na densidade dos sistemas.

Como as análises de densidade, medidas nas amostras com menor concentração de dopante, foram sinterizadas em dilatômetro e as amostras com maior concentração de dopante, em forno tubular, os resultados de densidade observados poderiam ter sido influenciados, em maior parte, pelas condições de sinterização, e em menor parte, pela concentração dos dopantes. Assim, foram preparados novos compactos dos sistemas SZWCu_50 e SZWV_50, que são os sistemas com maior e menor densidade, respectivamente. As amostras com maior concentração de dopante foram sinterizadas em dilatômetro, a 1500°C em atmosfera de O₂ e com taxa de aquecimento constante de 5°C/min, mesmas condições das amostras com menor concentração de dopante,

A Figura 32 apresenta os resultados de dilatometria, realizados a 1500°C em atmosfera de O₂ e com taxa de aquecimento constante de 5°C/min, para as amostras SZWCu_25, SZWV_25, SZWCu_50 e SZWV_50.

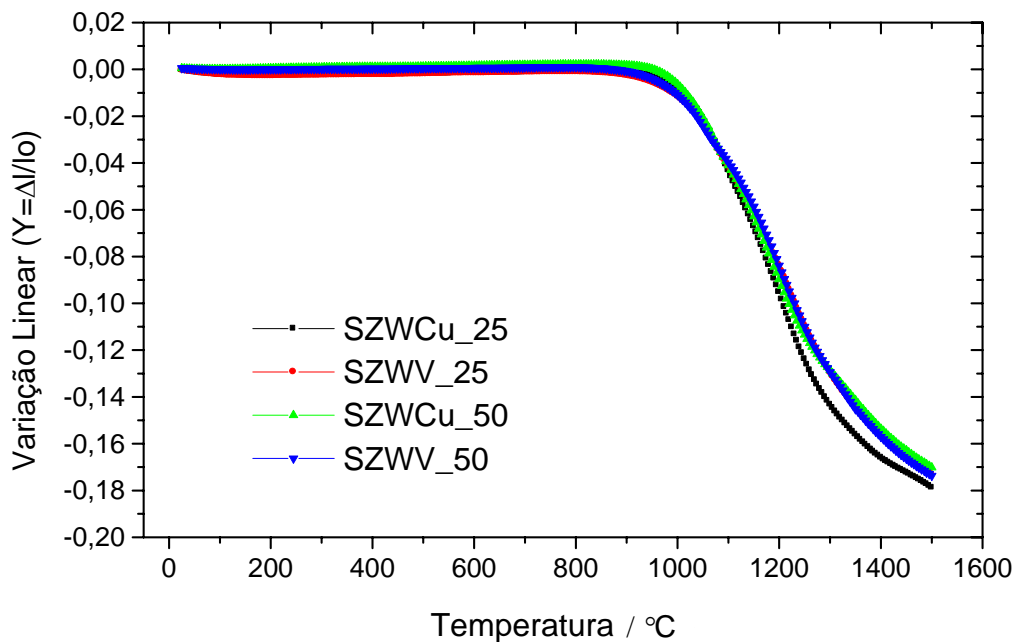


Figura 32: Resultados de variação linear, obtidos por dilatometria, realizados a 1500°C em atmosfera de O₂ e com taxa de aquecimento constante de 5°C/min.

Através da Figura 32, foi possível observar que a variação linear sofrida pelas amostras SZWCu_25, SZWV_25, SZWCu_50 e SZWV_50, durante o processo de sinterização, os valores de temperatura de início de densificação e temperatura de máxima taxa de variação linear são semelhantes, o que evidencia que o mecanismo de sinterização que rege estes sistemas é o mesmo. E que a duplicação da concentração do dopante não influenciou significativamente o mecanismo de sinterização.

A Tabela 13 apresenta os valores de temperatura de início de densificação e temperatura de máxima taxa de variação linear, obtidos para os sistemas SZWCu_25, SZWV_25, SZWCu_50 e SZWV_50.

Tabela 13: Temperatura de início de densificação (T_i) e temperatura de máxima taxa de variação linear (T_m).

Amostra	T_i (°C)	T_m (°C)
SZWCu_25	870	1205
SZWV_25	800	1215
SZWCu_50	875	1200
SZWV_50	815	1200

Verificou-se que as temperaturas de início de densificação e de máxima taxa de retração linear, para as amostras SZWCu_50 e SZWV_50, tiveram comportamento bem semelhante ao das amostras SZWCu_25 e SZWV_25, afirmando que mesmo dobrando-se a concentração do dopante, de 0,025% em mol para 0,050% em mol, pouco influencia sobre os mecanismos de sinterização e sobre os parâmetros T_i e T_m , Tabela 13.

A diferença de temperatura de início de densificação, entre as amostras contendo CuO e VCl₃ como dopantes, está no fato do CuO formar uma fase líquida, dificultando a formação de pescoços e atrasando o início da sinterização.

A Tabela 14 apresenta as diferenças de densidade das amostras SZWCu_50 e SZWV_50, utilizando diferentes condições de sinterização.

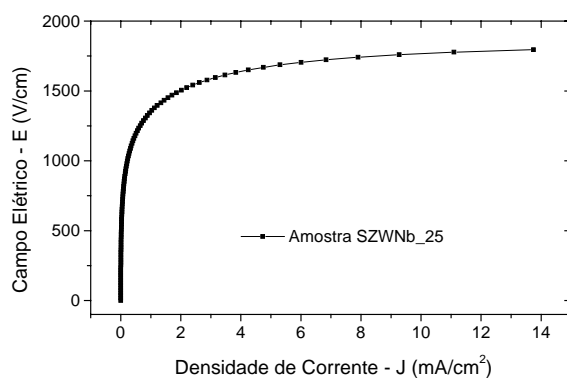
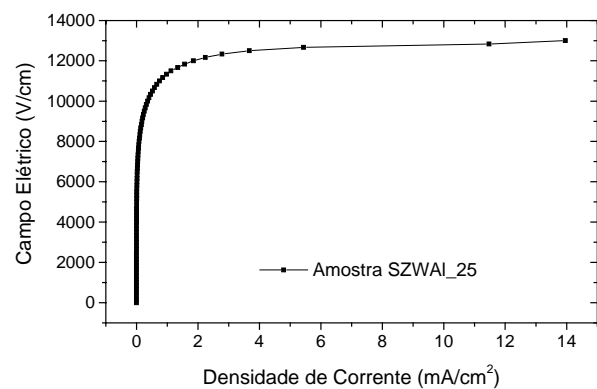
Tabela 14: Densidade (ρ).

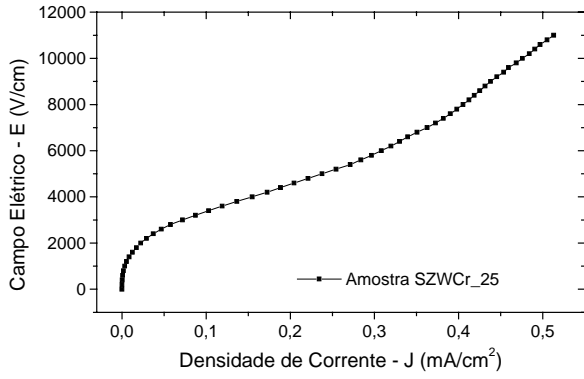
Amostra	ρ (%) – dilatometro	ρ (%) – forno tubular	Diferença de ρ (%)
SZWCu_50	93,8	94,9	1,1
SZWV_50	90,1	87,8	2,3

Através da Tabela 14, observa-se que as densidades dos sistemas se mantiveram constantes em ambas as análises, tanto em forno tubular, à 1.400°C, por 3h, e com taxa de aquecimento e resfriamento constantes de 5°C/min, quanto em dilatometro, à 1.500°C, ambas as análises utilizaram atmosfera de O₂. É interessante notar, que após sinterizada em dilatometro, a amostra SZWCu_50 teve sua densidade aumentada em 1,1%, entretanto, a amostra SZWV_50 teve um decréscimo na densidade de 2,3%, ou seja, em relação as densidade dos sistemas SZW-Dopantes, ambos (dilatometro e forno tubular) são equivalentes nas condições em que foram utilizados.

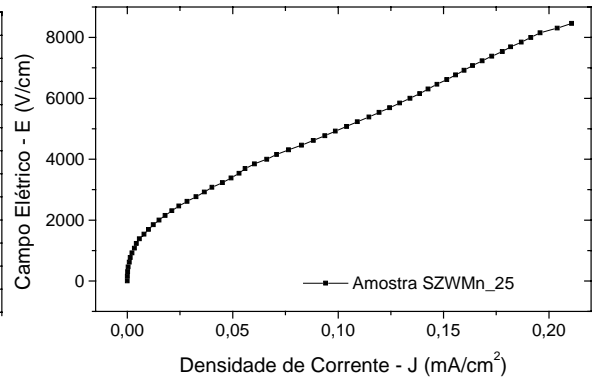
3.3.7 – Caracterização Elétrica

Os gráficos da Figura 33 ilustram os resultados obtidos, através de análises de caracterização elétrica, para as amostras do sistema SZW-Dopantes, sinterizadas à 1.400°C, por 3h, e com taxa de aquecimento e resfriamento constantes de 5°C/min, em atmosfera de O₂.

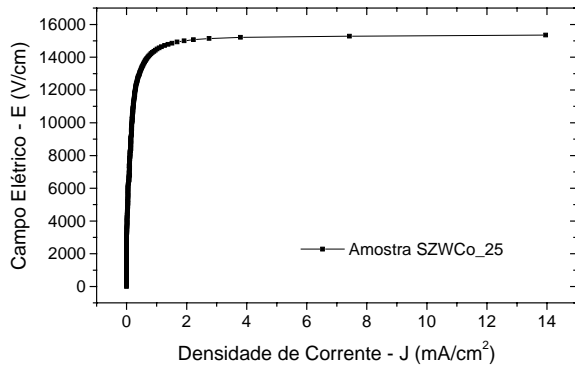
**(a)****(b)**



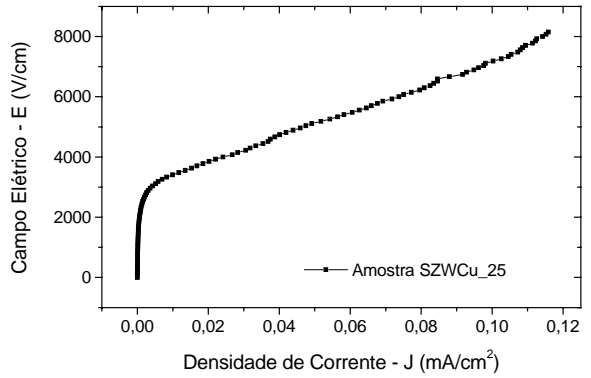
(c)



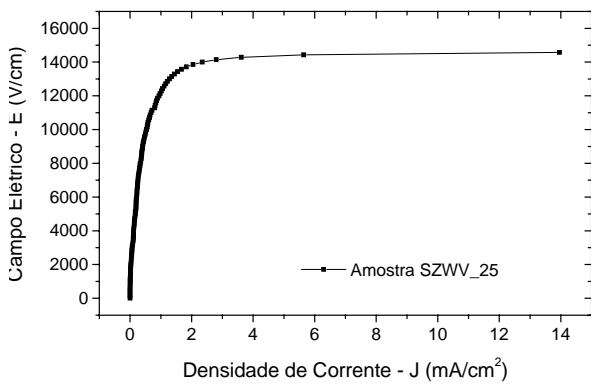
(d)



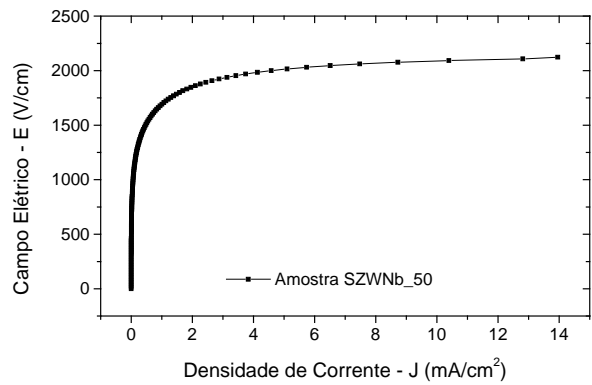
(e)



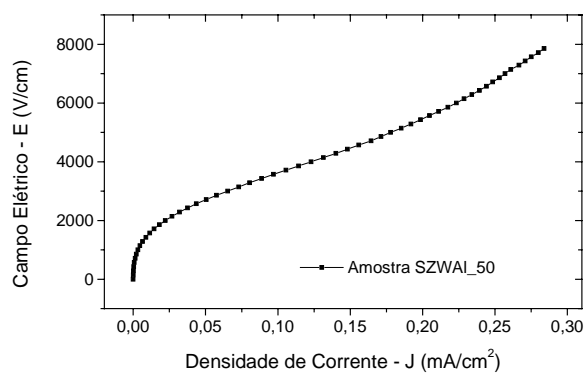
(f)



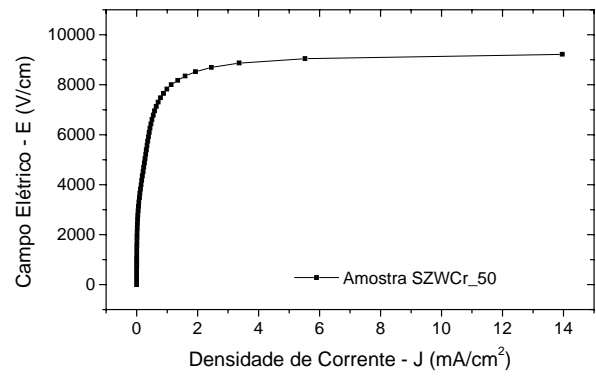
(g)



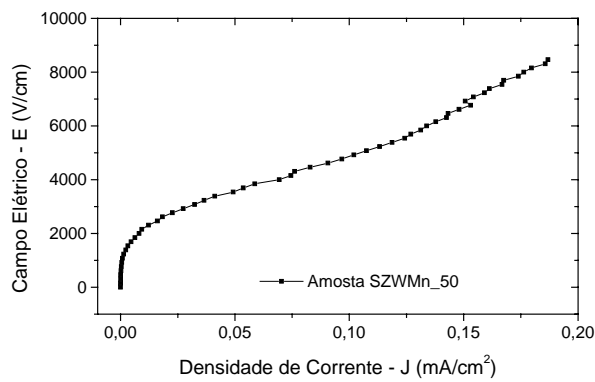
(h)



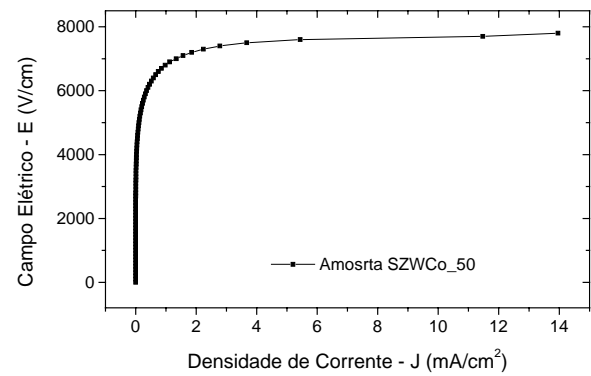
(i)



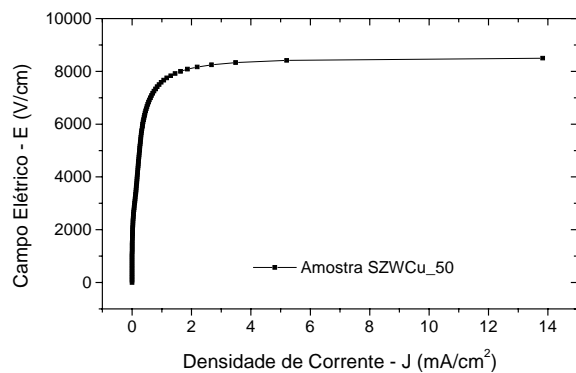
(j)



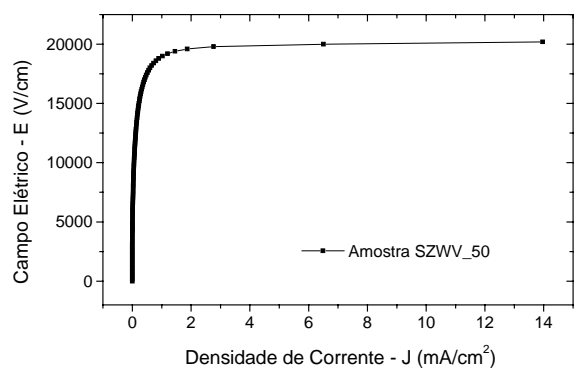
(l)



(m)



(n)



(o)

Figura 33: Gráficos obtidos, a partir das análises de caracterização elétrica, para todas as composições propostas nesta etapa do trabalho.

A Tabela 15 apresenta os parâmetros obtidos através dos gráficos de caracterização elétrica, tais como: coeficiente de não linearidade, tensão de ruptura, corrente de fuga e resistividade, além dos valores densidade, tamanho médio de grãos e tensão por grão dos sistemas.

Tabela 15: Sistema SZW-Dopante: densidade (ρ), coeficiente de não linearidade (α), tensão de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f), resistividade (R), tamanho médio dos grãos (G) e tensão por grão (E_G).

Amostra	ρ (%)	α	E_r (V/cm)	I_f (mA/cm ²)	R (ohm.m)	G (μ m)	E_G (V/grão)
SZWNb_25	97,6	8,8	1.352	0,18	$1,3 \times 10^4$	6,64	0,9
SZWAI_25	96,0	21,4	11.427	0,08	$1,1 \times 10^5$	9,18	10,5
SZWCr_25	92,7	1,7	—	—	$1,8 \times 10^{5*}$	5,20	—
SZWMn_25	97,0	1,8	—	—	$3,6 \times 10^{5*}$	8,67	—
SZWCo_25	95,0	47,7	14.550	0,16	$1,7 \times 10^5$	5,57	8,1
SZWCu_25	96,6	3,2	—	—	$5,6 \times 10^{5*}$	7,10	—
SZ WV_25	92,8	15,1	12.375	0,40	$1,3 \times 10^5$	5,78	7,1
SZWNb_50	92,5	11,0	1.692	0,13	$1,6 \times 10^4$	4,00	0,7
SZWAI_50	92,5	1,8	—	—	$2,3 \times 10^{5*}$	3,00	—
SZWCr_50	90,7	15,1	7.286	0,38	$8,0 \times 10^4$	1,60	1,2
SZWMn_50	91,1	2,0	—	—	$3,7 \times 10^{5*}$	2,60	—
SZWCo_50	90,3	20,0	6.815	0,19	$6,7 \times 10^4$	2,50	1,7
SZWCu_50	94,9	21,4	7.674	0,28	$8,1 \times 10^4$	2,23	1,7
SZ WV_50	87,8	51,8	19.158	0,16	$2,1 \times 10^5$	1,52	2,9

(—) Amostras que não apresentaram comportamento varistor.

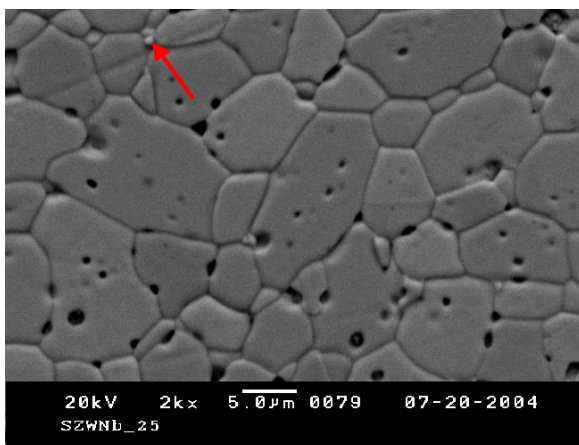
* Resistividade medida na região inferior à 1mA/cm².

As discussões dos resultados de caracterização elétrica, Figura 33 e Tabela 15, estão apresentadas no item 3.3.10 – *Discussão Geral*, em que são discutidos amplamente com os demais resultados obtidos neste trabalho.

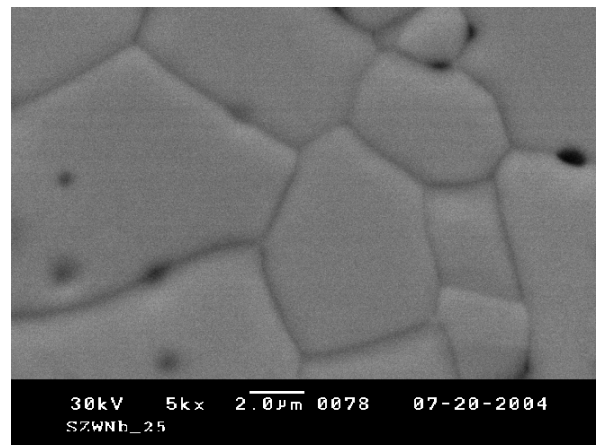
3.3.8 – MEV/EDS

Através dos gráficos de caracterização elétrica, Figura 33 e da Tabela 15 pode-se observar que das amostras analisadas, obtiveram comportamento varistor, as amostras SZWNb_25, SZWAl_25, SZWCo_25, SZWV_25, SZWNb_50, SZWCr_50, SZWCo_50, SZWCu_50, e SZWV_50. Dentre as amostras com comportamento varistor optou-se por continuar a pesquisa com aquelas que tiveram densidades iguais ou superior a 95%, ou seja, as amostras SZWNb_25, SZWAl_25, SZWCo_25, e SZWCu_50. Estas foram às amostras selecionadas para realização de MEV/EDS.

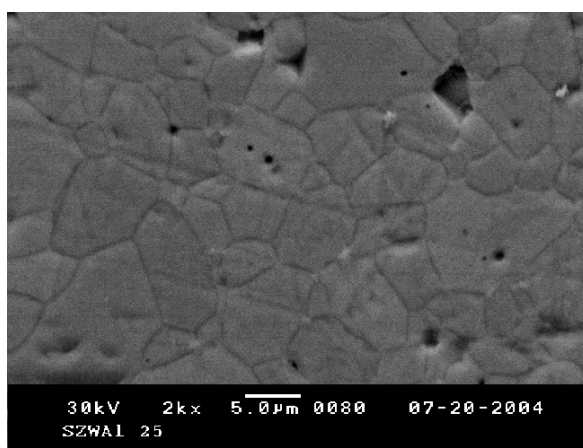
A Figura 34 apresenta as micrografias das amostras polidas, obtidas por MEV. Cada amostra foi micrografada com ampliação de 2000 e 5000 vezes.



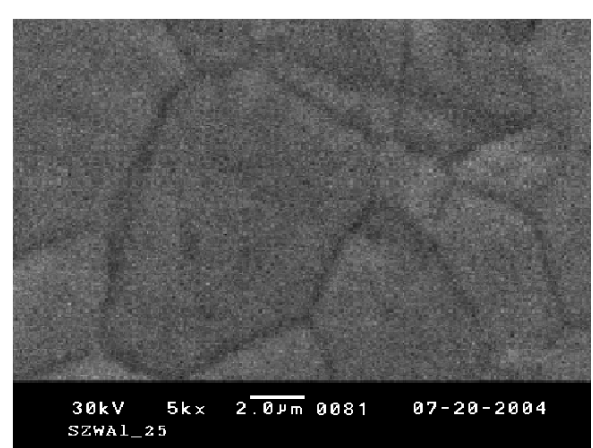
(a)



(b)



(c)



(d)

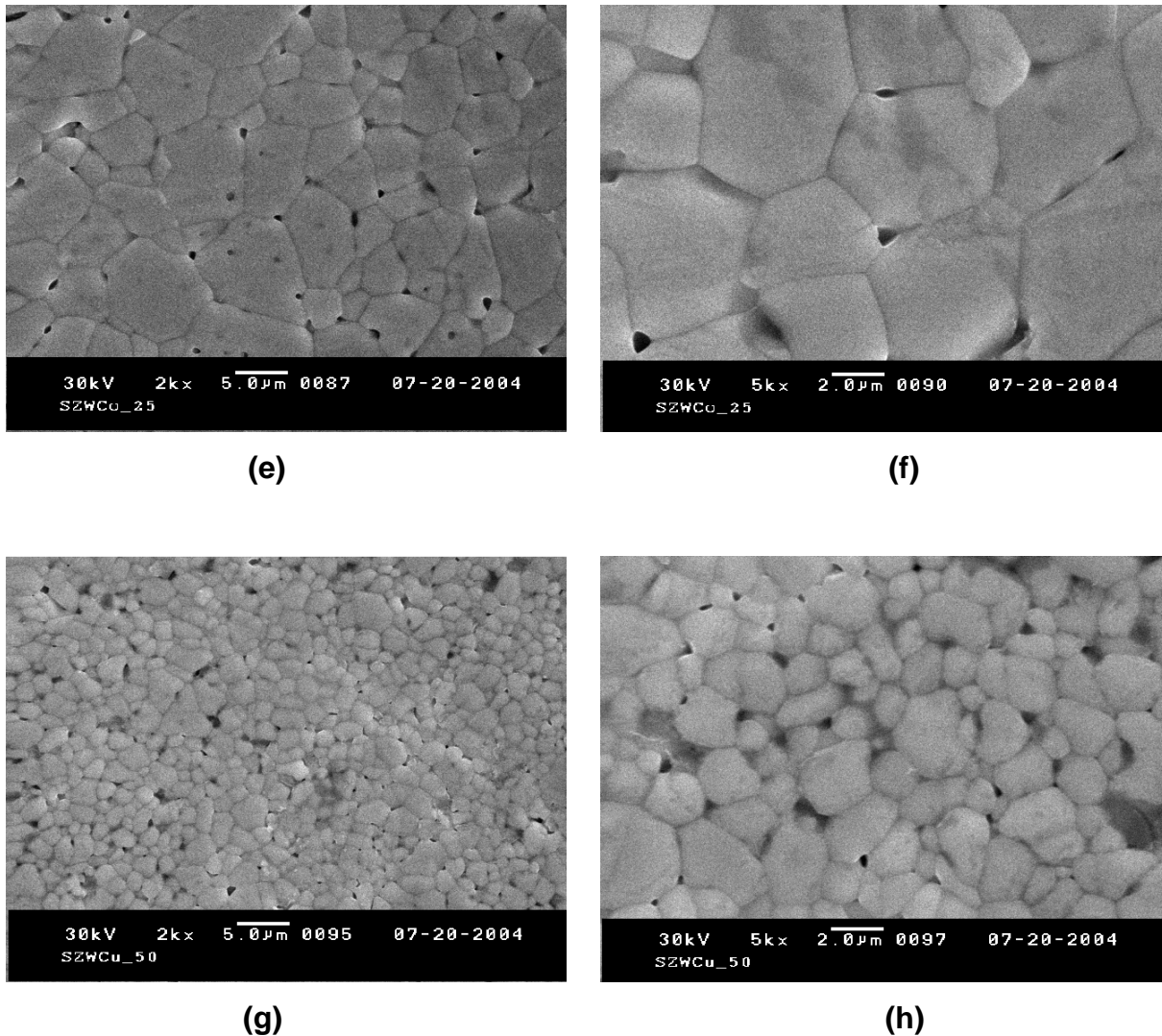


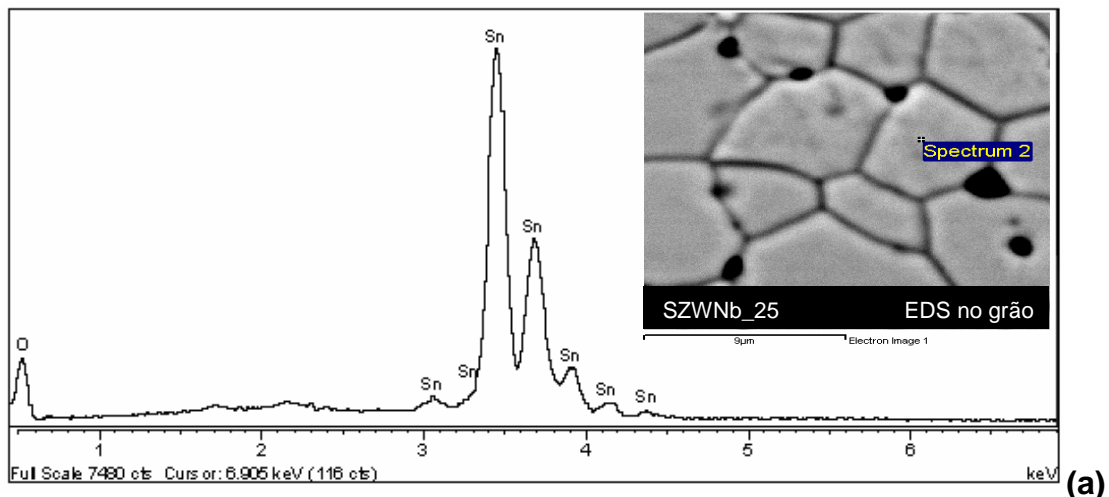
Figura 34: Micrografias das amostras polidas, obtidas por MEV, com ampliações de 2.000 e 5.000 vezes: (a) SZWNb_25, (b) SZWNb_25, (c) SZWAl_25, (d) SZWAl_25, (e) SZWCo_25, (f) SZWCo_25, (g) SZWCu_25 e (h) SZWCu_25.

É possível observar, através da figura acima, que a amostra SZWNb_25 possui grãos de tamanhos elevados e não uniformes, além de alta porosidade residual, tanto intra-granulares, quanto inter-granulares. Esses poros inter-granulares indicam que a densificação e o crescimento de grãos durante a sinterização foram rápidos, não havendo tempo para que os poros fossem eliminados. Uma possível maneira de eliminar os poros inclusos no grão seria diminuir a taxa de aquecimento/resfriamento durante o processo de sinterização, para que os poros pudessem ser eliminados, gerando compactos com menor

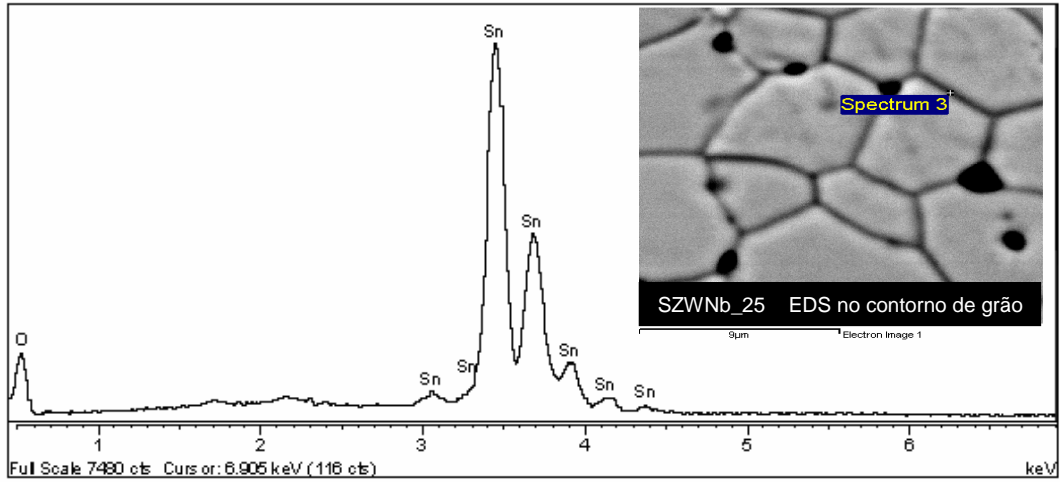
porosidade. É possível também, observar a formação de precipitados nos contornos de grãos.

A amostra SZWAI_25 possui grãos com tamanhos elevados e não uniformes, além de porosidade inferior ao da amostra SZWNb_25. Pois nesta, há poros do tamanho de grãos que, possivelmente, foram formados pela perda de grãos arrancados, durante o processo de polimento. Observou-se, durante o polimento, que a amostra tem elevada dureza, o que dificultou o polimento. Também observou-se alguns precipitados, formados nas regiões de contorno de grão. A amostra SZWCo_25, também possui grãos com tamanhos elevados e não uniformes, porosidade residual intra e inter-granulares, além da formação de precipitados. Já a amostra SZWCu_50, devido a sua maior concentração de dopante, 0,050% em mol de CuO, acredita-se na formação de uma quantidade maior de segregações e precipitados, o que dificulta o processo de densificação e crescimento de grão. Portanto, a amostra possui grãos pequenos, relativamente uniformes, muitos poros e, provavelmente, a formação de precipitados. Devido aos grãos terem a mesma dimensão dos precipitados, é difícil diferenciar grãos de precipitados.

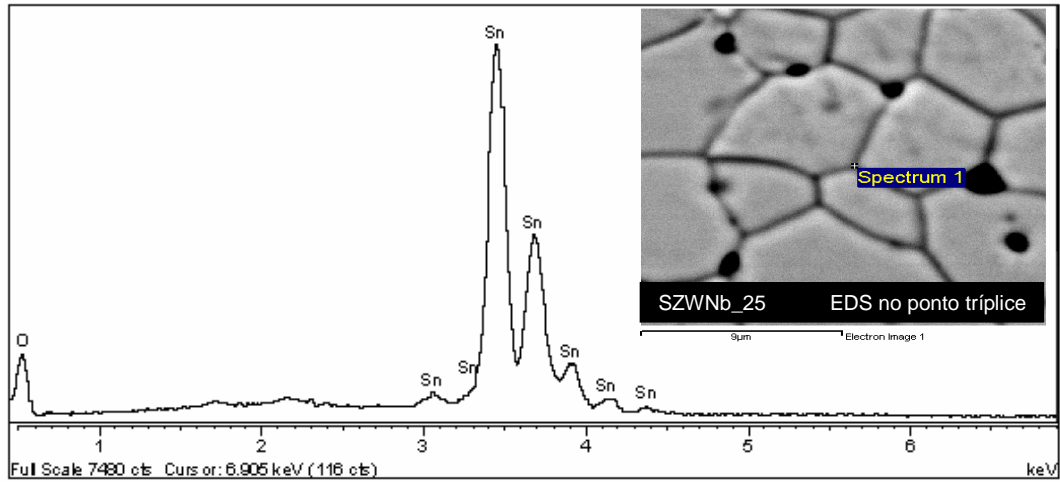
A Figura 35 ilustra os resultados, obtidos por MEV/EDS, para as amostras SZWNb_25, SZWAI_25, SZWCo_25 e SZWCu_50, em diferentes regiões: grão, contorno de grão, ponto tríplice e região escura observada nas micrografias.



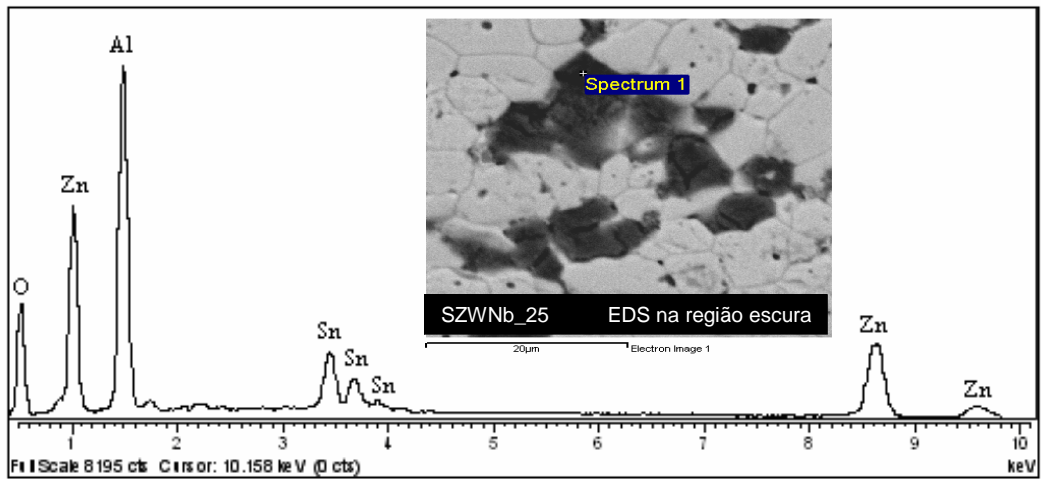
(a)



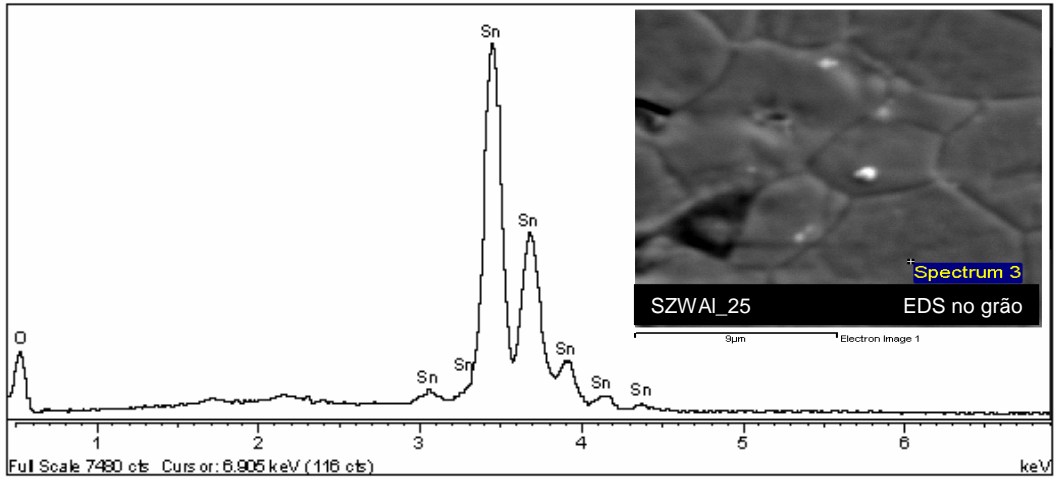
(b)



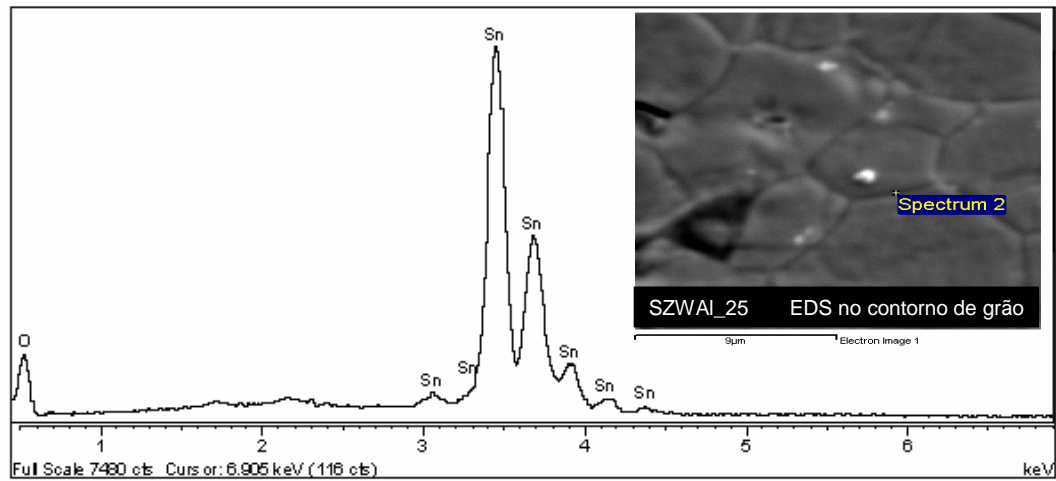
(c)



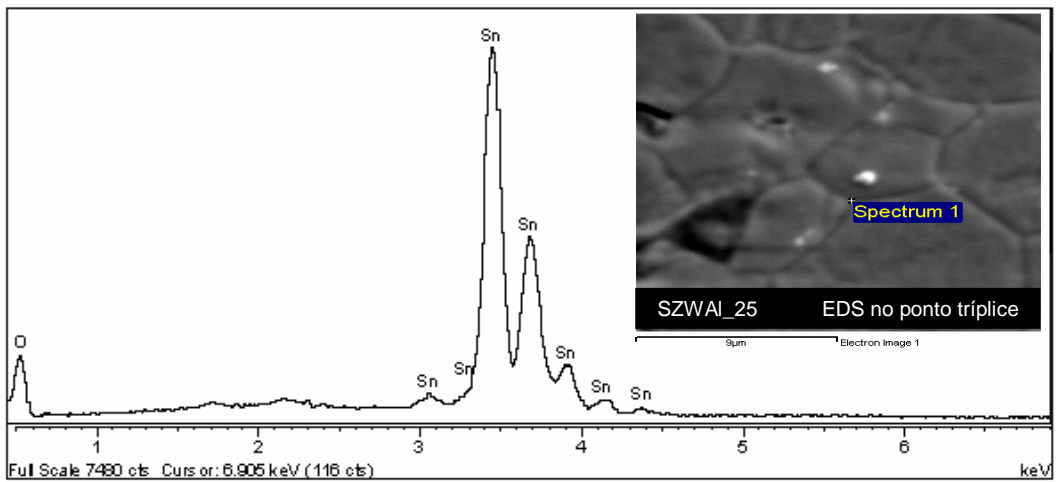
(d)



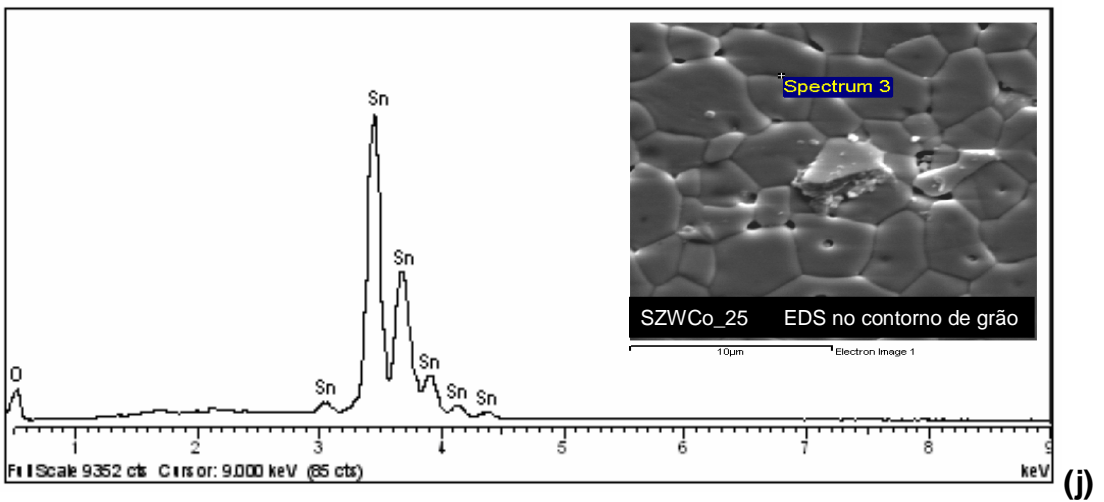
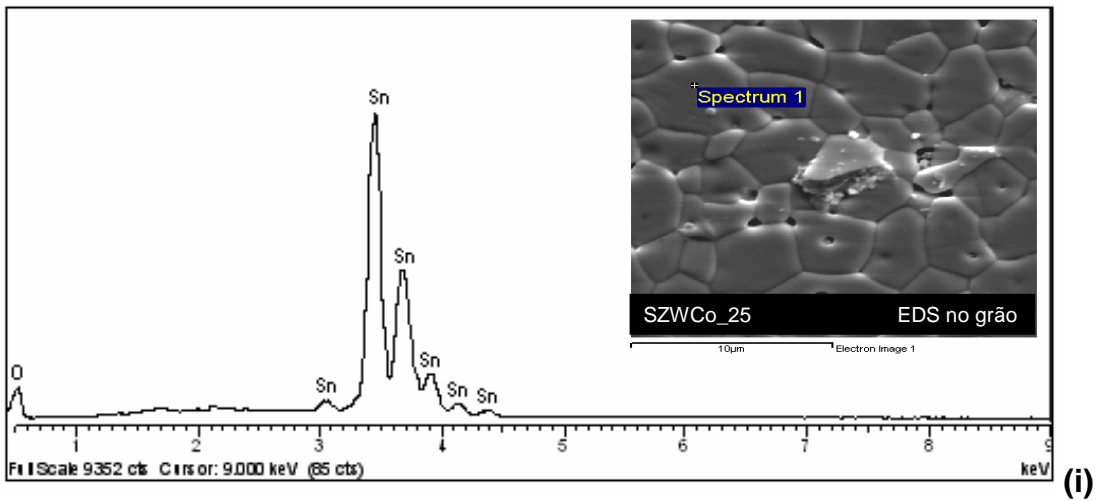
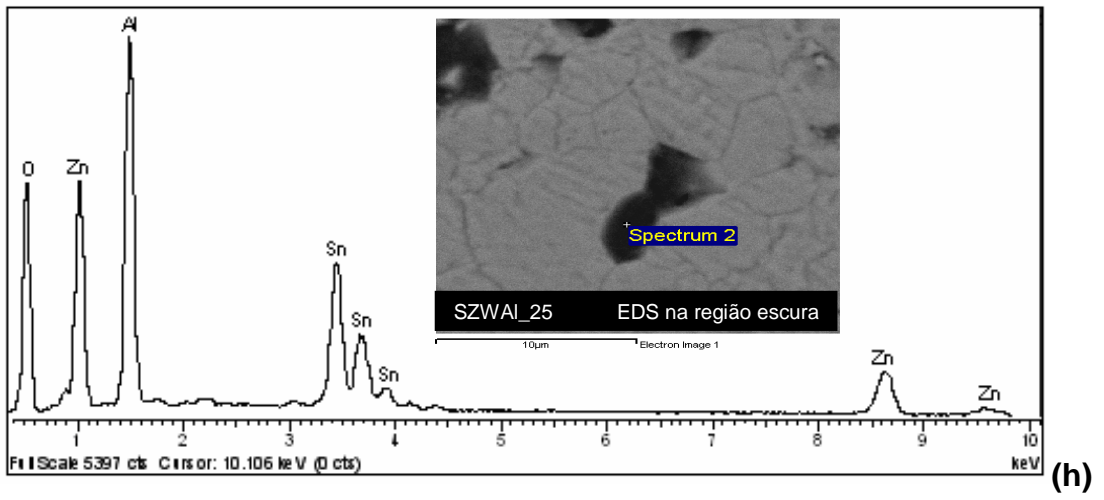
(e)

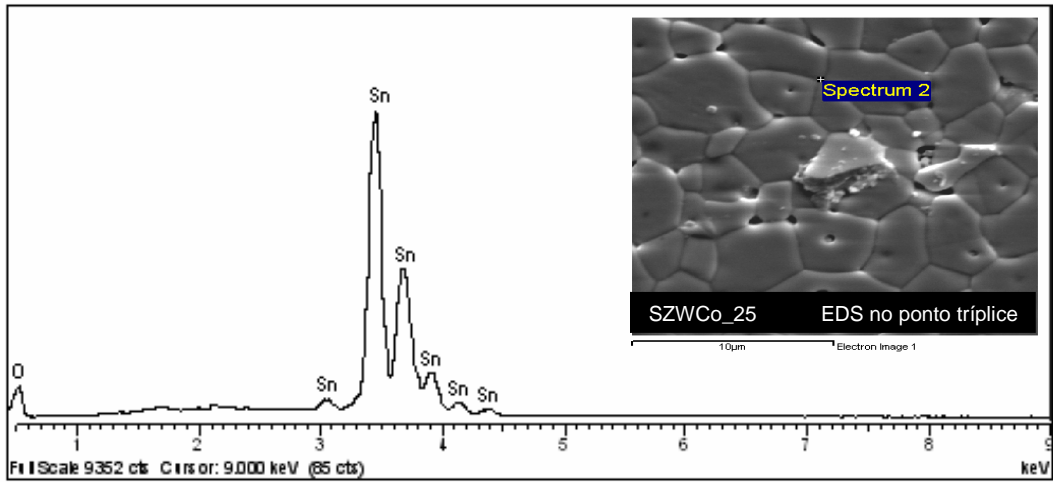


(f)

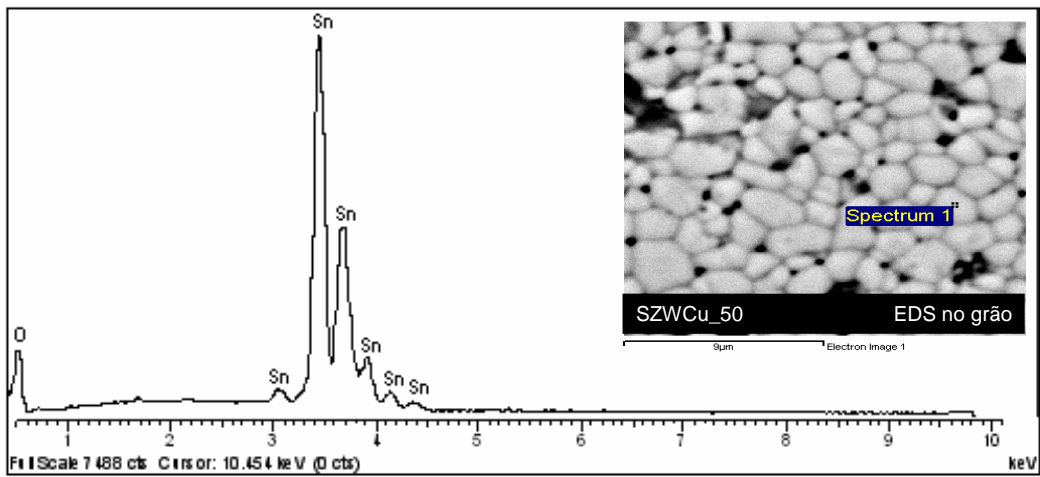


(g)

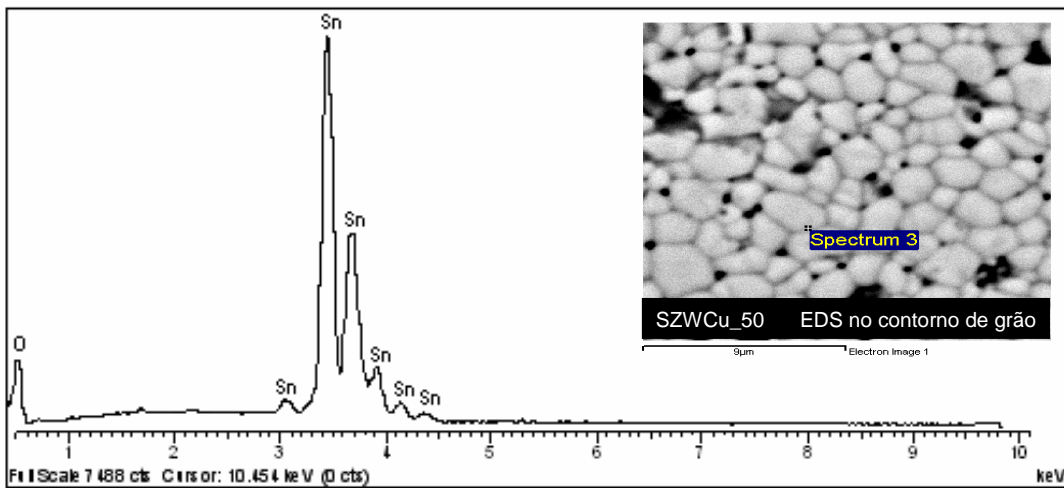




(k)



(l)



(m)

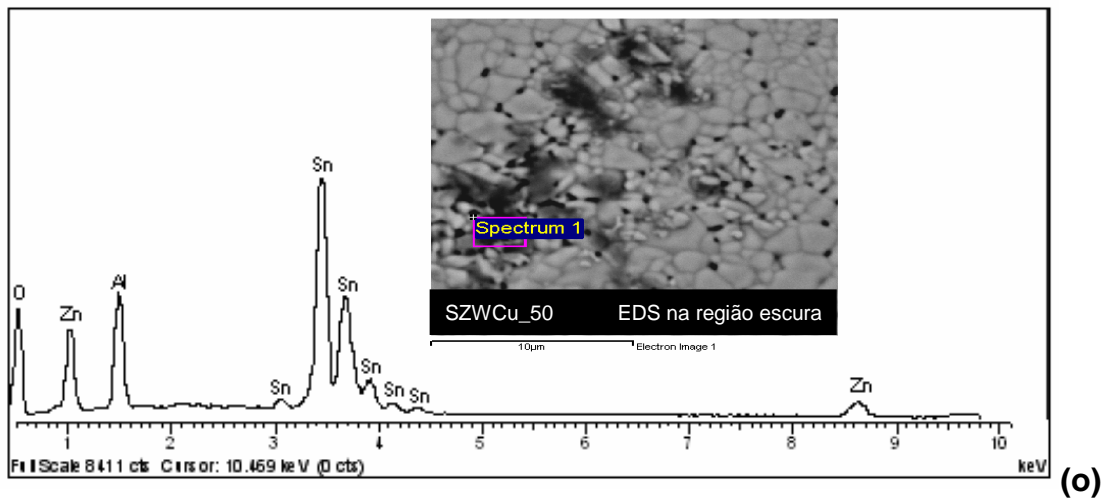
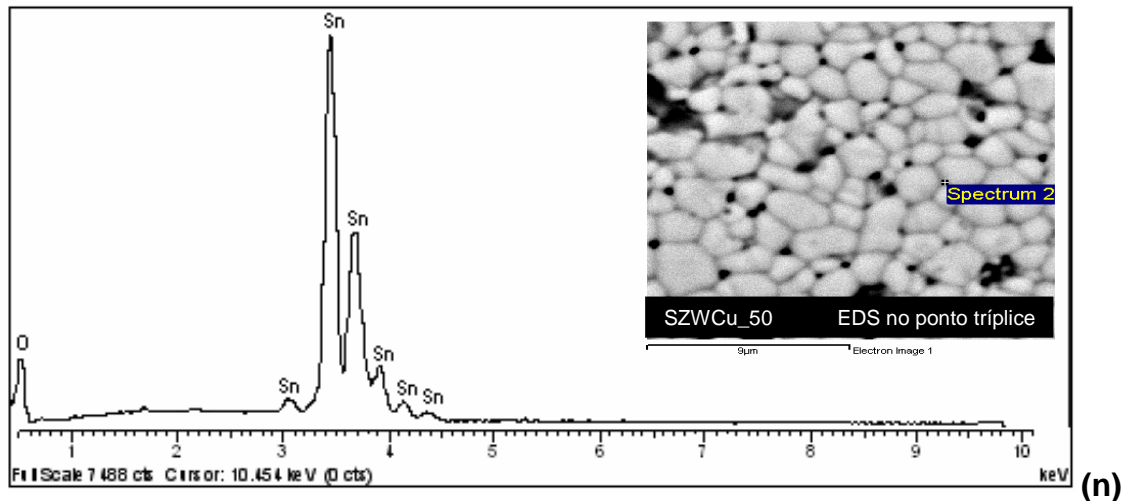


Figura 35: Resultados obtidos, por MEV/EDS, para as amostras SZWNb_25, SZWAl_25, SZWCo_25 e SZWCu_50, em diferentes regiões: grão, contorno de grão, ponto tríplice e precipitado.

Os difratogramas, obtidos por EDS, itens (a), (b), (c), (e), (f), (g), (i), (j), (k), (l), (m) e (n) da Figura 35, apresentam resultados bem semelhantes para as diferentes amostras: SZWNb_25, SZWAl_25, SZWCo_25 e SZWCu_50, e em diferentes regiões destas amostras: grãos, contornos de grãos e ponto tríplices, aparecendo apenas picos de Sn e O. Isto porque a técnica de análise de EDS, acoplada a MEV, não permite analisar um pequeno ponto da amostra com elevado grau de exatidão, sendo assim, a análise realizada no contorno de grão e ponto tríplice não aponta a verdadeira composição da região, mas sim, a fase majoritária, SnO₂, que se encontra numa concentração muito maior e ao redor do local que se pretendia analisar, visto que o efeito da emissão de Raios X ocorre em uma região de 1μ³.

Os itens (d), (h) e (o) foram obtidos nas regiões mais escuras da amostra. Como a análise de MEV foi realizada utilizando a técnica de elétrons retro-espalhados, as regiões mais escuras correspondem aos elementos com massas moleculares menores que a massa molecular do SnO_2 , Figura 37. Observa-se que estas regiões mais escuras são ricas em Zn e Al, mesmo para as amostras que não continham Al como um dos dopantes. Acredita-se que estas regiões são ricas em segregações de ZnO, o que explica a presença de picos de Zn nos difratogramas. Estas regiões devem possuir uma dureza menor que as demais regiões da amostra, permitindo arrancar fragmentos da amostra durante o polimento. O Al_2O_3 utilizado no polimento deve ter depositado nestas falhas formadas durante o polimento, surgindo os picos de Al observados nos difratogramas (d), (h) e (o).

Essas regiões mais escuras não foram observadas na amostra SZWCo_25. As concentrações dos demais dopantes: WO_3 , Nb_2O_5 , CoO e CuO são baixas para serem detectadas pelo equipamento.

3.3.9 – MET/EDS e Difração de Elétrons

A Figura 36 apresenta as micrografias, obtidas por MET, para as amostras SZWCr_25 e SZWAI_25.

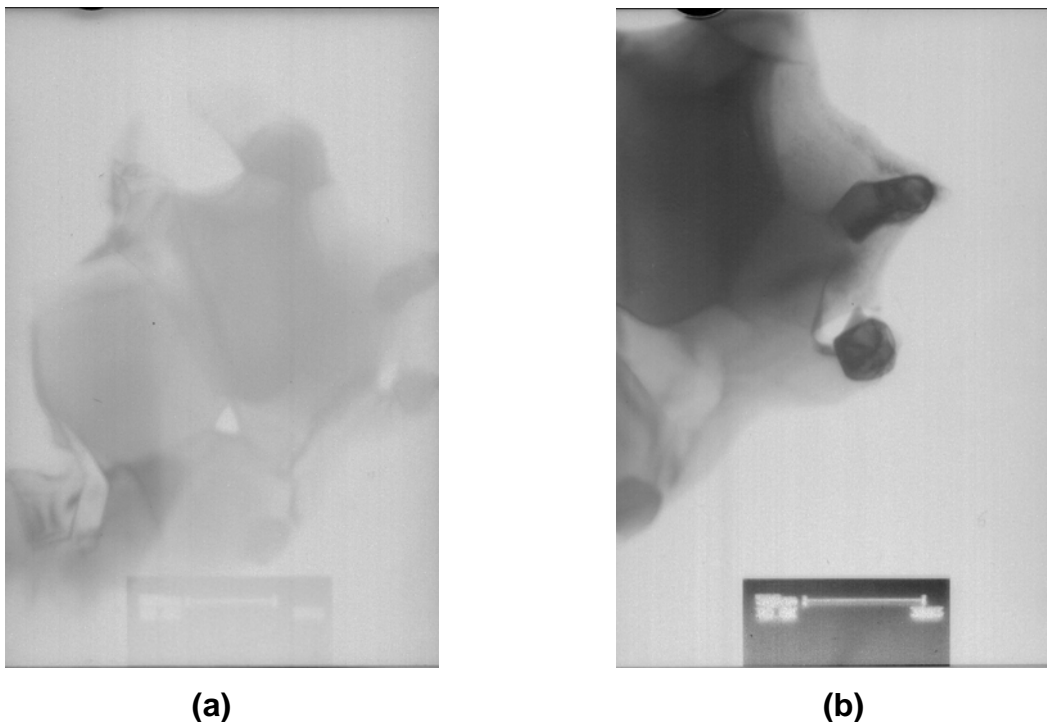
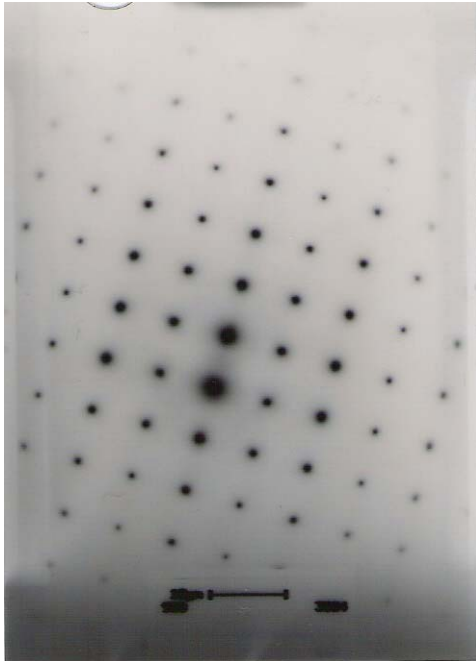
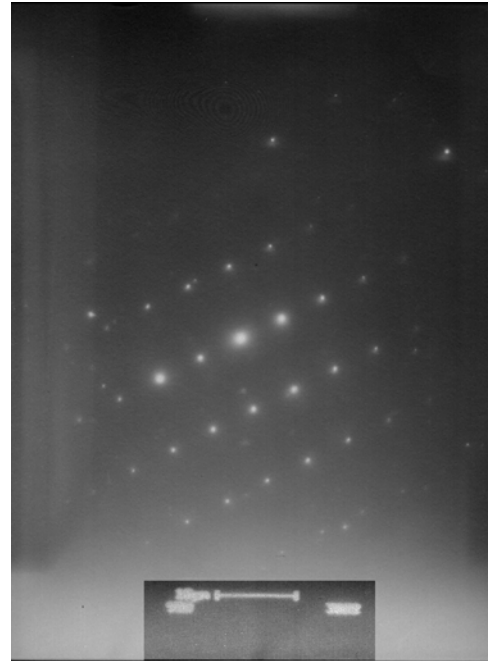


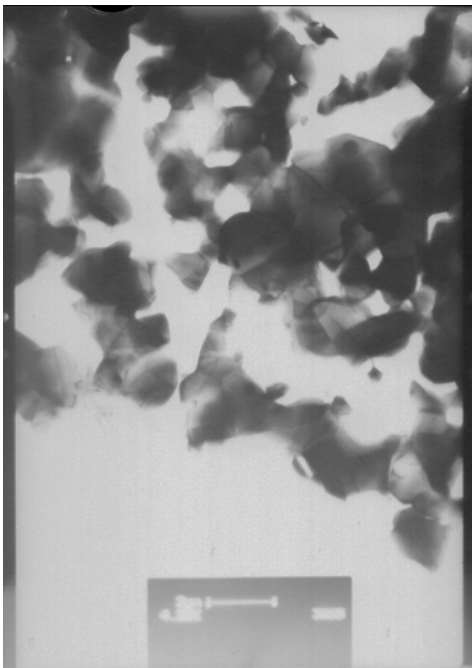
Figura 36: Micrografias, obtidas por MET, para a amostra SZWCr_25 (a) grãos, contornos de grãos e precipitado, (b) precipitado.



(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 36 (continuação): Difrações de elétrons, obtidas por MET/EDS, para a amostra SZWCr_25: (c) difração de elétrons do grão e (d) difração de elétrons do precipitado. E micrografias da amostra SZWAl_25: (e) grãos e contornos de grãos, (f) precipitado.

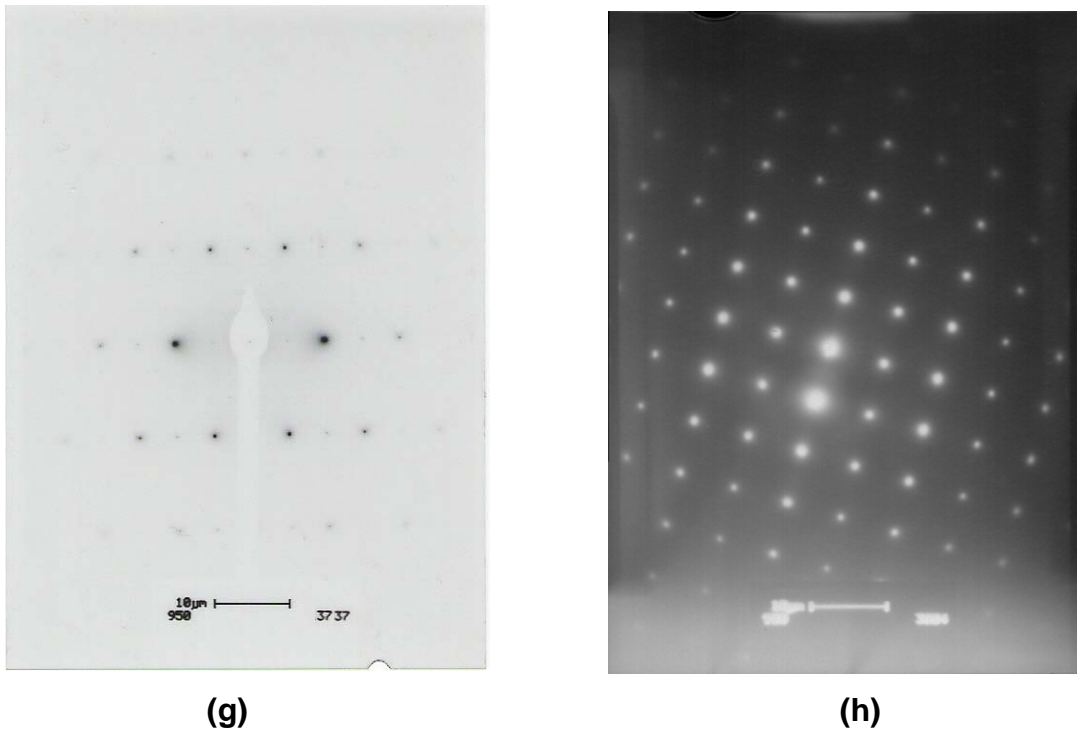


Figura 36 (continuação): Difrações de elétrons, obtidas por MET/EDS, para a amostra SZWAI_25: **(g)** difração de elétrons do grão e **(h)** difração de elétrons do precipitado.

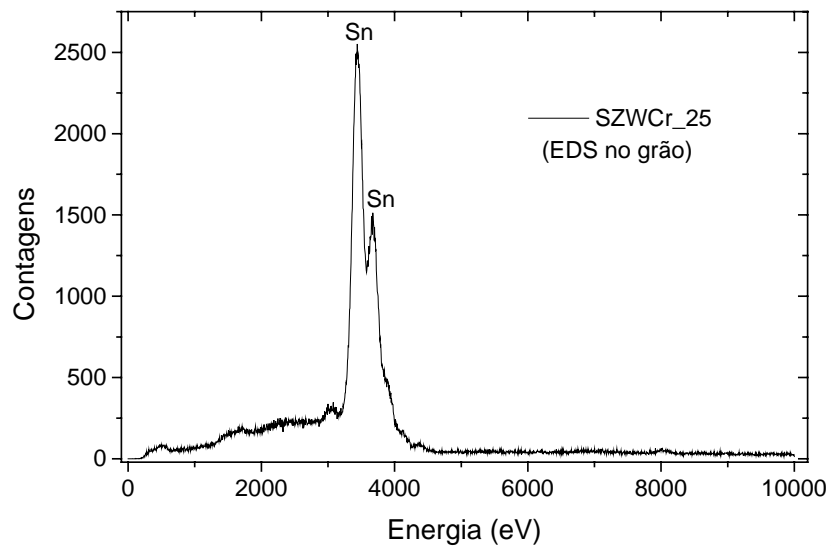
A micrografia (a) foi obtida, com uma ampliação de 22.000 vezes, para a amostra SZWCr_25, sendo nela observada: grãos, seus contornos e também precipitados. A micrografia (b) é uma ampliação de 30.000 vezes da micrografia (a), dando destaque aos precipitados. A micrografia (c) traz a difração de elétrons realizada no grão e a (d) no precipitado. A micrografia (e), com ampliação de 4.500 vezes, apresenta uma visão panorâmica da amostra SZWAI_25, em que observa-se grãos e contornos. A ampliação da micrografia (e) gerou a micrografia (f), com ampliação de 30.000 vezes, em que observa-se partes de grãos e um precipitado. As imagens (g) e (h) trazem a difração de elétrons realizada no grão e no precipitado, respectivamente. Através da Figura 36 pode-se observar uma grande quantidade de precipitados, como também foi observado por MEV. Estes precipitados prejudicam a densificação e o crescimento dos grãos.

Através das análises de difrações de elétrons, realizados nos grãos de ambas as amostras, observou-se resultados praticamente idênticos. Quando compara-se os valores de d_{hkl} das amostras, com os valores de d_{hkl} padrões da literatura, observa-se que os valores de d_{hkl} , obtidos para as amostras, é o mesmo da cassiterita, o indica que o grão é constituído essencialmente de SnO_2 . Há um pequeno desvio

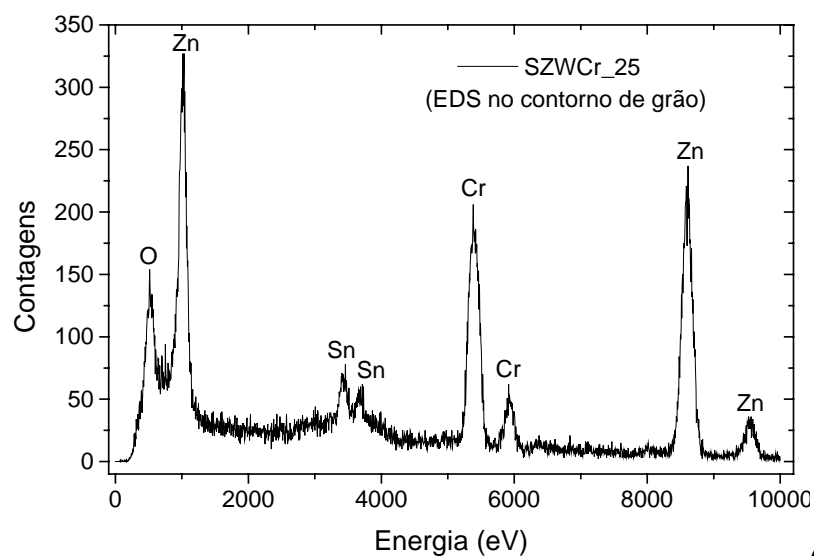
entre os valores obtidos e os da literatura, isto porque parte dos dopantes formam solução sólida substitucional, como SnO_2 , alterando os parâmetros da rede cristalina do mesmo, como estudado e discutido anteriormente.

Os valores de d_{hkl} , obtidos para os precipitados das amostras, não coincidem com os valores padrões de d_{hkl} dos óxidos utilizados nas respectivas amostras, isto confirma que uma nova fase é formada por dois ou mais óxidos, entretanto não foi possível verificar a composição que constitui os precipitados.

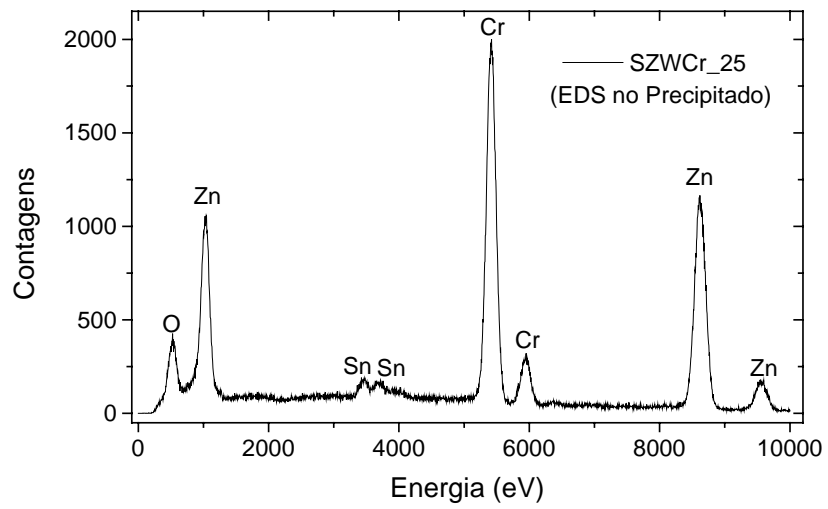
A Figura 37 apresenta os espectros de EDS, para as amostras SZWCr_25 e SZWAI_25, referentes às micrografias, obtidas por MET, da Figura 36.



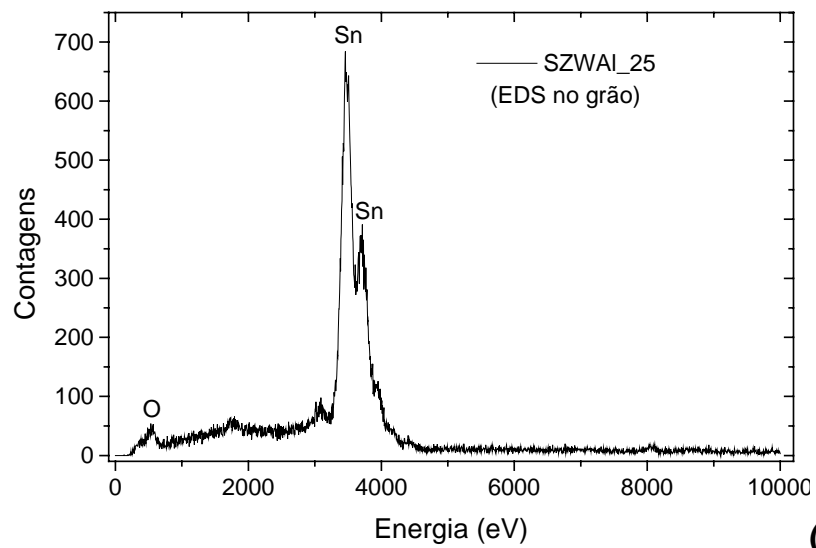
(a)



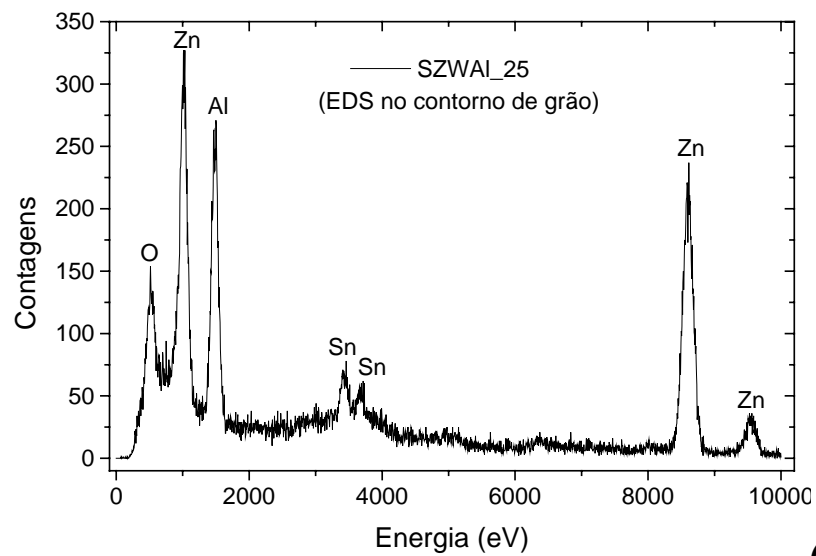
(b)



(c)



(d)



(e)

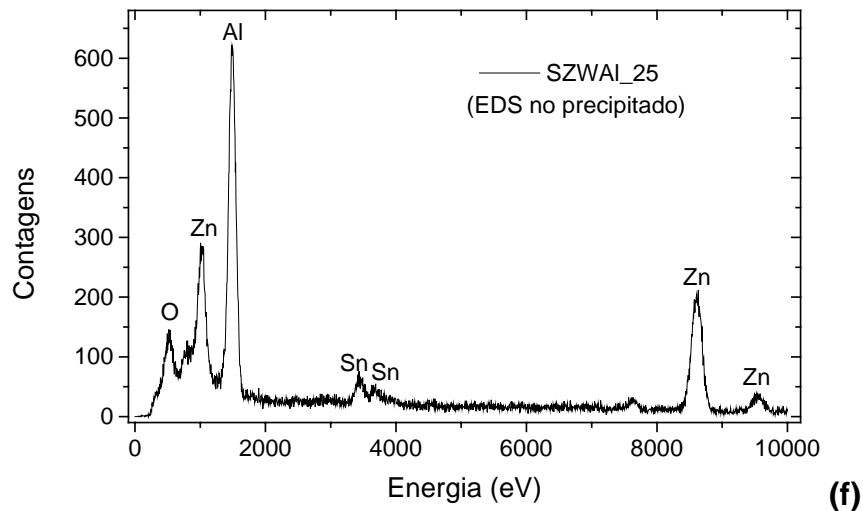


Figura 37: Resultados de EDS (MET/EDS) para as amostras SZWCr_25 e SZWAI_25.

Como verificado por difração de elétrons e confirmado por EDS, através das micrografias (a) e (d) da Figura 37, os grãos das amostras SZWCr_25 e SZWAI_25 são constituídos basicamente por SnO_2 . A amostra SZWCr_25 apresenta contornos de grãos ricos em Zn e Cr, com pequena concentração de Sn, micrografia (b). Já os precipitados formados são constituídos principalmente pelo dopante quaternário, Cr_2O_3 , seguido por uma menor concentração de ZnO e uma pequena concentração de SnO_2 , micrografia (c). A amostra SZWAI_25 apresenta comportamento semelhante ao da amostra SZWCr_25, isto é, apresenta contornos de grãos ricos em Zn e Al com pequena concentração de Sn, micrografia (e), e os precipitados formados são constituídos principalmente pelo dopante quaternário, Al_2O_3 , seguido por uma menor concentração de ZnO e uma pequena concentração de SnO_2 , micrografia (f). O W não foi detectado em nenhuma das regiões das amostras devido à baixa concentração do dopante WO_3 (0,01% em mol) presente nas amostras. Portanto baseado apenas nos resultados de MET/EDS, é difícil afirmar em que região das amostras o W se encontra. Sabe-se que altas concentrações do dopante (0,5% em mol) formam precipitados, Figuras 26 e 27.

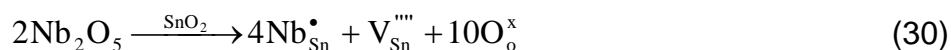
3.3.10 – Discussão Geral

A Tabela 16 traz alguns dos resultados relevantes dos sistemas SZ, SZW e SZW-Dopantes, já apresentados e discutidos nas tabelas 5, 7 e 15, porém agora, esses resultados estão sendo apresentados em uma única tabela para serem comparados e discutidos. Lembrando-se que nem todos os sistemas foram sinterizados nas mesmas condições.

Tabela 16: Sistemas SZ, SZW e SZW-Dopante: densidade (ρ), coeficiente de não linearidade (α), tensão de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f), resistividade (R), tamanho médio dos grãos (G) e tensão por grão (E_G).

Amostra	ρ (%)	α	E_r (V/cm)	I_f (mA/cm ²)	R (ohm.cm)	G (μ m)	E_G (V/grão)
SZ_0,95	97,9	—	—	—	—	22,3	—
SZ_2,0	96,4	—	—	—	—	12,0	—
SZ1W1	96,0	1,6	—	—	$6,9 \times 10^4$	5,8	—
SZ1W5	93,8	1,4	—	—	$1,0 \times 10^5$	5,2	—
SZ2W1	95,8	1,3	—	—	$3,1 \times 10^4$	5,4	—
SZ2W5	94,2	1,4	—	—	$1,3 \times 10^5$	5,4	—
SZWNb_25	97,6	8,8	1.352	0,18	$1,3 \times 10^4$	6,6	0,9
SZWAI_25	96,0	21,4	11.427	0,08	$1,1 \times 10^5$	9,2	10,5
SZWCr_25	92,7	1,7	—	—	$1,8 \times 10^{5*}$	5,2	—
SZWMn_25	97,0	1,8	—	—	$3,6 \times 10^{5*}$	8,7	—
SZWCo_25	95,0	47,7	14.550	0,16	$1,7 \times 10^5$	5,7	8,1
SZWCu_25	96,6	3,2	—	—	$5,6 \times 10^{5*}$	7,1	—
SZ WV_25	92,8	15,1	12.375	0,40	$1,3 \times 10^5$	5,8	7,1
SZWNb_50	92,5	11,0	1.692	0,13	$1,6 \times 10^4$	4,0	0,7
SZWAI_50	92,5	1,8	—	—	$2,3 \times 10^{5*}$	3,0	—
SZWCr_50	90,7	15,1	7.286	0,38	$8,0 \times 10^4$	1,6	1,2
SZWMn_50	91,1	2,0	—	—	$3,7 \times 10^{5*}$	2,6	—
SZWCo_50	90,3	20,0	6.815	0,19	$6,7 \times 10^4$	2,5	1,7
SZWCu_50	94,9	21,4	7.674	0,28	$8,1 \times 10^4$	2,2	1,7
SZ WV_50	87,8	51,8	19.158	0,16	$2,1 \times 10^5$	1,5	2,9

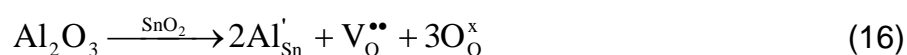
Ao adicionar Nb₂O₅ ao sistema SZW, verificou-se que houve um aumento da densidade e do tamanho de grão devido à geração de vacâncias de estanho, indicando que o Nb₂O₅ forma solução sólida com o sistema, segundo a equação abaixo:



Acredita-se que o Nb₂O₅ até 0,025% em mol do cátion esteja em solução sólida, porém uma pequena parte pode estar precipitando como é possível observar, através da Figura 34-a, há a formação de alguns precipitados que se acredita ser uma fase rica em Nb₂O₅ e/ou ZnO. Quando se aumenta a concentração para 0,050% em mol ocorre uma diminuição na densidade final e tamanho médio de grão devido a um provável aumento de precipitados nos contornos de grãos do Nb₂O₅ que excede o limite de solução sólida.

As amostras contendo Nb₂O₅ apresentaram $\alpha=8,8$ para a amostra SZWNb_25 e $\alpha=11,0$ para a amostra SZWNb_50, formando uma barreira de potencial nos contornos de grãos, gerando um dispositivo varistor. A corrente de fuga ideal, encontrada nos varistores comerciais, está em torno de 0,1mA/cm²⁽⁵⁶⁾, porém obteve-se uma corrente de fuga maior, 0,18mA/cm² para a amostra SZWNb_25 e 0,13mA/cm² para a amostra SZWNb_50. A tensão de barreira por grão ideal para a geração de um varistor é de 2 a 4V/grão⁽⁵⁷⁾ entretanto obteve-se 0,9V/grão para a amostra SZWNb_25 e 0,7V/grão para a amostra SZWNb_50. E a tensão de ruptura obtida foi de 1350V/cm, gerando um varistor de média tensão com aproximadamente 127V/0,94mm para o sistema com 0,025% em mol de Nb₂O₅, ao dobrar a concentração do dopante a tensão de ruptura eleva para 1690V/cm, ou seja, 127V/0,75mm.

Quando adicionado ao SnO₂, o Al₂O₃ pode formar solução sólida conforme equação abaixo:

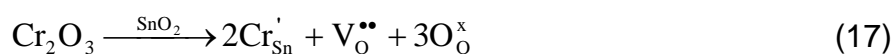


A adição do Al₂O₃ não altera a densidade do sistema até 0,025% em mol, porém aumenta o tamanho médio de grão. Ao aumentar a concentração do Al₂O₃

para 0,050% em mol, acredita-se que assim como o Nb_2O_5 , o excesso de Al_2O_3 aumenta o número de precipitados, diminuindo a densidade e o tamanho médio de grãos.

Ao acrescentar Al_2O_3 ao sistema SZW observa-se que a amostra passou a ter comportamento varistor, $\alpha=21,4$, entretanto a tensão de ruptura é elevada $E_r=11.427V/cm$. O sistema SZWNb_25 possui elevada tensão por grão $E_G=10,5V/grão$ e corrente de fuga melhor que os varistores comerciais, $I_f=0,08mA/cm^2$. Já o aumento da concentração de Al_2O_3 para 0,050% em mol, aumenta a formação de precipitados dificultando o crescimento de grão e a densificação aumentando a resistividade da amostra a ponto de não apresentar comportamento varistor, Figura 33-i.

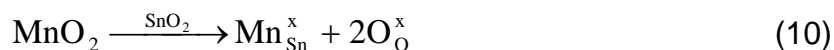
O acréscimo de Cr_2O_3 ao sistema faz com que a densidade e o tamanho de grão diminuam consideravelmente, portanto propõem-se que grande parte do Cr_2O_3 precipite ou segregue nos contornos. A parte que estaria em solução sólida obedeceria a equação:



A adição de baixa concentração de Cr_2O_3 , 0,025% em mol no sistema SZW não influencia no coeficiente de não linearidade do sistema inicial, pois continua ôhmico. Entretanto a amostra tem sua resistividade duplicada, indicando que a maior parte do dopante está segregando no contorno, Figura 37-c. Porém ao dobrar-se a concentração do dopante, Cr_2O_3 , aumenta-se o número de defeitos criados na rede cristalina e com isso aumenta a condutividade, atingindo-se a tensão de ruptura e observando-se um comportamento não linear, $\alpha=15,1$. Porém devido à baixa densidade do sistema cerâmico, 91%, este não pode ser utilizado com varistor.

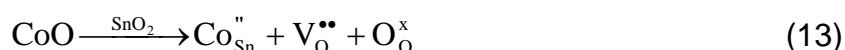
A amostra SZWCr_50 também apresenta baixa tensão por grão (1,2V/grão) e altos valores de tensão de ruptura (7280V/cm) e corrente de fuga (0,38mA/cm²), ou seja, a amostra tem comportamento varistor de alta tensão, porém com grande perda de corrente.

Acredita-se que o MnO_2 forme solução sólida com o sistema a base de SnO_2 , obedecendo a seguinte equação:



O MnO_2 favorece a densificação e o crescimento de grão do sistema até 0,025% em mol, ao aumentar a concentração de MnO_2 para 0,050% em mol há um decréscimo da densidade e tamanho médio de grão, pois se acredita que o excesso do dopante segrega no contorno. Devido ao MnO_2 possuir a mesma valência do SnO_2 , não ocorreu modificação no coeficiente de não linearidade do sistema inicial SZW, ou seja, a amostra contendo MnO_2 continuou ôhmica, e teve um aumento na resistividade, devido a prováveis formações de segregados e/ou precipitados, nos contornos de grãos.

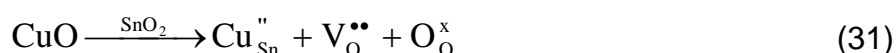
Os sistemas contendo CoO como dopante formam solução sólida com o SnO_2 gerando vacâncias de oxigênio conforme equação abaixo:



Este dopante não interferiu significativamente na densidade e tamanho de grão do sistema até 0,025% em mol. Porém ao dobrar a concentração do dopante, mais uma vez tem-se uma diminuição dos tamanhos médios de grãos e das densidades, pelo mesmo motivo, aumento de precipitações dos óxidos nos contornos após o limite de solução sólida.

As amostras contendo CoO apresentaram comportamento varistor, amostra SZWCo_25 apresentou $\alpha=47,7$ e a amostra SZWCo_50 $\alpha=20,0$ e altos valores de tensão de ruptura, $E_r=14.500\text{V/cm}$ e $E_r=6.815\text{V/cm}$, respectivamente, elegendo-as varistores de alta tensão. Possuem uma perda de corrente um pouco mais elevada que os varistores comerciais, $I_f=0,16\text{mA/cm}^2$ e $I_f=0,19\text{mA/cm}^2$, respectivamente. E tensão por grão de $8,1\text{V/grão}$ para a amostra SZWCo_25 e $E_G=1,7\text{V/grão}$ para a amostra SZWCo_50.

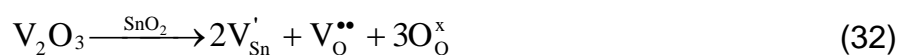
As amostras dopadas com CuO formam solução sólida com o SnO_2 gerando vacâncias de oxigênio conforme equação abaixo:



A amostra SZWCu_25 não apresentou comportamento varistor e teve um elevado aumento em sua resistividade. Já a amostra SZWCu_50 contendo o dobro de dopante, aumentou o número de defeitos na rede cristalina, aumentando a condutividade do sistema gerando comportamento varistor. O dopante CuO provavelmente é mais solúvel em SnO₂, do que os demais dopantes, uma vez que o sistema SZWCu_50 possui alta densidade, se comparada com as demais amostras de mesma concentração de dopantes.

O sistema SZWCu_50 possui $\alpha=21,4$, $E_r=7.674\text{V/cm}$, $I_f=0,28\text{mA/cm}^2$ e $E_G=1,7\text{V/grão}$, isto é, o sistema é considerado um varistor de alta tensão, com uma elevada perda de corrente.

O VCl₃ quando aquecido à temperatura de sinterização se oxida indo a V₂O₃ que solubilizaria em SnO₂, segundo a equação:



Há a possibilidade de que a maior parte do vanádio esteja precipitada, pois baixa concentração do dopante provocam um decréscimo considerável da densidade e tamanho médio de grãos, este comportamento é observado quando utilizados cloretos ao invés de óxidos. As amostras contendo vanádio tiveram comportamento varistor, a amostra SZWV_25 teve um coeficiente de não linearidade de 15,1 e uma tensão de ruptura de 12.375V/cm o que o caracteriza como varistor de alta tensão assim como a amostra SZWV_50 que possui uma E_r ainda maior, $E_r=19.158\text{V/cm}$, o mais elevado entre as amostras estudadas. E também o maior coeficiente de não linearidade, $\alpha=51,8$. A amostra SZWV_25 possui ainda um valor de corrente de fuga regular, $I_f=0,16\text{mA/cm}^2$ e tensão por grão com valor semelhante aos varistores comerciais, 2,9V/grão. Enquanto a amostra ZSWV_50 possui uma alta perda de corrente $I_f=0,40\text{mA/cm}^2$ e tensão por grão de 10,5V/grão.

Analisando os resultados globalmente, se observa três grupos de amostras com comportamentos distintos. O primeiro grupo, dos quais fazem parte as amostras dopadas com Nb₂O₅, Al₂O₃ e VCl₃, o segundo grupo as amostras dopadas com Cr₂O₃, CoO e CuO e o terceiro grupo as amostras dopadas com MnO₂.

No primeiro grupo é observado que o aumento da concentração do dopante aumenta a resistividade, a tensão de ruptura e o coeficiente de não linearidade dos

sistemas. Acredita-se que estes dopantes em baixa concentração formam solução sólida e que parte do dopante precipita ou segrega nos contornos de grãos, entretanto ao dobrar a concentração do dopante, todo o excesso adicionado segregou no contorno de grão, aumentando a resistividade e assim aumentando os valores de coeficiente de não linearidade e tensão de ruptura, além do aumento da concentração dos dopantes aumentarem a porosidade. Observa-se no segundo grupo o inverso do primeiro grupo, ao aumentar a concentração do dopante diminuí os parâmetros R , α e E_r . Talvez o que ocorreu é que maior concentração de dopante criou-se um maior número de defeitos na rede cristalina aumentando a condutividade elétrica do sistema.

Faz parte do terceiro grupo os sistemas dopados com MnO_2 . Independente da concentração deste dopante os sistemas continuam ôhmicos e com elevados valores de resistividade, pois o Mn possui raio iônico semelhante ao do Sn e o SnO_2 MnO_2 tem a mesma estrutura cristalina, estrutura do rutilo, o que sugere que baixa concentração de MnO_2 permitiu que o Mn^{4+} substitua o Sn^{4+} da rede cristalina, como os dois cátions possuem mesma valência não são criados defeitos eletrônicos. E parte do MnO_2 que possivelmente esteja segregado e/ou precipitado aumentou a resistividade do sistema, dificultando a obtenção do comportamento varistor.

3.4 – Composições Propostas

3.4.1 – Sistema SZWNC_o

Os valores de coeficiente de não linearidade, tensão de ruptura e corrente de fuga dependem fundamentalmente da composição das amostras e condições de sinterização, observa-se uma certa relação entre os parâmetros α e E_r , via de regra a tensão de ruptura tem seu valor elevado com o aumento do coeficiente de não linearidade. Entretanto não há relação direta com a corrente de fuga. Para se obter um varistor de baixa tensão, um dos objetivos do trabalho, é necessário aumentar o valor de α e diminuir os valores de E_r e I_f . Na tentativa de se obter um varistor de baixa tensão foi proposta uma nova composição: SnO_2 + 0,98% em mol de ZnO + 0,001% em mol de WO_3 + 0,025% em mol de Nb_2O_5 + 0,01% em mol de CoO.

Nesta nova etapa do trabalho foi utilizado SnO_2 com diferentes graus de purezas, utilizou-se SnO_2 da marca Cesbra com 99,9% de pureza e SnO_2 da marca

Merck com pureza igual a 99,998%. O ZnO que atua como agente densificante teve sua concentração diminuída de 1,00% para 0,98% em mol com o objetivo de manter o sistema denso, porém minimizando ou até evitando a formação de precipitados de SnZnO_3 e outras associações com dopantes, formados em torno de 1,00% em mol de ZnO, o WO_3 teve sua concentração diminuída em 10 vezes, isso porque o WO_3 precipita e/ou segrega nos contornos de grãos aumentando a tensão de ruptura e prejudicando a densificação e o crescimento de grãos, ao diminuir a concentração de WO_3 pretende-se aumentar a densidade e o tamanho médio de grãos, acreditando-se que o WO_3 que ficar em solução sólida aumentará a condutividade do grão abaixando a tensão de ruptura devido ao excesso de elétrons do W em relação ao Sn. A concentração do Nb_2O_5 foi mantida constante, pois como foi observado, este dopante na concentração de 0,025% em mol auxilia o processo de densificação e crescimento de grãos, aumentando a condutividade do grão e desta forma abaixando a tensão de ruptura do sistema. Foi acrescentado 0,01% em mol de CoO, para tentar elevar o coeficiente de não linearidade, pois como observado no sistema SZWCo_25 o CoO agiu com formador de barreira aumentando o coeficiente de não linearidade, porém será utilizado baixa concentração deste dopante para que não haja aumento considerável da tensão de ruptura.

3.4.1.1 – Dilatometria

Através de ensaios de dilatometria foram escolhidas algumas temperaturas para que os compactos fossem sinterizados e foi diminuída a taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min para 2°C/min, pois se observou através Figura 34-a que há poros intragranulares que podem ser eliminados através de uma sinterização mais lenta.

A Figura 38 apresenta os resultados de dilatometria obtidos em atmosfera de O_2 até a temperatura de 1450°C utilizando taxa de aquecimento constante de 2°C/min para os sistemas SZWNC_o_M e SZWNC_o_C.

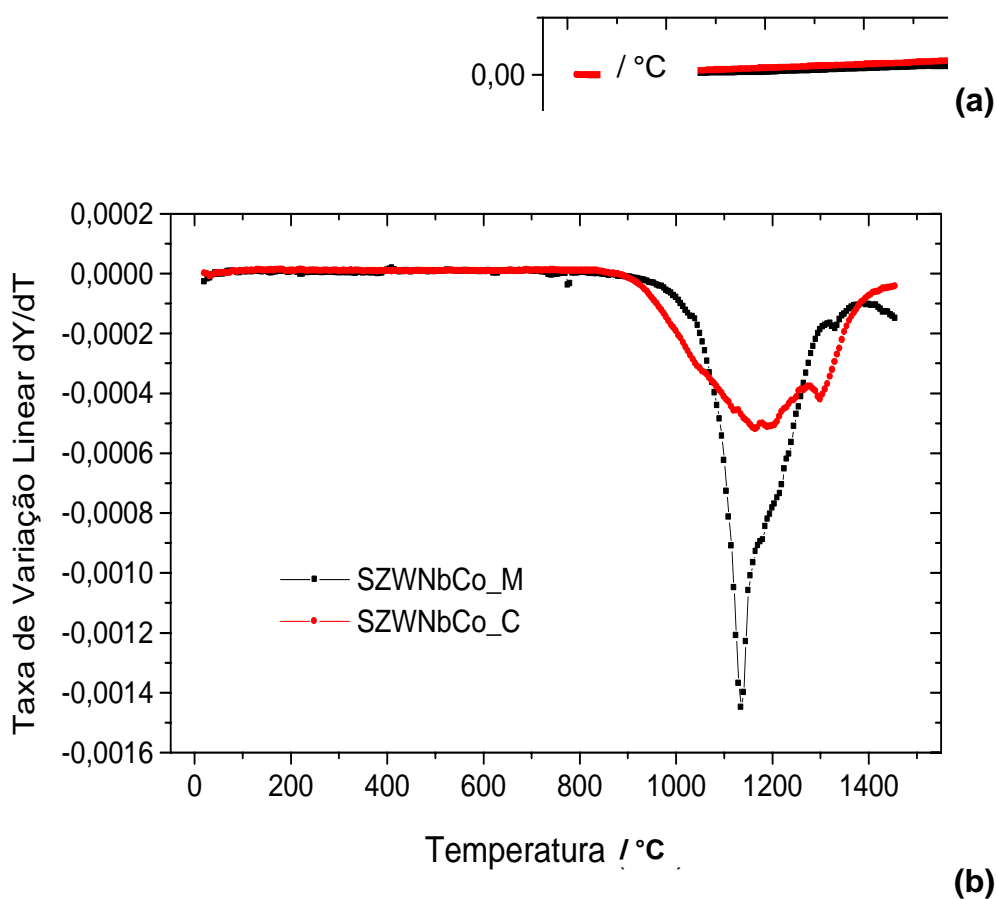


Figura 38: Gráficos de dilatometria obtidos em atmosfera de O_2 até a temperatura de $1450^\circ C$ utilizando taxa de aquecimento constante de $2^\circ C/min$ para os sistemas SZWNCo_M e SZWNCo_C, **(a)** variação linear e **(b)** taxa de variação linear.

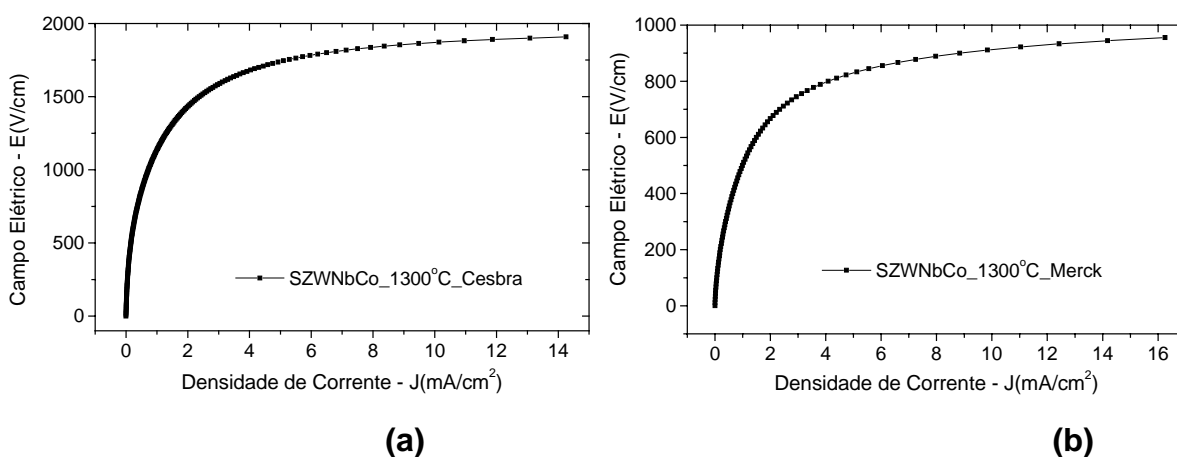
Através da Figura acima se observa que o sistema SZWNCo_M possui uma maior taxa de variação linear, ou seja, a amostra sofre uma maior retração linear ao ser sinterizada eliminando os poros. É possível observar através do gráfico de taxa

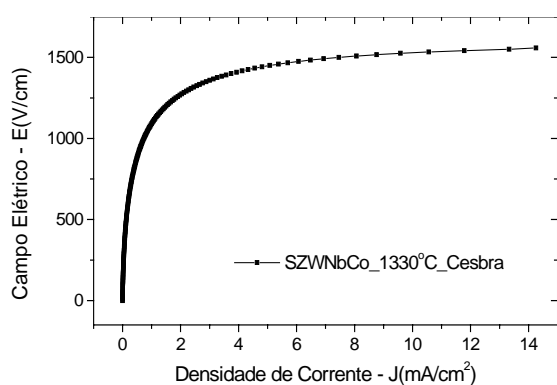
de variação linear que o sistema SZWNC_o_C tem aparência sinuosa com a formação de alguns picos entre as temperaturas de 1100°C e 1350°C, sendo que no estágio inicial de sinterização (até aproximadamente 1200°C) os picos são devido a formação de pescoços e/ou acomodação das partículas e no estágio intermediário (após 1200°C) devido a formação de precipitados.

Observando os gráficos de dilatometria se escolheu as temperaturas em que os sistemas seriam sinterizados, 1300°C, 1330°C e 1400°C. Optou-se por 1300°C, pois nesta temperatura há um pico no sistema SZWNC_o_C que provavelmente é devido a formação de precipitados e nesta temperatura o sistema SZWNC_o_M é a região que antecede o único pico do sistema. Desta forma seria possível comparar os dois sistemas, o SZWNC_o_C no momento em que há formação de precipitados e o sistema SZWNC_o_M sem alterações. A 1330°C ocorre o oposto, há um pico de provável precipitação do sistema SZWNC_o_M e nenhuma alteração no sistema SZWNC_o_C. Optou-se pela temperatura de 1400°C porque nesta temperatura não ocorre alterações em ambos os sistemas, além de ser esta a temperatura que os sistemas SZW-Dopantes foram sinterizados, podendo comparar os sistemas SZWNC_o_C e SZWNC_o_M entre si e com os sistemas anteriormente estudados.

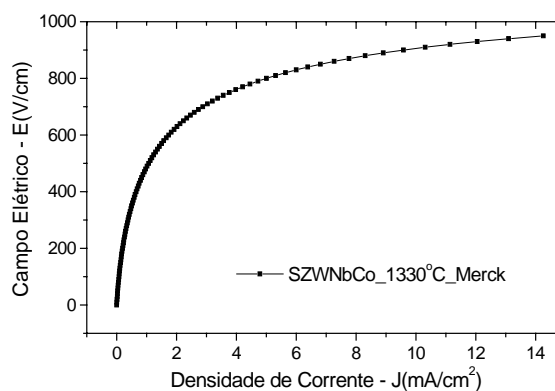
3.4.1.2 – Caracterização Elétrica

A Figura 39 apresenta os resultados de caracterização elétrica para os sistemas SZWNC_o_C e SZWNC_o_M sinterizados em forno tubular à 1300°C, 1330°C e 1400°C utilizando taxa de aquecimento e resfriamento constantes de 2°C/min em atmosfera de O₂

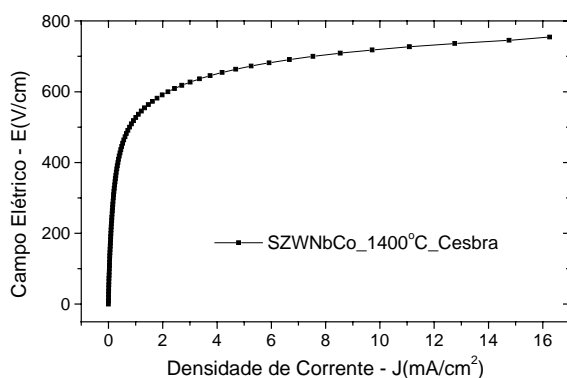




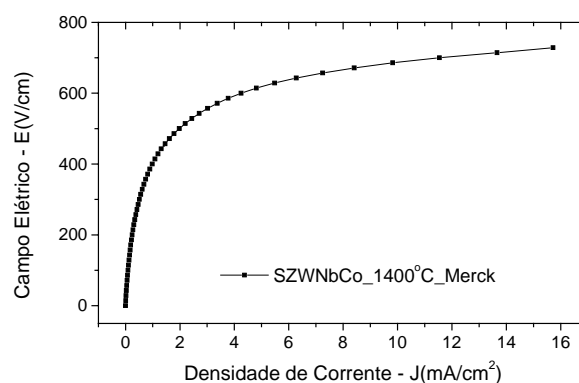
(c)



(d)



(e)



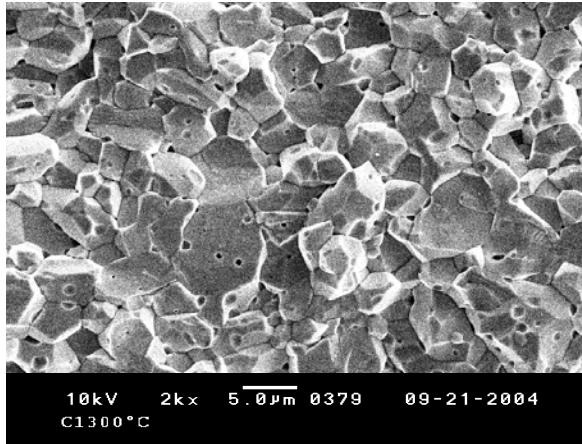
(f)

Figura 39: Gráficos de caracterização elétrica para os sistemas SZWNCo_C e SZWNCo_M sinterizados em diferentes temperaturas.

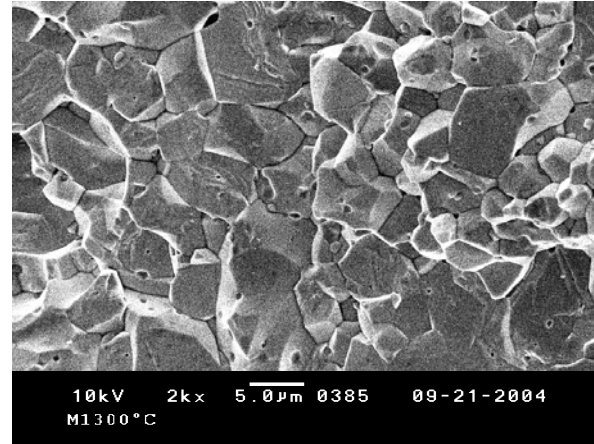
Através dos gráficos da Figura 39 se pode observar que os sistemas SZWNCo_C e SZWNCo_M sinterizados em diferentes temperaturas apresentam características varistoras, com baixa tensão de ruptura caracterizando o dispositivo como varistor de média e baixa tensão, o que é um resultado positivo segundo os objetivos do trabalho, entretanto pelo perfil da curva nota-se que o coeficiente de não linearidade é baixo e a corrente de fuga elevada, o que acaba comprometendo a qualidade do varistor. Os valores dos parâmetros obtidos através dos gráficos de caracterização elétrica e a discussão entre a origem da matriz e as temperaturas de sinterização podem ser observadas na Tabela 17.

3.4.1.3 – MEV

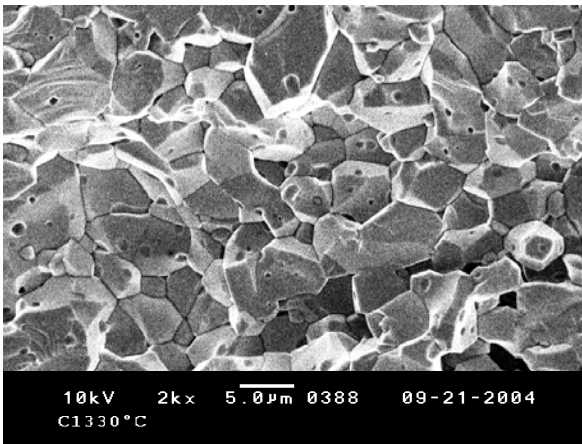
A Figura 40 traz os resultados de MEV com ampliação de 2.000 vezes utilizando-se amostras fraturadas dos sistemas SZWNC_o_C e SZWNC_o_M sinterizados em diferentes temperaturas.



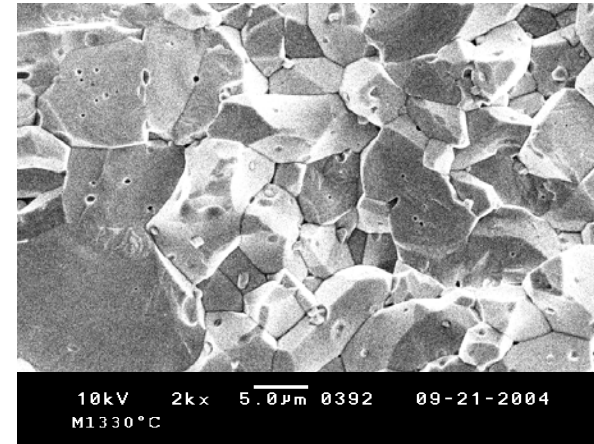
(a)



(b)



(c)



(d)

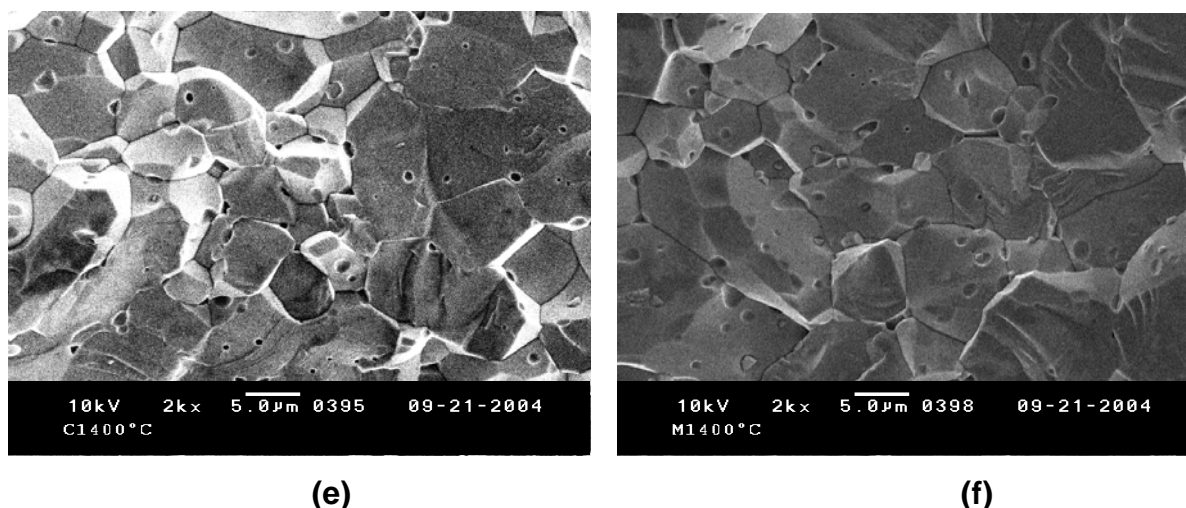


Figura 40: Imagens de MEV com ampliação de 2.000 vezes utilizando-se amostras fraturadas, **(a)** SZWNC₀_C_1300 , **(b)** SZWNC₀_M_1300 , **(c)** SZWNC₀_C_1330 , **(d)** SZWNC₀_M_1300 , **(e)** SZWNC₀_C_1400 , **(f)** SZWNC₀_M_1400.

Através das micrografias da Figura 40 é possível observar que em todas as amostras, independente da origem da matriz ou da temperatura de sinterização houve uma diminuição da quantidade e dos tamanhos dos poros quando comparados ao do sistema SZWNb₂₅ sinterizado a 1400°C com taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min, entretanto as amostras do sistema SZWNC₀ ainda apresentam poros inter e intra-granulares, isto implica que ter diminuído a taxa de aquecimento/resfriamento de 5°C/min para 2°C/min não foi suficiente para eliminar totalmente os poros, talvez fosse necessário criar uma isoterma de sinterização. Todas as amostras do sistema SZWNC₀ apresentam densidades maiores que os dos sistemas SZW-Dopante. As amostras do sistema SZWNC₀, sinterizados à 1400°C, apresentaram tamanho médio de grão maiores que os do sistemas SZW-Dopante, o que indica ao diminuir a taxa de aquecimento/resfriamento a amostra possui mais tempo para crescimento dos grãos e densificação, como observado na Figura 40 e Tabela 17.

3.4.1.4 – Discussão Geral

A Tabela 17 traz os resultados de caracterização elétrica, densidade, tamanho de grão e tensão por grão para os sistemas SZWCo.

Tabela 17: Sistema SZWNC_o: densidade das amostras sinterizadas (ρ), coeficiente de não linearidade (α), tensão de ruptura (E_R), corrente de fuga (I_f), resistividade (R), tamanho médio de grão (G) e tensão por grão (E_G).

Amostras	ρ (%)	α	E_R (V/cm)	I_f (mA/cm ²)	R (ohm.cm)	G (μ m)	E_G (V/grão)
SZWNC _o _C_1300	99,8	4,6	1.136	0,42	$1,1 \times 10^4$	4,8	0,55
SZWNC _o _M_1300	99,6	4,1	522	0,55	$4,8 \times 10^3$	6,8	0,36
SZWNC _o _C_1330	99,0	6,8	1.092	0,34	$1,0 \times 10^4$	6,2	0,68
SZWNC _o _M_1330	99,7	3,8	490	0,47	$4,7 \times 10^3$	7,8	0,38
SZWNC _o _C_1400	99,0	7,4	527	0,27	$5,5 \times 10^3$	9,6	0,51
SZWNC _o _M_1400	99,1	4,6	414	0,46	$3,8 \times 10^3$	10,9	0,45

A Tabela 17 pode ser analisada comparando dois parâmetros diferentes: a pureza do SnO₂ utilizado nos sistemas e a influencia da temperatura de sinterização dos sistemas.

Analisando sobre a ótica da pureza da matriz utilizada, isto é, comparando os sistemas que utilizaram SnO₂ Cesbra com os que utilizaram SnO₂ Merck, observa-se que ambos tiveram densidades praticamente iguais nas temperaturas em que foram sinterizados indicando que a pureza do SnO₂ utilizado (Cesbra ou Merck) não influenciou nas densidades dos sistemas. Os sistemas que utilizaram SnO₂ Cesbra obtiveram um maior coeficiente de não linearidade e tensão de ruptura, isto porque o SnO₂ de origem Cesbra possui maior número de impurezas que segregam e/ou precipitam nos contornos de grãos formando mais barreiras de potenciais que geram um maior coeficiente de não linearidade. Os maiores valores de corrente de fuga e menores valores de resistividade são encontrados nos sistemas que utilizaram SnO₂ de origem Merck, porque este possui menor quantidade de impurezas formando menor quantidade de barreiras de potencial o que torna a amostra mais ôhmica e menos resistiva, aumentando a corrente de fuga. Os sistemas que foram estudados utilizando SnO₂ de origem Merck, com menor concentração de impurezas, resultaram em grãos maiores, isto porque quanto maior a concentração de impurezas maiores as chances das impurezas segregarem e/ou precipitarem formando um maior número barreiras físicas que dificultam o crescimento de pescoços durante a sinterização e conseqüentemente o crescimento de grãos. Os

sistemas que utilizaram SnO₂ de origem Merck também obtiveram os menores valores de tensão elétrica de ruptura por grão, pois quanto menor a concentração de impurezas, menor o número de barreiras de potencial, menor a resistividade e portanto menor a tensão que é aplicada por grão, além de possuir grãos maiores.

Analisando agora os parâmetros da Tabela 17 em relação à temperatura de sinterização, observa-se que as densidades mantiveram relativamente constantes, o que indica que entre 1300°C e 1400°C os sistemas estudados não sofreram grandes alterações de densidade, conforme se aumenta a temperatura de sinterização há uma pequena queda na densidade o que pode ser ocasionado devido evaporação de SnO₂ em temperaturas mais elevadas. O aumento da temperatura ocasiona um aumento no coeficiente de não linearidade, isto porque o aumento da temperatura aumenta a energia fornecida ao sistema e o tempo de aquecimento e resfriamento, o que pode promover a formação de maior número de precipitados nos contornos de grãos, aumentando o número de barreiras de potencial e conseqüentemente aumentando o coeficiente de não linearidade. Acredita-se que os precipitados que possam estar sendo formado nos contornos de grão, tornam os contornos um pouco mais resistivos (pequeno aumento do α), porém os grãos ficaram mais condutores. Ao aumentar a temperatura de sinterização há um aumento nos valores de tamanho médio de grão e um decréscimo nos valores de tensão de ruptura, corrente de fuga e resistividade, isto ocorre porque ao aumentar a temperatura aumenta o tempo de aquecimento e resfriamento permitindo que os grãos continuem a crescer, e quanto maiores são os grãos há um menor número de contornos de grãos tornando a amostra menos resistiva, portanto necessitando aplicar um menor valor de tensão para atingir a tensão de ruptura e ocasionado também uma maior perda de corrente.

A tensão elétrica de ruptura por grão aumentou com o aumento da temperatura, isto porque houve um aumento no tamanho médio de grão. Como o valor do coeficiente de não linearidade teve um leve aumento e a resistividade do sistema diminuiu, isto implica que há grãos mais condutores, contornos mais resistivos e menos grãos, portanto a tensão por grão aumentou.

3.4.2 – Sistema SZWNACr

Como o sistema SZWNCo não apresentou o comportamento desejado, elevado valor de coeficiente de não linearidade com baixo valor de tensão de ruptura, tentou-se uma nova composição utilizando-se SnO₂ de origem Cesbra + 0,98% em mol de ZnO + 0,01% em mol de WO₃ + 0,1% em mol de Nb₂O₅ + 0,01% em mol de Al₂O₃ + 0,04% em mol de Cr₂O₃. As concentrações dos dopantes ZnO e WO₃ foram mantidos as mesmas do sistema SZWNCo, porém aumentou-se a concentração de Nb₂O₅ de 0,025% para 0,1% em mol com o objetivo de diminuir ainda mais a tensão de ruptura, o Al₂O₃ foi acrescentado com o intuito de diminuir o valor de corrente de fuga, como observado no sistema SZWAI_25, entretanto utilizou-se uma concentração inferior ao do sistema SZWAI_25 para tentar evitar um aumento considerável da tensão de ruptura. O Cr₂O₃ foi acrescentado por ser formador de barreira, objetivando um elevado coeficiente de não linearidade, acrescentou-se pequena concentração deste dopante para evitar que o sistema tivesse elevada tensão de ruptura e baixa densidade. A nova amostra foi sinterizada a 1400°C por 3h utilizando taxa de aquecimento e resfriamento constantes de 2°C/min.

3.4.2.1 – Caracterização Elétrica

A Figura 41 apresenta os resultados de caracterização elétrica do sistema SZWNACr sinterizado a 1400°C por 3h utilizando taxa de aquecimento e resfriamento constantes de 2°C/min em atmosfera de O₂ e ar.

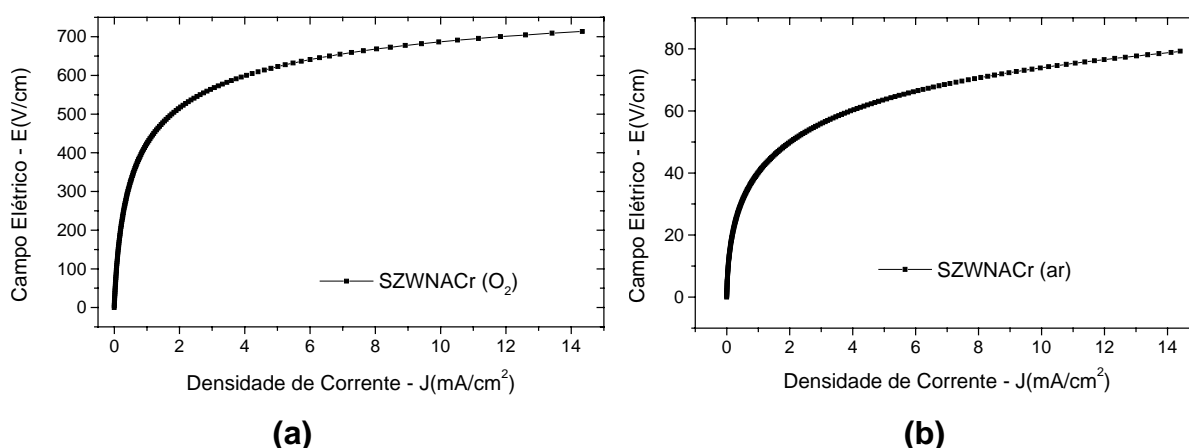


Figura 41: Gráficos de caracterização elétrica do sistema SZWNACr, **(a)** sinterizados em atmosfera de O₂ e **(b)** sinterizados em ar.

Durante a sinterização da amostra SZWNACr acabou-se o oxigênio em torno de 300°C, ainda na rampa de aquecimento; porém o forno não foi desligado, deixou-se a amostra ser sinterizada em atmosfera ambiente, ar estagnado. Depois foi feita uma nova amostra de mesma composição e a sinterizou em atmosfera de O₂.

Através da Figura 41 pode-se observar que a amostra SZWNACr teve uma redução da tensão de ruptura, principalmente a amostra sinterizada em ar, entretanto os parâmetros de coeficiente de não linearidade e corrente de fuga continuaram não satisfatório para produção de varistor.

3.4.2.2 – MEV

A Figura 42 mostra a micrografia obtida por MEV para a amostra SZWNACr sinterizada a 1400°C por 3h utilizando taxa de aquecimento e resfriamento constantes de 2°C/min em atmosfera de O₂.

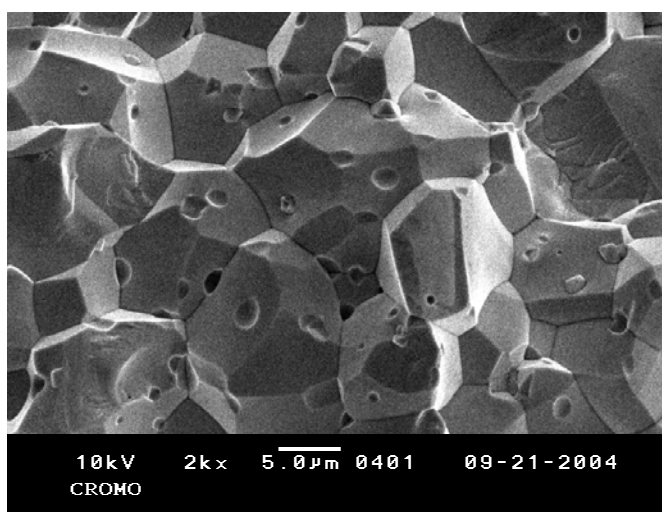


Figura 42: Imagem obtida por MEV numa ampliação de 2.000 vezes para a amostra SZWNACr fraturada, sinterizada em atmosfera de O₂.

Observa-se através da Figura 42 que a amostra SZWNACr contém poros intragranulares, precipitados e elevado tamanho de grão.

3.4.2.3 – Discussão Geral

A Tabela 18 apresenta alguns parâmetros obtidos para o sistema SZWNACr sinterizados em atmosfera de O₂ e em ar.

Tabela 18: Sistema SZWNACr: densidade das amostras sinterizadas (ρ), coeficiente de não linearidade (α), tensão de ruptura (E_R), corrente de fuga (I_f), resistividade (R), tamanho médio de grão (G) e tensão por grão (E_G).

Amostras	ρ (%)	α	E_R (V/cm)	I_f (mA/cm ²)	R (ohm.cm)	G (μ m)	E_G (V/grão)
SZWNACr (O ₂)	99,6	4,9	427	0,42	$4,1 \times 10^3$	11,7	0,57
SZWNACr (ar)	99,8	3,8	40	0,64	$3,8 \times 10^2$	—	—

Como observado na Tabela 18 o sistema SZWNACr apresenta elevados valores de densidade e baixos valores de tensão de ruptura o que é desejável para a produção de varistores de baixa tensão. Nota-se que a amostra sinterizada em ar obteve melhores valores de densidade, tensão de ruptura e resistividade, isto porque o O₂ que é adsorvido pela amostra e permanece presente entre os grãos na forma de espécies negativas que são as responsáveis pela barreira de potencial entre os grãos. Em atmosfera pobre em O₂ há poucas barreiras de potencial, não criando barreira física o que auxilia na densificação e torna a amostra pouco resistiva com baixa tensão de ruptura, 40V/cm, ou seja, 4V/mm. Este valor de tensão de ruptura é excelente para a produção de varistor de baixa tensão, entretanto os demais parâmetros (coeficiente de não linearidade e corrente de fuga) não possuem valores bons o suficientes para aplicação da cerâmica como varistor.

A amostra sinterizada em O₂ apresentou melhor valor de coeficiente de não linearidade, justamente por ser as espécies negativas presentes nos contornos oriundos do O₂ os responsáveis pela barreira de potencial, porém há uma elevada perda de corrente e um aumento de dez vezes no valor de tensão de ruptura em relação à amostra sinterizada em ar.

4 - CONCLUSÕES GERAIS:

O ZnO atua como agente densificante para o SnO₂, permitindo a obtenção de SnO₂ denso através de técnicas convencionais de sinterização.

Até 0,9% em mol de ZnO tem-se evidências da ocorrência de solução sólida entre o ZnO e o SnO₂ e que acima de 1,0% em mol ocorreu a precipitação de uma nova fase cerâmica, SnZnO₃, sendo que o limite de solução sólida está em torno de 0,95% em mol de ZnO.

O sistema cerâmico SZ mostra-se promissor na utilização de cerâmicas densas à base SnO₂, pois se obteve densidades finais de aproximadamente 98%, quando o SnO₂ foi dopado com 0,95% em mol de ZnO.

O sistema SZW apresentou densidades maiores que 95% e tamanho médio de grãos maiores que 5μm para todas as composições estudadas. As densidades e os tamanhos de grãos podem ter seus valores aumentados trabalhando com o tempo de sinterização, visto que o estágio final de sinterização não foi atingido.

Verificou-se que o WO₃ inibe a densificação e crescimento de grãos devido a precipitação e/ou segregação do WO₃ criando uma barreira física que dificulta o transporte de massa durante a sinterização.

Através dos resultados de caracterização elétrica observa-se que o sistema SZW é ôhmico ($\alpha \approx 1,4$) em todas as composições estudadas.

Os grãos do sistema SZW são formados basicamente por SnO₂; e os dopantes ao excederem o limite de solução sólida segregam e/ou precipitam nos contornos de grãos.

O WO₃ que pode estar segregado e/ou precipitado nos contornos de grãos proporcionou uma elevada resistividade ao sistema.

O ZnO causa um aumento do volume da cela unitária enquanto o WO₃ causa uma diminuição, confirmando que tanto o Zn quanto o W substituem o Sn na rede cristalina do SnO₂, ou seja, os dopantes formam solução sólida substitucional em SnO₂.

Os sistemas SZWNb_25, SZWAl_25, SZWMn_25, SZWCo_25, SZWCu_25, SZWCu_50, SZWNACr e os sistemas SZWNCr são densos, apresentando densidades superiores 95%, com tamanhos de grãos superiores a 5μm.

O aumento da concentração dos dopantes diminuiu a densidade e o tamanho de grão, e aumentou a porosidade.

Diferentes condições de sinterização (forno tubular à 1400°C por 3 horas e dilatometro à 1500°C, sem isoterma) pouco influenciaram nas densidades das amostras.

A adição de Nb_2O_5 ao sistema SZW diminuiu a tensão de ruptura do sistema cerâmico e gerou um comportamento varistor de média tensão, 127V/0,95mm.

Baixa concentração de Al_2O_3 (0,025% em mol) gera comportamento varistor de alta tensão, porém ao dobrar a concentração do dopante o sistema não apresenta comportamento varistor.

As amostras dopadas com Cr_2O_3 e CuO numa concentração de 0,025% em mol têm comportamento ôhmico. Ao dobrar a concentração dos dopantes para 0,050% em mol os sistemas cerâmicos atingiram a tensão de ruptura, apresentando comportamento varistor com altos valores de tensões de ruptura e correntes de fuga.

O acréscimo do MnO_2 ao sistema SZW manteve o sistema ôhmico e aumentou a resistividade.

Os sistemas contendo CoO apresentaram comportamento não-ôhmico. Sendo que o aumento da concentração do dopante ocasionou uma queda nos valores de tensão de ruptura e coeficiente de não linearidade.

As amostras contendo VCl_3 como dopante apresentaram comportamento varistor de alta tensão. Houve um aumento do coeficiente de não linearidade e tensão de ruptura conforme se aumentou a concentração do dopante.

Os sistemas SZWNC_o que utilizaram SnO_2 de origem Merck, com maior grau de pureza, tiveram diminuídos os parâmetros, coeficiente de não linearidade, tensão de ruptura, resistividade e tensão por grão. E aumentados os valores de corrente de fuga e tamanho médio de grãos.

O aumento da temperatura de sinterização do sistema SZWNC_o acarretou um aumento no coeficiente de não linearidade, tamanho médio de grão e tensão por grão e um decréscimo nos valores de tensão de ruptura, corrente de fuga e resistividade.

As temperaturas em que as amostras SZWNC_o foram sinterizadas e as origens das matrizes utilizadas não influenciaram significativamente nas densidades.

O sistema SZWNC_r apresentou uma significativa queda na tensão de ruptura, porém houve também queda no coeficiente de não linearidade. A amostra

SZWNACr sinterizada em ar apresentou uma queda ainda maior nos valores de tensão de ruptura e coeficiente de não linearidade.

Obteve-se varistores de baixa tensão com pequeno coeficiente de não linearidade.

5 - REFERÊNCIAS

- 1 HENCH, L. L.; WEST, J. K. **Principles of electronic ceramics**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990. p. 1-20.
- 2 ICHINOS, N.; KOMEYA, K.; OGINO, N.; TSUGE, A.; YOKOMIZO, Y. **Fundamentals of ceramics: questions and answers**. Introduction to fine ceramics. 2nd ed. New York: John Wiley & Son, 1987. p. 1-41.
- 3 CASSIA-SANTOS, M. R.; SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; BACELAR, W. K.; ORLANDI, M. O.; BARRADO, C. M.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA J. A. Cerâmicas eletrônicas à base de SnO₂ e TiO₂. **Cerâmica**, v. 47, n. 303, p. 136-143, 2001.
- 4 BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; CÁSSIA-SANTOS, M. R.; LONGO, E.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Varistores à base de SnO₂: estado da arte e perspectivas. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 124-130, 2000.
- 5 CLARKE, D. R. Varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.
- 6 MATSUOKA, M. Non-Ohmic properties of zinc-oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 736-746, 1971.
- 7 PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO₂ based varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, n. 10, p. 692-694, 1995.
- 8 PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVE, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical properties of the SnO₂-based varistor. **Journal Materials Science: Materials in Electronics**, v. 9, p. 159-165, 1998.
- 9 VARELA, J. A.; GOUVÊA, D.; LONGO, E.; DOLET, N.; ONILLON, M.; BONNET, J. P. The effect of additives on the sintering of tin oxide. **Solid State Phenomena**, v. 25-26, p. 259-268, 1992.
- 10 CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; GOUVÊA, D.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Efect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 5, p. 799-804, 1996.
- 11 VARELA, J. A.; WHITTEMORE, O. J.; LONGO, E. Pore size evolution during sintering of ceramic oxide. **Ceramics International**, v. 16, n. 3, p. 177-189, 1990.

- 12 MAZALI, I. D.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LAS, W. C. Comparação de métodos de preparação e de agentes densificantes na obtenção de cerâmicas densas de SnO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS, 12., 1996, Águas de Lindóia. **Anais...**São Paulo: ABM, 1996 p. 149-152.
- 13 SUNG, Y. C.; IL, D. K.; SUK, J. L. K. Strong nonlinear current-voltage behavior in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature Materials**, v. 3, p. 774-778, 2004.
- 14 GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. A grain boundary defect model for instability of a ZnO varistor. **Journal Materials Science**, v. 20, p. 3487-3500, 1985.
- 15 PHILIPP, H. R.; LEVINSON, L. M. Additives and interfaces in electronics ceramics. In: YAM, M. F.; HEUER, H. H. (Ed.). **Advances in Ceramics**. Columbus: American Ceramics Society, 1983. v. 7, p. 114-117.
- 16 LEITE, E. R.; VARELA, J. A. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors. **Journal of Materials Science Letters**, v. 27, p. 5325-5330, 1992.
- 17 ELFWING, M. **Nanoscale characterisation of barriers to electron conduction in ZnO varistor materials**. 2002. 81 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Uppsala, Uppsala, Suécia, 2002.
- 18 LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. The physics of metal oxide varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 3, p. 1332-1341, 1975.
- 19 SEAGER, C. H.; PIKE, G. E. Anomalous low frequency grain-boundary capacitance in silicon. **Applied Physics Letters**, v. 8, p. 747-749, 1980.
- 20 SEAGER, C. H.; PIKE, G. E. Electron tunneling through GaAs grain-boundaries. **Applied Physics Letters**, v. 6, p. 471-474, 1982.
- 21 GREUTER, F.; BLATTER, G. Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 5, n. 2, p. 111-137, 1990.
- 22 CARLSSON, J. M. **A first-principles study of interface systems: electronic properties of metal quantum wells and varistor materials**. 2002. 108 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de Goteborg, Gothenburg, Suécia, 2002.
- 23 BARDEEN, J. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. **Physical Review**, v. 71, p. 717-727, 1947.
- 24 GUPTA, T. K.; HOWER, P. L. A barrier model for ZnO varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 7, p. 4847-4855, 1979.
- 25 VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido. **Cerâmica**, v. 30, n. 172, p. 95-110, 1984.

- 26 JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical properties of SnO₂ materials II: preparation and defect structure. **Journal of Electrochemical Society**, v. 123, n. 7, p. 199C-205C, 1976.
- 27 JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical properties of SnO₂ materials I: electrical properties. **Journal of Electrochemical Society**, v. 123, n. 9, p. 299C-309C, 1976.
- 28 LEVINSON, L. M.; PHILLIP, H. R. Zinc oxide varistor: a review. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 65, n. 4, p. 639-646, 1986.
- 29 SHIMIZU, Y.; KANAZAWA, E.; TAKAO, Y.; EGASHIRA, M. Modification of H₂-sensitive breakdown voltages of SnO₂ varistors with noble metals. **Sensors and Actuators B**, v. 52, p. 38-44, 1998.
- 30 EGASHIRA, M.; SHINIZU, Y.; TAKAO, Y.; SAKO, S. Variations in I-V characteristics of oxide semiconductors induced by oxidizing gases. **Sensors and Actuators B**, v. 35, n. 1-3, p. 62-67, 1996.
- 31 VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Sintering of tin oxide and its applications in electronics and processing of high purity optical glasses. **Cerâmica**, v. 47, n. 302, p. 117-123, 2001.
- 32 PERAZOLLI, L.; FOSCHINI, C. R.; GIRALDI, T. R.; BISCARO, R. S.; VARELA, J. A.; LONGO E. Improved densification of SnO₂ by doping with ZnO. **Sintering Science and Technology**, v. 13, p. 117-122, 2000.
- 33 MAKAROV, V. O.; TRONTELJ, M. Sintering and electrical conductivity of doped WO₃ **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, p. 791-794, 1996.
- 34 GRUNIN, V. S.; MAKAROV, V. L.; PATRINA, I. B.; RAZUMEENKO, M. V. Nonstoichiometry defects and electrical conductivity of WO₃ single crystals. **Soviet Physics Solid State**, v. 30, n. 10, p. 1778-1780, 1988.
- 35 ZAHARESCU, M.; MIHAIU, S.; ZUCA, S.; MATIASOVSKY, K. Contribution to the study of SnO₂ - based ceramics. Part I - High-temperature interactions of tin (IV) oxide with antimony (III) oxide and copper (II) oxide. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 1666-1672, 1991.
- 36 DOLET, D.; HEINTZ, J. M.; RABARDEL, L.; ONILLON, M.; BONNET, J. P. Sintering mechanisms of 0,99 SnO₂-CuO mixtures. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 365-368, 1995.
- 37 VARELA, J. A.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SHAMUZZOHA, M.; BRADT, R. C. Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics. **Ceramics International**, v. 25, p. 253-256, 1999.
- 38 MUCCILLO, R.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Impedance spectroscopy of SnO₂: CoO during sintering. **Journal of Materials Science Letters**, v. 30, p. 125-130, 1997.

39 CASTRO, M. S.; ALDAO, C. M. Characterization of SnO₂-varistors with different additives. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 2233-2239, 1998.

40 BACELAR JR., W. K. **Estudo da influência dos óxidos de Mn, Co e Cr nas propriedades varistoras do sistema SnO₂-Nb₂O₅**. 2002. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

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

42 WEBER, I. T.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Desenvolvimento de sensores para gás a base de SnO₂ nanoestruturado: influência da microestrutura no desempenho do sensor. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 156-159, 2000.

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

44 YONGJUN, W.; JINFENG, W.; HONGCUN, C.; WEILIE, Z.; PEILIN, Z.; HUOMIN, D.; LIANY, Z. Electrical properties of SnO₂-ZnO-Nb₂O₅ varistor system. **Journal Applied Physics D: Applied Physics**, v. 33, p. 96-99, 2000.

45 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 proprieties of SnO₂-based varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, p. 19-21, 2001.

46 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. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 10, n. 4, p. 321-327, 1999.

47 PIZARRO, A. R. **Influência de dopantes na degradação de varistores a base de SnO₂**. 1996. 94 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.

48 OLIVEIRA, M. M. **Estudos da influência dos óxidos de Al, Pr, Ce e La nas propriedades varistoras do sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅ e um novo modelo de degradação**. 2002. 89 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

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

50 MENENGOTTO, G. F.; PIANARO, S. A.; ZARA, A. J.; ANTUNES, S. R.; ANTUNES, A. C. Varistor behavior of the system SnO₂-CoO-Ta₂O₅-Cr₂O₃. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 13, p. 253-256, 2002.

- 51 PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Effect of atmosphere on the sintering and grain growth of tin oxide. **Materials Science Forum**, v. 299, n. 3, p. 134-140, 1999.
- 52 TEBCHERANI, S. M. **Estudo da cinética de sinterização do sistema SnO₂-MnO₂ obtido via precursores poliméricos**. 2001. 109 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- 53 SANTOS, M. R. C.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. A barreira de potencial em varistores a base de SnO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, 13., 1998, Curitiba. **Anais...** São Paulo, ABM, 1998 p. 2462-2469.
- 54 ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; PIANARO, S. A.; ROCHA, M. R.; LONGO E.; VARELA, J. A. Nonlinear electrical behavior of the SnO₂.CoO.Ta₂O₅ system. **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 17, n. 7, p. 577-579, 1998.
- 55 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- 56 VARISTORES de óxido metálico. Disponível em:
<<http://www.voltts.com.br/produtos/voltts%20varistores.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2005.
- 57 GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. Barrier voltage and its effect on stability of ZnO varistor. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 11, p. 7401-7405, 1982.

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Sinterizar o sistema SZWNACr em ASS, aumentando a concentração de cromo e otimizando as condições de sinterização, a fim de melhorar os valores de α e I_f . Pois os parâmetros E_R e ρ , desse sistema, são excelentes para produção de varistores de baixa tensão.

Sinterizar um novo sistema, $\text{SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$, em atmosfera ASS e otimizar as concentrações dos dopantes e as condições de sinterização. O Nb_2O_5 seria utilizado tanto como agente densificante do SnO_2 , tentando substituir densificação via vacância de oxigênio por densificação via vacância de estanho, quanto para aumentar a condutividade dos grãos. A atmosfera de ASS seria utilizada para favorecer o processo de densificação e diminuir a resistividade da amostra. E o Cr_2O_3 seria utilizado como agente formador de barreira que garantisse o comportamento varistor.