UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

INFLUÊNCIA DO ÓXIDO DE CROMO NAS PROPRIEDADES VARISTORAS DO ÓXIDO DE ESTANHO

VICENTE MARQUES

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração Fisico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Mário Cilense

ARARAQUARA

2003

VICENTE DE PAULO BORGES MARQUES

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

Araraquara, 14 de abril de 2005.

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

Prof. Dr. Edson Roberto Leite
Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Carlos

Profª Drª Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza
Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Carlos

Dedico aos meus pais José Carlos Marques e Maria Borges (in memorian)

Pelo amor, carinho, compreensão e por ter acreditado no meu potencial.

A minha esposa e filhos, Valeria, Roberto, Stephanie e o mais novo membro da família meu neto Lucas. Por compreender minha necessidade de buscar conhecimento.

Aprenda a começar e a recomeçar.

Não deixe se arrastar pela indiferença: se caiu, levante-se e recomece.

Se errou, erga-se e recomece.

Se não consegue dominar-se, firme sua vontade e recomece.

Talvez chegue ao fim da luta cheio de cicatrizes, mas estas se transformarão em luzes, diante do PAI.

Vicente Marques

AGRADECIMENTO

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

Aos professores Jose´ Arana Varela e Elson Longo, pelo apoio, confiança, pelas discussões, sugestões. Obrigado por ter ido me buscar tão longe e feito o convite para trabalhar com cerâmica.

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

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

Agradeço de coração a técnica em raios X Neide e D. Maria do Lab. Tecnologia. Obrigado por ser tão especial e por ter colaborado para a realização desta dissertação.

Aos amigos, Eder, Vegner e Marcio. Obrigado por não ter me abandonado nos momentos de dificuldade, sempre dispostos em me ajudar.

Agradeço aos companheiros de republica, Tiago e Alfredo pelos bons e mus momento, mais foi divertido o tempo que dividimos o apartamento.

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

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

SUMÁRIO

ÍNDICE.....I
ÍNDICE DE FIGURAS.....III
ÍNDICE DE TABELAS.....VIII
RESUMOS.....IX
ABSTRACT.....X

ÍNDICE

1.INTRODUÇÃO.....01
1.1.Barreira de potencial.....08
1.2.Revisão bibliográfica.....16
1.3.Propriedades físicas do SnO_2.....17
1.4.Varistores de óxido de estanho.....19
1.5.Objetivo.....25
2.PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....26
3.MATERIAIS E MÉTODOS.....29
3.1.Materiais utilizados.....29
3.2.Preparação das amostras.....29
3.2.1.Misturas de pós.....29
3.2.2.Conformação dos pós.....30
3.2.3.Sinterização.....30
3.3.Caracterização física.....30
3.3.1.Raios X.....30
3.3.2.Dilatometria.....31
3.3.3.Densidade de Arquimedes.....32
3.3.4.Microscopia eletronica de varredura.....32
3.4.Caracterização elétrica.....32
3.4.1.Elétrica AC e DC.....32
3.4.2.Determinação do coeficiente não linear (α) e tensão de ruptura.....33
3.4.3.Espectroscopia de impedância.....34
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....38
4.1.Sistemas estudados.....38
4.2.Difração de raios X.....39

4.3.Análise das densidades.....40
4.4.Dilatometria.....41
4.5.Microscopia eletrônica de varredura.....42
4.6.Medidas de tensão corrente.....48
4.7.Espectroscopia de impedância.....53
5.CONCLUSÕES.....80
6.PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....81
7.REFERÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....82

ÍNDICE DE TABELAS

1.1.Histórico dos varistores de SnO_2 encontrados na literatura Dibb (2002).....20
2.1.Composições estudas neste trabalho.....26
4.1.Nomeclatura utilizada para os sistemas estudados.....39
4.2.Relação de densidades para os sistemas estudados.....40
4.3.Tamanho de grão de cada sistema estudado em atmosfera de oxigênio e de argônio.....43
4.4.Valores do campo elétrico de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga e diferença de potencial por barreira (V_{cg}), em amostras sinterizadas em atmosferas de oxigênio e argônio.....50

RESUMO

O dióxido de estanho é umasemicondutor do tipo n, o qual quando dopado com outros óxidos metálicos exibe um comportamento elétrico com coeficiente não linear, típico de varistores. As propriedades elétricas de um varistor depende dos defeitos que ocorrem no contorno de grão. O objetivo desse trabalho foi estudar a influência do Cr_2O_3 no sistema base SZCNb, verificando as propriedades micriestruturais e elétricas por meio da sinterização em atmosféras de oxigênio e argônio. Foi observado experimentalmente a existência de uma dependência do coeficiente não linear com as espécies de oxigênio O_2, O_2', O' and O''. O valor do coeficiente nãi linear aumenta quando o material é sinterizado em atmosfera de oxigênio. Dessa forma, é postulado a existência de sítios adsorvidos bem definidos. Esses sítios ativos de adsorção são devido a presença de defeitos tais como Cr_{Sn}' e Co_{Sn}''. Os diferentes tamanhos de grão destes sistemas promovem a formação de mais de um tipo de barreira de potêncial. Os dados obtidos por espectroscopia de impedância indicam a presença de duas constantes de tempo, as quais não podem ser relacionadas com o grão e contorno de grão. Associando estas duas constantes de tempo com a distribuição do tamanho de grão é proposto que estas constantes estão relacionadas com as espécies de oxigênio adsorvida na região do contorno de grão. As energias de ativação obtidas e comparadas com as reportadas na literatura nos leva a crer na proposição que as espécies de oxigênio são adsovidas na região dos contornos de grão.

ABSTRACT

Tin dioxide is a n-type semiconductor which exhibits when doped with other metallic oxides, non-linear electric behavior with high non-linear coefficient values typical of varistors The varistor electrical properties depend on the defects that occur in the grain boundaries. The aim of this work was to study the influence of Cr2O3 in the SZCNb based system, verifying the microstructural and electrical properties, influenced by sintering in oxygen and argon atmospheres. As experimentally observed, there is a dependence of the non-linear coefficient of these materials with the oxygen species, mainly O_2, O_2', O' and O''.The values of the non linear coefficient increase when the material is sintered in oxygen atmosphere. In this way, it is postulated the existence of well defined adsorption sites. These adsorption active sites are due to the presence of defects such as Cr_{Sn}' and Co_{Sn}''. The different grain sizes of these systems promote the formation of more than one type of potential barrier. The data obtained by impedance spectroscopy indicate the presence of two time constants, which should not be related to the grain and grain boundary. By associating these two time constants with the grain size distribution, it is proposed that these constants are related to the adsorption of oxygen species in the grain boundary region. The activation energies obtained and compared with those reported in the literature lead us to the agreement with the proposition that oxygen species are adsorbed in the grain boundary region.

1. **INTRODUÇÃO**

Materiais cerâmicos são compostos de elementos metálicos e não-metálicos, como exemplo tem-se o ZnO, SnO_2, SiC entre outros. Estes materiais podem ser amorfos ou cristalinos. Os cristalinos possuem arranjos atômicos regularmente distribuídos, ou seja, com uma repetição periódica de longo alcance. Os policritalinos são compostos formados pela união de vários monocristais, formando os chamados grãos. Os grãos possuem tamanhos variados e podem apresentar uma morfologia irregular. Estes, unidos por seus limites, formam o contorno de grão.

Varistores são cerâmicas policristalinas e como todo material policristalino possuem alta concentração de defeitos estruturais, superficiais e eletrónicos (intrínsecos e extrínsecos), quando dopados. O tipo e a quantidade destes defeitos estão diretamente relacionados com as diversas etapas de processamento empregados na obtenção das peças cerâmicas. Portanto, estes sistemas têm como característica principal a presença de grãos, os quais estão interligados por uma interface que é tida como fator determinante das propriedades elétricas.

Os varistores são corpos cerâmicos altamente densos, com características não-ôhmicas. Estes materiais atuam como dispositivos cuja função é restringir sobre tensões transitórias, ou seja, tem como principal função manter o valor do potencial elétrico quando ocorre um grande aumento na intensidade do campo elétrico aplicado (sobre tensão). São utilizados em campos de corrente alternada ou em corrente continua, podendo atuar em circuitos de baixa tensão ou em circuito de alta tensão. Uma boa cerâmica varistora possui uma grande capacidade de absorção de energia, chegando a absorver na ordem de mega-joules, apresentando baixos valores relativos a tensão residual, baixos valores de corrente

de fuga e uma rápida resposta frente a transientes de tensão. Os varistores são também conhecidos como resistores não linear ou limitadores de tensão.

Um conceito essencial para se compreender a ação dos varistores cerâmicos policristalinos é o de não-linearidade entre a corrente e a tensão, as quais são controladas pela existência de uma barreira electrostática no contorno de grão, conhecida por barreira de potencial. A origem desta barreira está diretamente relacionada com a característica não-linear dos sistemas varistores. A relação entre corrente e a tensão para um varistor é governada pela relação:

$$J = K.E^{\alpha} \qquad (1.1)$$

sendo *K* uma constante dependente da microestrututa, relacionada com a resistência elétrica do material e α um número adimensional que exprime o grau de não-lineridade, **J** a densidade de corrente ($mA.cm^2$) e **E** campo elétrico aplicado ($V.cm^{-1}$). O valor de $\boldsymbol{\alpha}$ é obtido utilizando a seguinte relação:

$$\alpha = 1/Log[E(10mA.cm^{-2} - E(1mA.cm^{-2})] \qquad (1.2)$$

onde $E(10\ mA.cm^{-2})$ é o campo elétrico determinado em $10mA.cm^{-2}$ e $E(1mA.cm^{-2})$ é o campo elétrico em $1mA.cm^{-2}$ respectivamente. Campo de ruptura (E_r) é determinado em $1mA.cm^{-2}$ Leite et al (1999). O valor de α está diretamente relacionado com a qualidade do varistor, podendo ser encontrado acima de 20, para alguns varistores comerciais. Quanto maior os valores de α, maior a não-linearidade do sistema. Em outras palavras a densidade

de corrente pode atingir várias ordens de grandezas com pequenas variações na tensão, como visto na fig1.1

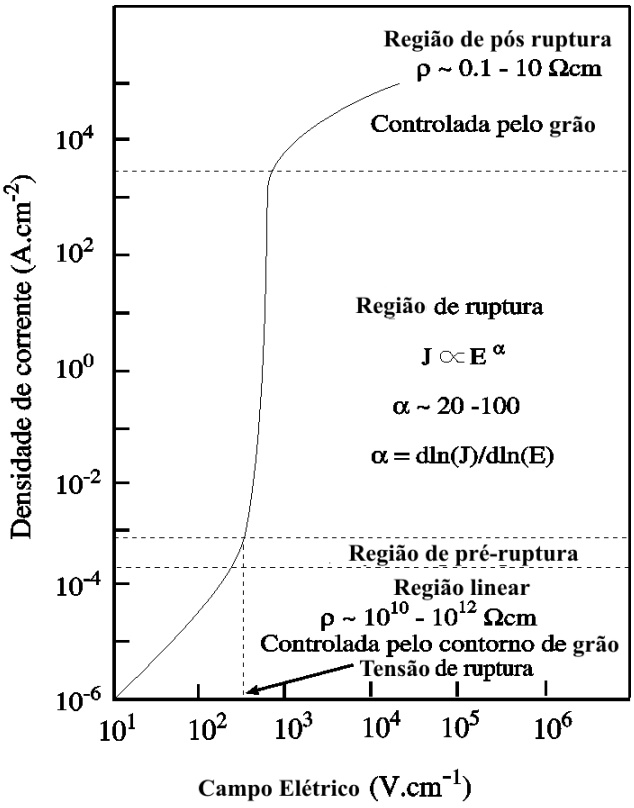


FIGURA 1.1 – Representação esquemática da densidade de corrente em função do campo elétrico em um sistema varistor.

A tensão de ruptura é proporcional ao número médio de barreiras elétricas formadas ($\bar{n}$), a espessura da amostra (D) e a tensão exibida por barreira (V_b), sendo inversamente proporcional ao tamanho médio de grão ($\bar{d}$). Por meio das equações 1.3 e 1.4, tem-se a correlação destes parâmetros imprescindíveis ao estudo da formação de uma barreira de potencial e compreensão do mecanismo responsável pela propriedade varistora.

$$E_r = \bar{n}.V_b \qquad (1.3)$$

$$E_r = \frac{D.V_b}{\bar{d}} \qquad (1.4)$$

sendo $\bar{n} \propto \frac{1}{\bar{d}}$.

A curva característica da densidade de corrente em função do campo elétrico possui quatro regiões distintas e de grande importância para a compreensão das propriedades varistoras de uma cerâmica, sendo estas conhecidas por I-região linear; II-região de pré ruptura; III-região de ruptura e IV-região de pós ruptura (figura 1.1)

A *região linear*, caracterizada em baixas densidades de corrente ($<10^{-4}/cm^2$) exibindo um comportamento linear entre a densidade de corrente e o campo elétrico aplicado caracterizando um comportamento ôhmico. Nesta região obtêm-se informações da resistividade do material. Ao aplicar uma descarga elétrica (campo elétrico), as cargas são aprisionadas temporariamente. Em sistemas ideais, praticamente toda a corrente que chega fica retida, não sendo conduzida grão a grão, o que evidencia a presença de uma camada isolante entre os grãos, formando uma barreira denominada de barreira de potencial. Esta barreira de potencial é definida por uma dupla barreira tipo Schottky formada na interface do SnO_2 policritalino, pela absorção de diferentes espécies de oxigênio ou íons hidroxilas durante o processo de calcinação, Portanto, para um varistor que apresente alta resistividade, a barreira de potencial formada atua no sentido de impedir a condução elétrica grão a grão, para determinados valores de tensão. A condução nesta região é altamente dependente da temperatura, sendo controlada pela impedância do contorno de grão Levinson et al (1983) e Gupta et al (1990).

A *região de pré – ruptura* caracterizada pela transição da região linear para a região não-linear, por isto denominada de pré-ruptura. Esta região é fundamental para a análise da

corrente de fuga apresentada pelo varistor, o que permite analisar a viabilidade do material como varistores. Nesta região a formação da barreira de potencial é muito importante, pois atua resistindo, por alguns segundos, a passagem de corrente elétrica entre os grãos, quando o material é exposto a uma determinada tensão. Quando esta tensão atingir o valor limite do material, a barreira é rompida e a corrente é conduzida pelo material. Quanto maior for esta resistência temporária, proporcionada pela presença da barreira, menor será a corrente de fuga, caracterizada pela fuga dos elétrons, que poderá ocorrer via tunelamento da região ôhmica para não-ôhmica. A corrente de fuga do material é uma característica muito importante nos estudos de degradação dos sistemas varistores. A condução elétrica nesta região, também é altamente dependente da temperatura Levinson et al (1983).

A região denominada de *região de ruptura* é devido ao aumento brusco da densidade de corrente, após o aumento de uma pequena fração de tensão, o que é suficiente para a cerâmica passar de resistora a condutora. Na densidade de corrente de 1 mA, o excesso de tensão, por certo período de tempo durante o transiente de tensão de ruptura do material (E_r) decresce muito a efetividade da barreira de potencial, consequentemente os elétrons encontram uma menor resistência e o mecanismo de condução pela barreira é favorecido. Posteriormente será discutido os defeitos estruturais e eletrônicos, com a variação da temperatura e com a aplicação de um potencial, o que tornará mais fácil a compreensão do mecanismo responsável pela variação de resistividade elétrica dos sistemas varistores. Quando o potencial volta ao seu valor inicial, o varistor retorna ao estado inicial com alto valor de resistência elétrica, recuperando, por completo as características iniciais apresentadas. Nesta região a condução elétrica também é dependente da temperatura Levinson et al (1983).

A *região de pós-ruptura* mostra na figura 1 que a dependência de *J* em função de *E* tem um comportamento linear caracterizado por altas corrente ($>10^3$ A/cm^2), similar a região de baixas correntes. Nesta região tem-se novamente uma barreira de potencial, a qual de acordo com o pulso ou sobretensão aplicado em cima do varistor, poderá ter ou não a mesma eficiência inicial, suas características são totalmente controladas pela impedância do grão.

Uma figura esquemática mostrando a função destas cerâmicas varistoras como dispositivo de proteção em circuitos eletrônicos, é ilustrada na figura 1.2. Um elemento varistor em paralelo na saída da fonte de tensão tem um comportamento resistor sem interferir no fornecimento de energia para o equipamento. Quando ocorrer uma sobre-tensão esse elemento passa a ser condutor evitando sobre carga no equipamento

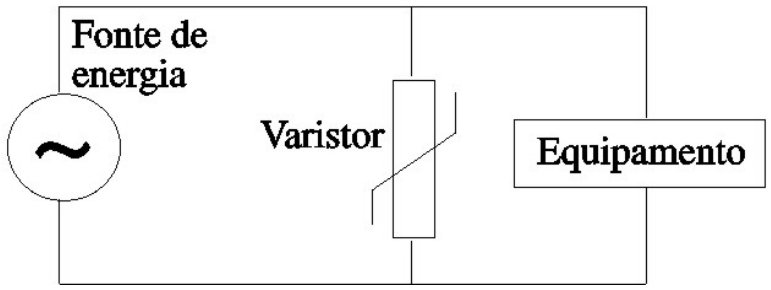


FIGURA 1.2 – Circuito eletrônico simples contendo o elemento varistor em paralelo com a fonte de tensão e o equipamento. Physical Ceramics Kinger (1997)

Como citado, para compreender e explicar o comportamento elétrico do material e sua ação como uma cerâmica varistora é essencial o estudo da barreira de potencial no contorno de grão. A origem desta barreira foi estudada por alguns autores como Gupta et al (1993), Leite et al (1990) e Paike et al (1994), na tentativa de elucidar os mecanismos responsáveis pela características elétricas apresentadas pelas cerâmicas varistoras a base de ZnO. Recentemente Moises et al (2000) apresentam um modelo sobre a origem da barreira

de potencial em varistores de SnO_2. Em todos este modelos propostos têm-se que a barreira de potencial é caracterizada por uma região extremamente rica em defeitos. Presença deste defeitos altera significativamente a energia da "band gap". Em conseqüência, o contorno de grão possuirá um nível de Fermi diferente do exibido pelos grãos e, portanto, uma densidade de estados eletrônicos, diferente dos grãos

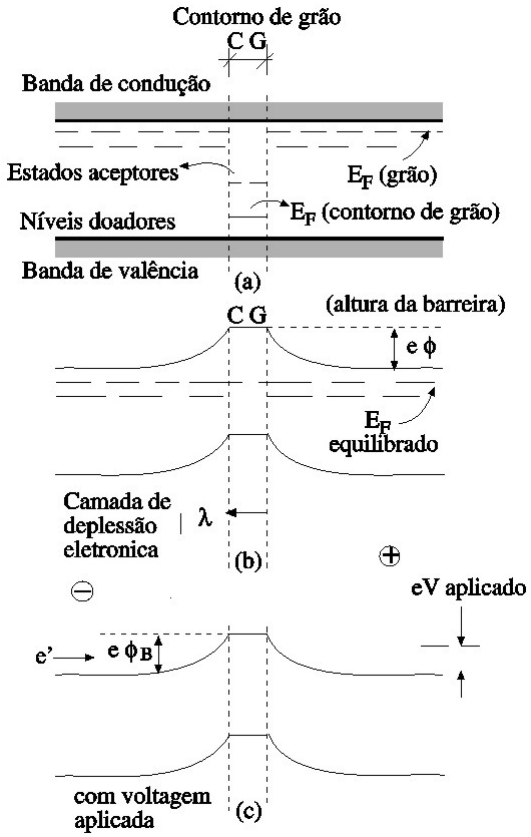


FIGURA 1.3 – Modelo representativo dos estados eletrônico relacionados ao grão do contorno de grão.(a) Estados de aceptores localizados no contorno de grão de uma cerâmica policristalina. (b). Equilíbrio do nível de Fermi, resultado da formação de uma barreira de potencial para condução eletrônica pelo contorno de grão. (c). Debaixo de tensão elétrica aplicada a barreira é sistematicamente reduzida até que a tensão de ruptura seja alcançada, permitindo a condução eletrônica pelo contorno Physical Ceramics Kinger (1997)

Observa-se, pela Figura 1.3. a presença de elétrons aprisionados no contorno de grão, devido aos defeitos gerados pela presença de impurezas, deslocações ou defeitos

intersticiais, alterando a posição do nível de Fermi. Assim, o contorno de grão nos semicondutores policritalinos torna-se eletricamente ativos como um resultado destas cargas aprisionadas por estados localizados no “gap” na interface de grãos adjacentes, dando origem a barreira de potencial conhecida por Dupla Barreira de Schottky Cassia-Santos (1999).

O Contorno de grão afeta fortemente a condutividade elétrica dos sólidos policristalinos Pike & Seager(1973). A perda de periodicidade na rede devido a defeitos intrínsecos causa um rearranjo superficial de estados localizados no contorno do grão. Alguns defeitos atômicos podem ser introduzidos por impureza durante o processamento de pó e segregação no contorno do grão. Todos estes defeitos localizados levam a uma alta densidade de defeitos estruturais que podem originar uma barreira de potencial associada a uma dupla distribuição de carga no espaço. Estes fenômenos associados estabelecem uma resistência variável como uma função de um campo elétrico aplicado ao sólido Vasconcelos (1996).

1.1 - Barreira de Potencial

Compreendendo a formação da barreira de potencial, assim como o mecanismo de condução eletrônica pela barreira, sua dependência com a formação de defeitos estruturais e eletrônicos, a relação entre altura e largura da barreira com a temperatura e a tensão aplicada, as relações de condutividade e resistividade do grão e da barreira é possível modelar e estabelecer o mecanismo responsável pela propriedade elétrica de um varistor cerâmico.

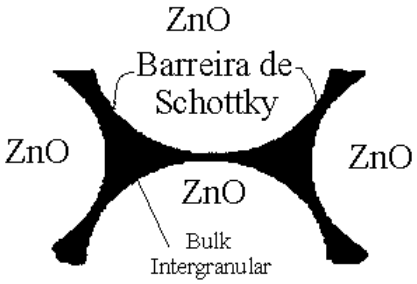


FIGURA 1.4 – Modelo esquemático da formação de uma camada intergranular, devido a adição de dopantes ao ZnO. A formação desta camada intergranular, evidenciada pela formação de uma 2ª fase na microestrutura, é característica em varistores a base de ZnO.

Os primeiros estudos e modelos de barreira de potencial foram propostos para o sistema varistor a base de ZnO por Gupta et al. (1993). Neste modelo é proposto que a barreira de potencial do tipo Schottky seja formada por uma camada intergranular (rica em defeitos atômicos), ilustrada na figura 1.4, a qual atua como isolante elétrico entre os grãos.

Esta barreira é formada por uma densidade de estado de cargas negativas aprisionadas no contorno de grão, induzidas pelas adições de elementos como Bi, Co, Pr, Mn, etc. Esta densidade de cargas negativas é compensadas por uma densidade de cargas positivas na camada de deplessão nos grãos, tal como, é visto na Figura 1.5

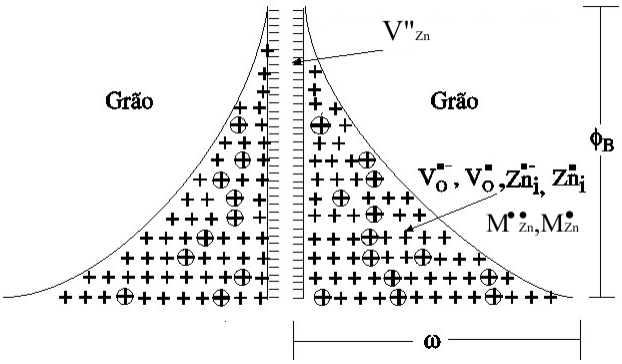


FIGURA 1.5 – Modelo da barreira de potencial proposto por Gupta et al (1990)

Pianaro et al. (1995) ao estudar os fatores determinantes na propriedades elétricas dos varistores de ZnO, propôs que as propriedades ôhmicas deste materiais são devido á formação de defeitos, originados principalmente pelas reações de óxido-redução, que levam a formação da barreira de potencial tipo Shottky. Com base nestes estudos e no modelo proposto por Gupta et al (1990), Leite et al (1990) propuseram um novo modelo para a formação da barreira de potencial, ao estudar os mecanismos de degradação nos varistores de ZnO. Este modelo pode ser observado na figura 1.6

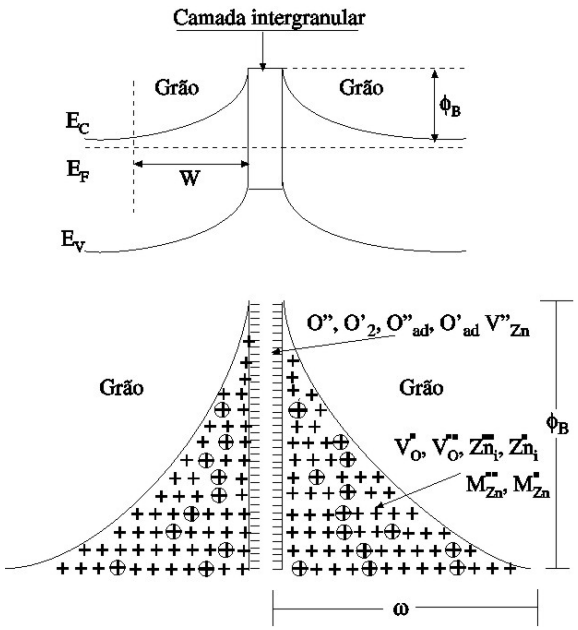


FIGURA 1.6 – Modelo da Barreira de potencial proposto por Leite et al (1990)

Neste modelo, tal como, no de Gupta et al (1990) têm-se a presença da camada intergranular rica em defeitos atômicos, contudo com uma pequena alteração, que é a existência de espécies de oxigênio absorvidos nos contornos de grãos $\left(O''_{ads}\right)$, que juntamente com as vacâncias de zinco $\left(V''_{Zn}\right)$ formam as cargas negativas na região de interface do contorno de grão.

Um modelo da formação da barreira de potencial nos varistores de SnO_2 foi proposto por Pianaro et al.(1995). Neste modelo é feita uma analogia com os modelos propostos por 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 as outras. Isto significa que as amostras sinterizadas em atmosfera de oxigênio são menos condutoras .Pianaro et al (1995)

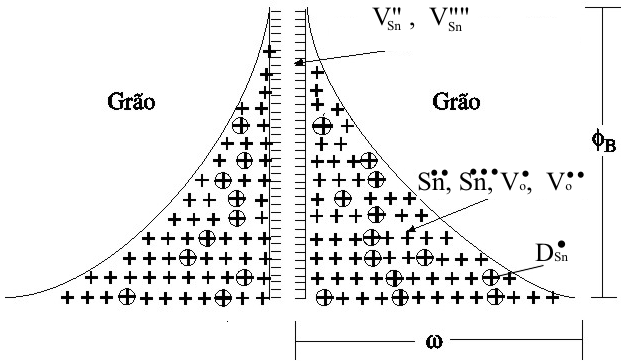


FIGURA 1.7 – Modelo da barreira de potencial no contorno de grão do varistor de SnO_2 proposto por Pianaro et al (1995)

O modelo de formação da barreira de potencial é importante e extremamente necessário à compreensão dos fenômenos físico-químicos responsáveis pela origem das propriedades elétricas nos varistores cerâmicos.

A origem da barreira de potencial em semicondutores foi estudada por Pike et al (1979) figura 1.8, onde este considera a formação do contorno de grão pela união de dois grãos semicondutores com camada interna ao contorno de grão do material.

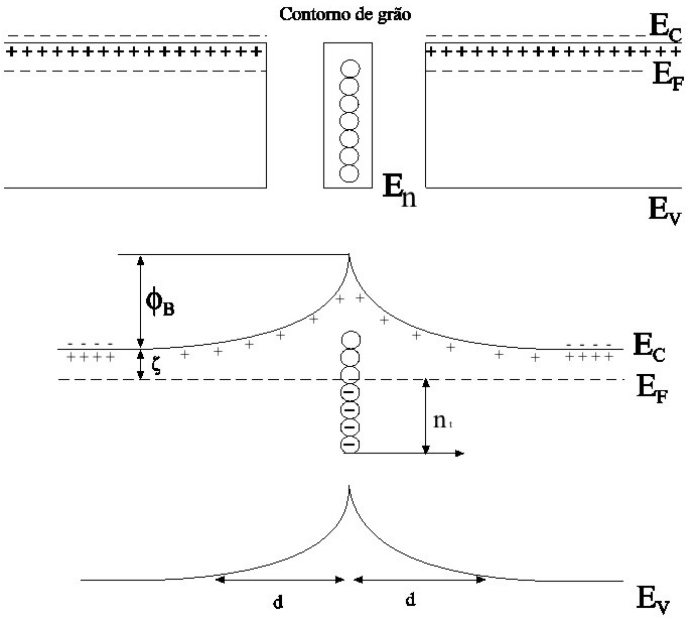


FIGURA 1.8– Modelo experimental da formação da barreira de potencial no contorno de grão, proposto por PIKE et al (1979)

A barreira tem origem no aprisionamento de elétrons sobre a superfície como cargas negativas no contorno de grão, levando a formação de uma camada de sítios doadores de cargas positivas também sob a superfície do contorno, criando assim, um campo eletrostático com uma barreira no contorno. Resolvendo a equação de Poisson, dentro de uma estrutura simples do modelo de dupla barreira de Schottky (isto é, negligenciando os efeitos devidos a buracos e processos de interface), para um potencial $\Phi(x)$, para uma densidade de carga conhecida, no contorno de grão, $\rho(x)$:

$$\frac{d^2}{dx^2}\Phi(x) = \frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \qquad (1.5)$$

em que ε é a permissividade relativa e ε_0 a permissividade do vácuo.

Para um contorno de grão, a carga poderá ser representada pelas cargas aprisionadas na superfície de densidade, n_t. Da solução da equação de Poisson, resulta dois importantes

parâmetros que são: a altura da barreira (ϕ_B) e a largura da camada de deplessão (d), as quais serão dadas pelas equações:

$$\phi_{B(V=0)} = \frac{e^2 n_t}{8\varepsilon\varepsilon_0 n_0} = \frac{Q_i^{\,2}}{8\varepsilon\varepsilon_0 n_0} \tag{1.6}$$

$$d = \frac{Q_i}{2n_0} \approx \left(\frac{\varepsilon\phi_B}{n_0}\right)^{1/2} \tag{1.7}$$

sendo que Q_i é relativo ao acúmulo de cargas na interface, V é o potencial e n_0 a concentração de portadores nos grãos:

$$Q_i = e\int_{\xi_i^n}^{n} N_i(E)\, f_i(E) dE. \tag{1.8}$$

O acúmulo de cargas na interface, Q_i, representa a soma total de cargas aprisionadas, em que ξ^n_i é o nível de Fermi fictício que descreve a interface neutra, $N_i(E)$ é a densidade de estados na superfície e $f_i(E)$ a probabilidade de encontrar os estados ocupados.

O mecanismo pelo qual o fluxo de corrente atravessa o contorno, quando uma tensão é aplicada, é geralmente consistente com o processo de emissão termoiônica. Uma correlação entre a tensão e a densidade de corrente, neste processo, pode ser dada pela relação:

$$J = A^* T - \exp\left[-(e\phi_B(V) + \varepsilon_\xi)/KT\right]\exp(-eV/KT), \tag{1.9}$$

sendo, A^* a constante de Richardson, T a temperatura (Kelvin), ε_ξ é o nível de Fermi na interface dos grãos e K a constante de Boltzmann.

A altura da barreira é dependente da tensão aplicada e da distribuição de energia nos estados de interface. Portanto, em termos aproximados podemos obter a tensão crítica (V_c) pela equação:

$$\phi_{B(V)} = \frac{V_c}{4}\left(1 - \frac{V}{V_c}\right)^{1/2}. \qquad (1.10)$$

a dependência da altura da barreira com a tensão poderá ainda ser dada pela relação:

$$e\phi_B(V) = E_g - \varepsilon_\xi - E_F(V), \qquad (1.11)$$

sendo E_g é a banda proibida de um semicondutor, E_g-ε_ξ é o nível de Fermi no bulk do material.

Como indicado na equação 1.6, a altura da barreira de potencial é altamente influenciada pela condutividade do grão. Quando há um aumento na condutividade dos grãos a altura da barreira decresce e portanto a condutividade através do contorno também aumenta levando ao colapso total da barreira. Menos óbvio das equações acima é que, se a condituvidade do grão for muito baixa, a barreira não existe. Porque a formação da barreira requer uma diferença entre o nível de Fermi do grão e do contorno de grão, com isso o nível de Fermi também será pequeno e os estados presentes no “band gap’’ não serão acumulados. Além disso, devido aos grãos e contornos de grãos estarem em série, se a condutividade for muito baixa, então a condutividade total do dispositivo será insuficiente para ser utilizada. Como resultado da competição entre esses fatores, há uma dopagem adequada para dispositivos que contam com a existência de uma barreira de potencial no contorno de grão.

A condução elétrica nestes sistemas poderá ser determinada por diferentes mecanismos de condução, tais como, tunelamento, emissão termoiônica, emissão de campo, limite de carga espacial, etc. Todos estes exemplos dependem do material e do método de preparação utilizado. Para varistores de SnO_2, assim como para os varistores comerciais de ZnO, sob variação de temperatura, a emissão termoiônica é tida como mecanismo dominante em relação a condução eletrônica no grão-contorno-grão Nascimento(1996).

Os varistores mais conhecidos são os de carbeto de silício (SiC) e o de ZnO. Gupta (1990). O mais comercializado e amplamente estudado em trabalhos técnico-científicos, é o varistor a base de ZnO. Pianaro et al (1995) seguido pelos varistores a base de SiC, TiO_2 e $SrTiO_3$. O mais novo sistema varistor proposto pela literatura e que tem demostrado ser um excelente candidato a substituir os varistores a base de ZnO é o sistema a base de SnO_2 Pianaro et al.(1995),Pizarro (1997) e Leite et al (1992).

Entretanto, nos varistores a base de SnO_2 não ocorre a formação de camada intergranular tal como ocorre nos varistores de ZnO, uma vez que estes sistemas, a principio, não apresentam uma 2ª fase em sua microestrutura Leite et al (1990). A formação desta barreira de potencial é, então, atribuída a presença de espécies de oxigênio tais como O_2, O_2', O' e O'' na interface do contorno do grão. Estas espécies de oxigênio são atribuídas a criação de defeitos tais como Cr_{Sn}' e Co_{Sn}', presentes no contorno de grão que doam elétrons para estas espécies de oxigênio. Neste modelo, figura 1.9, é descrito que a adsorção destas espécies ocorre mediante os mecanismos representados nas equações: 1.12 a 1.16

$$Cr_{Sn}' + O_2 \xrightarrow{SnO_2} Cr_{Sn}'.O_{2(ads)}\,, \qquad (1.12)$$

$$Cr_{Sn}{}'.O_{2(ads)} \xrightarrow{SnO_2} Cr_{Sn}{}^{x}.O'_{2(ads)}, \quad (1.13)$$

$$Cr_{Sn}{}^{x}.O_2{}'_{(ads)} + Cr_{Sn}{}' \xrightarrow{SnO_2} (Cr_{Sn}{}^{x})_2.O_2{}''_{(ads)} + Cr_{Sn}{}^{x} \quad (1.14)$$

$$(Cr_{Sn}{}^{x})_2.O_2{}''_{(ads)} \xrightarrow{SnO_2} 2(Cr_{Sn}{}^{x}.O'_{(ads)}) \quad (1.15)$$

$$Cr_{Sn}{}^{x}.O'_{(ads)} + Cr_{Sn}{}' \xrightarrow{SnO_2} (Cr_{Sn}{}^{x})_2.O''_{(estrutural)} + Cr_{Sn}{}^{x} \quad (1.16)$$

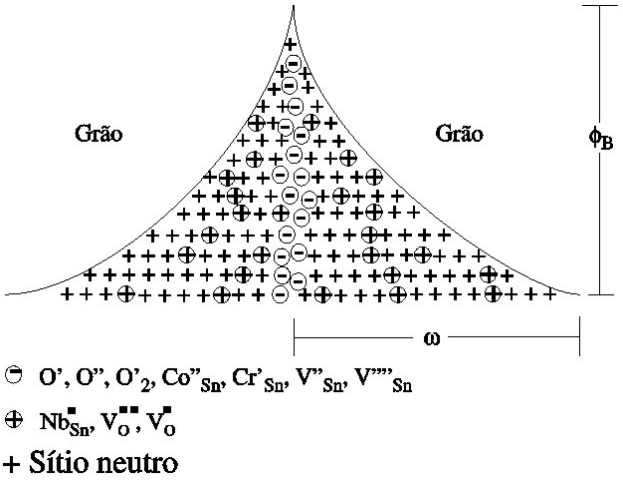


FIGURA 1.9 – Modelo da barreira de potencial nos varistores de SnO_2 proposto por Bueno et al (1998)

1.2 – Revisão Bibliográfica

A primeira cerâmica varistora aplicada em circuitos de proteção, foi em sistemas telefônicos, desenvolvida em 1968 por Ding e Qui (1999). Estas cerâmicas constituídas de SiC, apresentavam baixos coeficientes de não linearidade $\alpha = 5$ e de baixa tensão. Somente em 1969 foram desenvolvidos os primeiros sistemas para aplicação em equipamentos de alta tensão Gupta (1990). Estas novas cerâmicas com base no ZnO apresentavam altos coeficientes de não linearidade ($30 \leq \alpha \leq 50$), uma composição complexa, microestrutura com diferentes fases cristalinas e baixa corrente de fuga. Estes varistores são formados pela mistura de ZnO e alguns óxidos de metais de transição, tais como o Co, Mn, Ni, Cr, entre

outros Bi, Sb, Si, etc. Pianaro et al (1995). As reações à altas temperaturas do ZnO e os aditivos levam a formação de diferentes fases no contorno de grão Inada (1975) e (1978) Devido a presença de diferentes fases, o processamento envolvido é de fundamental importância devendo ser bem controladas as variáveis temperatura, velocidade de aquecimento e resfriamento durante o processo de sinterização, os quais influenciam sobre os diferentes mecanismos envolvidos e consequentemente sobre as propriedades destes sistemas Levinson (1975)e Wong (1976).

Outros sistemas varistores com base em $SrTiO_3$ Yamaoka (1983), TiO_2 Yamaoka (1983) , WO_3 Makarov (1994) que foram apresentados na literatura apresentaram o coeficiente de não linearidade (α) baixos ($2 \leq \alpha \leq 12$) quando comparados com os dos varistores a base de ZnO.

Na última década, o grupo de materiais do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquimica e Materiais Cerâmicos (LIEC) da UFSCAR e I.Q.-UNESP, começou a pesquisar e desenvolver varistores à base de SnO_2.

1.3 – Propriedades Físicas do SnO_2

O SnO_2 apresenta estrutura critalina tetragonal similar a estrutura do rutilo com grupo espacial D_{4h}^{14} [$P4_2/mm$] Wycroff (1951). A célula unitária contém dois átomos de estanho e quatro de oxigênio como ilustrado na figura 1.10

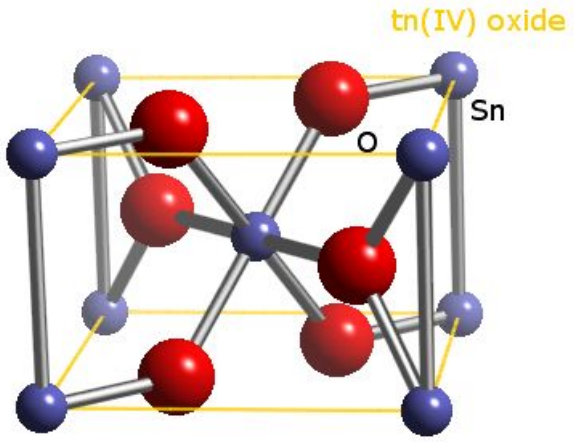


Figura 1.10 – Célula unitária da estrutura do SnO_2. círculos grandes indicam oxigênio círculos pequenos indicam estanho.

Cada átomo de estanho é rodeado por um octaédrico distorcido de seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três estanhos como vizinhos mais próximos, nos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero .Assim, está é uma estrutura de coordenação 6:3 Jarzebeski (1976). O parâmetro de rede determinado por Baur (1960) são a=b=4,737Å e c=3,185 Å . A relação c/a = 0,673. Os raios iônicos do O^{2-} e Sn^{4+} são respectivamente 1,40 e 0,71 Å Pauling (1960)

As propriedades físicas dos óxidos dependem fortemente do desvio da composição estequiométrica, da natureza e concentração dos átomos externos incorporados na rede do cristal Jarzebski (1973). Em virtude do dióxido de estanho ser um semicondutor do tipo n, é um sólido não estequiométrico, com defeitos originados pela falta de oxigênio, cuja fórmula é SnO_{2-x}, por esta razão de modo idêntico espera-se que as vacâncias de oxigênio $V_o^{\bullet\bullet}$ ou átomos de estanho intersticial $Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ sejam doadores de SnO_2 puro (Aitchison,1954 – Marley,1961 – Takahashi,1975). Deste modo as reações de defeitos são:

$$SnO_2 \rightarrow Sn''_{Sn} + V_0^{\bullet\bullet} + 1/2O_2 \qquad (1.17)$$

$$SnO_2 \rightarrow Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + O_{2(g)} + V''''_{Sn} \qquad (1.18)$$

1.4 - Varistores de Dióxido de Estanho

O dióxido de estanho, quando sinterizado pelos métodos convencionais, apresenta mínima ou nenhuma densificação. Esta baixa densificação tem origem a baixa difusividade dos íons Sn^{+4} e O^{-2} na rede do SnO_2 e a elevada pressão de vapor deste óxido em altas temperaturas (maiores que 1200°C), estes fatores impedem que o material densifique durante a sinterização, limitando sua utilização como cerâmica altamente densificada. Contudo a promoção da densificação e as mudanças no comportamento elétrico da cerâmica de SnO_2 são realizadas através de dopagens adequadas, transformando-a em cerâmica com propriedades finais desejadas, seja como sensor de gases ou ainda como resistor linear ou varistor.

Quando adequadamente dopadas com outros óxidos metálicos, as cerâmicas de SnO_2 exibem um comportamento elétrico não-linear, similar ao de varistores de ZnO multicomponentes, descobertos por Matsuka(1971)

O dióxido de estanho é um semicondutor do tipo n, com larga banda proibida (3,54 eV) Jarzebski (1976). A condutividade que ele apresenta é de origem extrínseca e é ligada a existência de defeitos em sua estrutura.

A primeira tentativa de identificação dos níveis de energia ligados a estes defeitos foi empreendida por Hutson (1959), em seu trabalho sobre semicondutores, concluiu um estudo sobre o efeito Hall e a condutividade elétrica em amostras de um monocristal de dióxido de estanho.

Pianaro et al (1995) apresentaram um novo sistema varistor à base de SnO_2, obtendo uma alta densificação com adição de pequenas quantidades de CoO, o que possibilitou obter um sistema cerâmico à base de SnO_2 com propriedades varistoras. Altos coeficientes

de não linearidade (α = 40) foram obtidos no sistema SnO_2+1,00%CoO+0,05%Nb_2O_5+0,05%Cr_2O_3 (% em mol).e recentemente sistemas como SnO_2+1,00%CoO+0,035%Nb_2O_5+0,025%Cr_2O_3+0,025%La_2O_3 (% mol) Moizinho (2001) que obteve um α = 145. A grande vantagem que estes sistemas apresentam, em relação ao sistema multicomponente de ZnO, reside na sua microestrutura mais simples. Além disso, o sistema é monofásico e possui elevada resistência a degradação Pianaro et al (1995). Isto o torna um forte candidato a substituir o varistor comercial de ZnO. Tecnologicamente, estas caraterísticas são muito importantes porque proporcionam uma maior vida útil do material e facilita o controle do processamento. Cientificamente, são importantes porque permitem estudar diretamente a barreira de potencial e, portanto, obter uma melhor compreensão das propriedades varistoras e dos mecanismos que levam a estas propriedades

Tabela 1.1: Histórico dos varistores de SnO_2 encontrado na literatura Dibb (2002)

continuação

Referência	Sistemas	α	E_r ($V.cm^{-1}$)
Pianaro et al. (1995)	S1,0%C+0,05%Nb (*)	8	1870
	S+1,0%C+0,05%Nb+0,05%Cr (*)	41	4000
Pianaro et al. (1997)	S+1,0%C+0,05%Nb+0,05%B (*)	8,75	1178
	S+1,0%C+0,05%Nb+0,10%B (*)	9,50	1061
	S+1,0%C+0,05%Nb+0,30%B (*)	10,0	930
	S+1,0%C+0,05%Nb+0,50%B (*)	8,0	880
Antunes et al. (1998)	S+1,0%C+0,05%T (**)	13	2940
	S+1,0%C+0,05%T+0,05%Cr (**)	28	2400
Antunes et al. (1997)	S+1,0%C+0,05%Nb+0,05%L (**)	16,8	3369
	S+1,0%C+0,05%Nb+0,075%L (**)	12,7	6536
Souza et al. (1998)	S+1,0%C+0,05% T+0,05%Cr (**)	28	2400
	S+1,0%C+0,05% T+0,05%A (**)	12	2016

Histórico dos varistores de SnO_2 encontrado na literaturaDibb (2002 conclusão

Referência	Sistemas	α	E_r ($V.cm^{-1}$)
Verbi et al (1997)	S+1,0%C+0,05%T+0,1%Cr (****)	24	5530
Santos et al. (1998)	S+1,0%C+0,01%Ta+0,05%Cr (*)	2,77	2530
	S+1,0%C+0,035%T+0,05%Cr (*)	10,40	2500
	S.1,0%C.0,05%Ta.0,05%Cr (*)	21,83	3000
	S.1,0%C.0,065%T.0,05%Cr (*)	20,22	2375
Pianaro et al. (1999)	S.1,0%C.0,05%Nb.0,05%Cr (***)	35	2900
	S.1,0%C.0,05%Nb.0,1%Cr (***)	29	6800
Antunes et al. (2000)	S.0,01%C.0,05%T (**)	13	2940
	S.0,01%C.0,075%T (**)	3	1910
Yongjun et al. (2000)	S.0,4%Z.0,05%Nb (*****)	7,4	2200
	S.0,7%Z.0,05%Nb (*****)	10,7	3000
	S.1,0%Z.0,05%Nb (*****)	10,6	3450
	S.1,2%Z.0,05%Nb (*****)	12,3	3800
Li et al. (2001)	S+0,75%Ni+0,05%Nb+0,10%MC(••)	12,9	6868,9
Oliveira et al. (2001)	S+1,0%C+0,035%Nb+0,05%L (**)	23	7354
	S+1,0%C+0,035%Nb+0,10%L (**)	24	6697
	S+1,0%C+0,035%Nb+0,15%L (**)	24	5022
	S+1,0%C+0,035%Nb+0,30%L (**)	44	11083
	S+1,0%C+0,035%Nb+0,05%L (••)	17	4121
	S+1,0%C+0,035%Nb+0,10%L (••)	16	2997
	S+1,0%C+0,035%Nb+0,15%L (••)	19	3637
	S+1,0%C+0,035%Nb+0,30%L (••)	17	3939

Onde: S=SnO_2; C=CoO; Cr=Cr_2O_3; M=MnO_2; MC=$MnCO_3$; B=Bi_2O_3; Nb=Nb_2O_5; Ni=Ni_2O_3; T=Ta_2O_5, L=La_2O_3; A=Al_2O_3, Z=ZnO.

(*) sinterizado a 1300^{o}C por 1 hora. (••) sinterizado a 1450^{o}C por 1 hora.

(**) sinterizado a 1300^{o}C por 2 horas. (•••) sinterizado a 1500 °C por 1 hora

(***) sinterizado a 1350^{o}C por 1 hora.

(****) sinterizado a 1350^{o}C por 2 horas.

(*****) sinterizado a 1250^{o}C por 1 hora.

(•) sinterizado a 1250^{o}C por 2 horas

Gouvêia (1989) estudou a influência da adição de Nb_2O_5 na sinterizaçao e nas propriedades elétricas do SnO_2. Este dopante é responsável pelo aumento da condutividade eletrônica do SnO_2 (equação (1.17), proporcionando ainda um decréscimo na razão de evaporação-condensação do SnO_2 durante a sinterização, devido a redução da pressão de vapor do sistema.

$$Nb_2O_5 \xrightarrow{SnO_2} 2Nb_{Sn}^{\bullet} + 2\overline{e} + 4O_o^{x} + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (1.19)$$

Pianaro et al (1995) utilizaram 1% de CoO, obtendo uma densificação de 98,4% da densidade teórica que pode ser explicada pela formação de uma solução sólida. Para cada cátion Co^{+2} que substitui um Sn^{+2} na rede, ocorre a formação de uma vacância de oxigênio, e apresentou um comportamento altamente resistivo. Com a adição de 0,05% mol de Nb_2O_5 no sistema base de SnO_2 + 1%CoO (%mol) foi encontrado um coeficiente de não linearidade (α) igual a 8 e uma tensão de ruptura (Er) de 1800 V.cm^{-1}, apresentando um comportamento varistor. Uma análise posterior Pianaro et al (1995), indicou que o mecanismo de condução elétrica está associado a uma emissão termiônica do tipo Schottky.

Bueno et al (1998) analisaram o efeito de adição de TiO_2, (concentração molar variando de 0,05% a 0,5%), nas propriedades elétricas do sistema varistor ternário SnO_2+1,0%CoO+0,05%Nb_2O_5 (% molar), nos sistemas preparados pelo método convencional de mistura de óxidos e sinterizados durante 1 hora a 1300°C. As alterações nos fenômenos de transporte eletrônico foram analisadas através de medidas de espectroscopia de impedância no intervalo de freqüência entre 1 e 4 MHz e por medidas de

densidade de corrente em função do campo elétrico. O intervalo de temperatura utilizado para a realização das medidas de impedância foi entre a temperatura ambiente até 450°C. Foi observada a existência de duas constantes de tempo distintas no intervalo de freqüência estudado. Porém, não foram registradas variações significativas na energia de ativação para a condução elétrica, calculada para a região de menor freqüência em concentrações de até 0,3% em TiO_2. Para concentrações acima de 0,5% em TiO_2 observou-se uma diminuição desta energia de ativação. Por outro lado, a energia de ativação calculada a partir dos resultados da região de maiores freqüências apresentou variação significativa.

Um comportamento altamente não linear foi encontrado quando se adicionou Cr_2O_3 ao sistema SnO_2.CoO.Nb_2O_5, apresentando um α=40 e Er = 4000 V.cm^{-1}, como mostrado por Pianaro et al (1998). 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

Antunes et al.(1998). mostraram que a dopagem com Nb_2O_5 pode ser substituida por Ta_2O_5 sem causar alterações substanciais nas propriedades elétricas da cerâmica varistora a base de SnO_2. O que é uma evidência da importância destes aditivos de estado de oxidação +5 (independente do átomo de metal de transição utilizado). Tal como sugerido por Pianaro el al (1995), os defeitos citados contribuem para o aumento da condutividade eletrônica na rede do SnO_2 como conseqüência da substituição de Sn^{+4} por Nb^{+5}, criando níveis aceptores de elétrons, de acordo com a reação 1.20:

$$2Nb_2O_5 \xrightarrow{SnO_2} 4Nb_{Sn}^{\bullet} + V_{Sn}^{''''} + 10O_o^x \qquad (1.20)$$

Da mesma forma, o Ta_2O_5 contribui aumentando a condutividade eletrônica na rede do SnO_2, de acordo com a reação

$$2Ta_2O_5 \xrightarrow{SnO_2} 4Ta_{Sn}^{\bullet} + V_{Sn}^{''''} + 10O_o^x \qquad (1.21)$$

Posteriormente, Pianaro et al (1995), Antunes et al (1998), Nascimento et al (1996) estudaram a influência do processamento nas propriedades não ôhmicas do sistema a base de SnO_2 dopado com CoO e Nb_2O_5, assim como influência da temperatura, tempo de sinterização, velocidade de aquecimento, resfriamento e atmosfera. Nestes estudos não foram identificados a formação de uma segunda fase e nem mesmo a formação de uma fase líquida durante a sinterização Cerri (1995). Esses resultados sugerem que o mecanismo de condução nestes varistores é do tipo termoiônico. O modelo de barreira de potencial no contorno de grão, foi sugerido como sendo do tipo Schottky ou tipo Poole-Frenkel. Estes sistemas apresentam em baixas velocidades de aquecimento e resfriamento valores mais elevados de α. Estas dependência da propriedade elétrica com a temperatura de sinterização, foi associada e atribuída à presença de dois tipos de espécies, predominantes na interface entre os grãos de SnO_2. O oxigênio O' predomina em temperaturas de sinterização menores que 1200°C, enquanto que O" predomina em temperaturas superiores a 1300°C. Estas análise sobre a influência do processamento foi de fundamental importância para a compreensão das propriedades destes varistores.

Pizarro (1997), estudou a influência do ZnO no sistema varistor SnO_2.CoO.Nb_2O_5, acrescentando na composição 0,05; 0,10; 0,30; 0,5 e 1,0% em mol de ZnO, visando obter uma relação entre as propriedades elétricas do material e as concentrações deste óxido. As amostras foram sinterizadas na temperatura de 1300°C por duas horas, com razão de resfriamento de 2°C.mim^{-1}. Os melhores resultados que apresentaram característica não ôhmica foram as composições 0,05% e 0,10% em mol de ZnO.

Castro e Aldao (1998), mostraram que os óxidos de cobalto e de manganês aumentam a razão de sinterização nas cerâmicas de SnO_2 devido ao aumento do número de

vacâncias de oxigênio. A adição de 0,5% em mol de CoO ao SnO_2 promoveu a densificação deste óxido para aproximadamente 99% de densidade teórica durante a sinterização.

Varela et al.(1999) indicaram uma possível formação de uma fase Co_2SnO_4 durante a sinterização nos contornos de grãos, a mesma foi determinada somente com a utilização de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução acoplada à análise de EDS.

O sistema varistor SnO_2+x%ZnO+0,05%Nb_2O_5 (sendo x=0,4; 0,7; 1,0; e 1,2 em % molar), sinterizados a 1250°C por 1h, com razão de aquecimento de 4°C.mim^{-1}, foi estudado por Yongjun et al.(2000), onde aponta 1,0% ZnO como quantidade ótima de dopante, pois acima desta a densificação da cerâmica diminui e afirma que os íons Zn^{2+} diminuem a resistividade do grão quando dissolvido na rede cristalina do SnO_2 e aumenta a resistividade no contorno de grão, quando segregado neste.

1.5 - OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo estudar durante o processo de sinterização em atmosferas oxidante e de argônio, o sistema formado por SnO_2 com adições de ZnO e CoO, vizando densificação e crescimento de grãos, e da adições de Nb_2O_3 e Cr_2O_3, nas suas propriedades elétricas. O sistema constituído de SnO_2.ZnO.CoO.Nb_2O_3.Cr_2O_3, foi caracterizado quanto a sua microestrutura, morfologia e propriedades elétricas.

Verificar da possibilidades de utilização prática do sistema SnO_2.ZnO.CoO.Nb_2O_3.Cr_2O_3

Vários tipos de processamento tem sido empregados na fabricação de cerâmicas varistoras

2 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Vários tipos de processamento tem sido empregados na fabricação de cerâmicas varistoras. Industrialmente, o processamento convencional de misturas de óxidos é o mais empregado por ser de mais baixo custo. Este procedimento consiste basicamente na homogeneização da mistura dos óxidos (via úmida ou à seco). A mistura geralmente é realizada via úmido por resultar numa maior homogeneidade, na etapa seguinte realiza-se a secagem, granulação, conformação e sinterização do pó. Na etapa de conformação as amostras são prensadas uniaxialmente e isostaticamente segundo as dimensões desejadas, para posterior sinterização. Sinterizadas as amostras são, então, caracterizadas estruturalmente (DRX), morfologicamente (MEV) e eletricamente (medidas elétricas *ac* e *dc*).

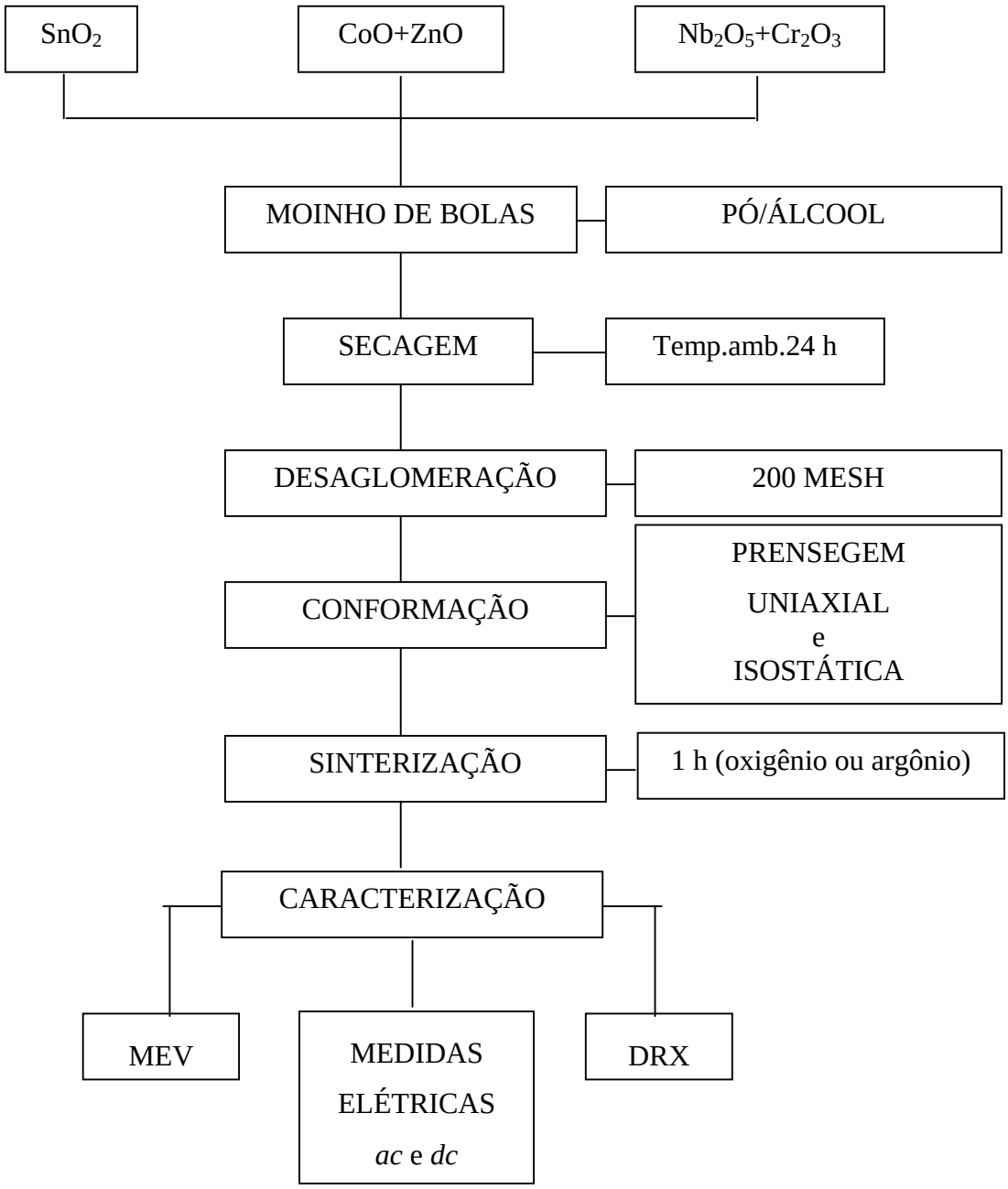
Neste trabalho foi empregado o método convencional de mistura mecânica de óxidos para a obtenção dos sistemas estudados (tabela 2.1), cujo procedimento experimental pode ser visto na figura 2.1.

Tabela 2.1 – Composições estudas neste trabalho.

$\%SnO_2$	%ZnO	%CoO	$\%Nb_2O_5$	$\%Cr_2O_3$
99,000	1,000	0,000	0,000	0,000
99,000	0,250	0,750	0,000	0,000
99,000	0,750	0,250	0,000	0,000
99,000	0,050	0,050	0,000	0,000
98,970	0,750	0,250	0,025	0,000
98,950	0,750	0,250	0,050	0,000
98,920	0,750	0,250	0,075	0,000
98,970	0,250	0,750	0,025	0,000
98,950	0,250	0,750	0,050	0,000
98,920	0,250	0,750	0,075	0,000

98,970	0,500	0,500	0,025	0,000
98,950	0,500	0,500	0,050	0,000
98,920	0,500	0,500	0,075	0,000
98,920	0,750	0,250	0,050	0,025
98,900	0,750	0,250	0,050	0,050
98,870	0,750	0,250	0,050	0,075
98,920	0,500	0,500	0,050	0,025
98,900	0,500	0,500	0,050	0,050
98,970	0,500	0,500	0,050	0,075
98,920	0,250	0,750	0,050	0,025
98,900	0,250	0,750	0,050	0,050
98,870	0,250	0,750	0,050	0,075
98,950	0,750	0,250	0,025	0,025
98,920	0,750	0,250	0,025	0,050
98,900	0,750	0,250	0,025	0,075
98,950	0,500	0,500	0,025	0,025
98,920	0,500	0,500	0,025	0,050
98,900	0,500	0,500	0,025	0,075
98,950	0,250	0,750	0,025	0,025
98,920	0,250	0,750	0,025	0,050
98,950	0,250	0,750	0,025	0,075
98,950	0,750	0,250	0,075	0,025
98,870	0,750	0,250	0,075	0,050
98,850	0,750	0,250	0,075	0,075
98,900	0,500	0,500	0,075	0,025
98,870	0,500	0,500	0,075	0,050
98,850	0,500	0,500	0,075	0,075
98,900	0,250	0,750	0,075	0,025
98,870	0,250	0,750	0,075	0,050
98,850	0,250	0,750	0,075	0,075

Obs: (% molar)



FI GURA 2.1 – Fluxograma do procedimento adotado na realização deste estudo

3 – MATERIAIS E MÉTODO

3.1 – Materiais Utilizados

Os materiais utilizados foram adquiridos comercialmente, porém, com grau de pureza melhor, pois pequenas quantidades de impurezas levam a desvios nas propriedades varistoras. A tabela 3.1.apresenta informações sobre os reagentes utilizados

TABELA 3.1 – Origem e grau de pureza dos óxidos utilizados.

Reagentes	**Fornecedores**	**Grau de pureza**
SnO_2	Cesbra	99,90%
ZnO	Royalox	99,99%
CoO	Riedel	99,90%
Nb_2O_5	Alfa Aesar	99,99%
Cr_2O_3	Vetec	99,99%

3.2 – Preparação das Amostras

3.2.1 – Mistura dos Pós

Os pós foram preparados pelo método convencional de mistura de óxido, moídos durante 15 minutos em álcool isopropilico P.A, (20 mℓ/7g de pó), em um moinho atritor, com esferas de zircônia, estabilizada com óxido de ítrio para homogeneização dos dopantes com SnO_2. Em seguida, o pó foi seco na temperatura ambiente durante 24 horas, desagregado em almofariz e granulado em peneira de 200 mesh.

3.2.2 – Conformação dos Pós

Dos pós de cada sistema preparado, foram obtidas seis amostras. Os pós foram prensados unixialmente em moldes de aço com dimensões de 12mm de diâmetro e 1,4mm de espessura. Em seguida esse compactos foram colocados em dedeiras, seladas à vácuo, imersos em uma câmara cilíndrica contendo álcool etílico destilado para serem prensados isostaticamente a 210 MP durante 30 segundos, com o objetivo de aumentar a densidade à verde.

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

3.2.3. – Sinterização.

Os compactos com diâmetro de 6 mm foram sinterizados em forno dilatométrico com o objetivo de determinar a máxima razão de retração linear e a retração linear durante a sinterização.

Os compactos com diâmetro de 12 mm foram sinterizados em um forno tubular a 1300°C por 1 hora, com razão de aquecimento de 10°C.mim^{-1}. Durante a sinterização utilizou-se atmosfera de oxigênio ou atmosfera de argônio.

3.3 – Caracterização Física.

3.3.1 – Raios X

As amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X (Difratômetro de raios X Rigaku) com objetivo de identificar as fases presentes.

A técnica de difratometria consiste em incidir um feixe monocromático de raios X sobre um material e detectar os raios que são difratados pelos planos de elevada concentração atômica sob um determinado ângulo, obedecendo à seguinte relação:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \qquad (3.1)$$

onde: n = número inteiro;

d = distância interplanar;

λ = comprimento de onda do feixe monocromático;

θ = ângulo de difração.

Porém, quando o método é utilizado para o pó, que é constituído de vários pequenos cristais com diferentes orientações, a difração ocorre para todos os planos de espaçamento *d* formando um ângulo 2θ com direção do feixe de raios X incidente, através da rotação da amostra a uma velocidade pré-determinada. Depois de obtido o registro dos planos critalográficos, uma análise comparativa fornece as fases presentes no material.

3.3.2 – Dilatometria

O dilatômetro mede as variações dimensionais de uma amostra em função da temperatura durante a sinterização. As análises dilatométricas foram utilizadas para verificar a temperatura de máxima retração linear, a razão de retração linear e densificação da amostra. O dilatômetro utilizado foi um modelo 402E NETZSCH. A atmosfera usada foi oxigênio e a razão de aquecimento de $10^{o}C.mim^{-1}$

3.3.3 Densidade de Arquimedes

Análise da densidade, pelo método de Arquimedes, foi feita com o objetivo de verificar a real densificação das amostras sinterizadas no dilatômetro e no forno tubular. Densidade teórica do SnO_2, 6,95 $g.cm^{-3}$. A análise foi realizada em todas as amostras preparadas.

3.3.4 – Microcopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe fino de elétrons que incide na superfície da amostra, interagindo com o material, e os elétrons secundários são coletado por um detetor que converte o sinal em imagem.

A análise foi feita em microscópio eletrônico de varredura (TOPCOM modelo SM-300). As amostras foram lixadas , polidas e submetidas a um ataque térmico a 1250^{o}C por 15 minutos. Essa análise teve por objetivo obter a microestrutura das amostras e medir o tamanho médio de grão, utilizando o método dos interceptos da norma ASTM E112

3.4 – Caracterização Elétrica.

3.4.1 – Elétrica AC e DC

Com o objetivo de determinar o coeficiente de não-linearidade entre a tensão aplicada e a corrente, característica de extrema importância nos varistores, bem como analisar detalhadamente o comportamento sob campo alternado, foram realizadas medidas elétricas utilizando corrente *ac* e *dc*.

3.4.2 – Determinação do Coeficiente não Linear (α) e Tensão de Ruptura.

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

As amostras foram lixadas e polidas (lixa n° 400) para obtenção de superfícies planas e paralelas, em seguida, as faces foram recobertas com um eletrodo de prata para se obter as medidas elétricas.

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

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

em que:

d = espessura da amostra

A = área do eletrodo depositado na superfície da amostra.

Os valores dos coeficiente de não linearidade (α) foram obtidos entre os pontos 1mA.cm^{-2} e 10mA.cm^{-2}, através da equação:

$$\alpha = 1/[\log E_{10mA.cm^{-2}} - \log E_{1mA.cm^{-2}}]. \qquad (3.2)$$

O campo elétrico de ruptura, (E_r), foi obtido como sendo o campo elétrico referente a densidade de corrente igual a 1mA.cm^{-2}.

A corrente de fuga foi determinada como o valor da corrente no ponto onde a tensão fosse igual 70% do campo elétrico de ruptura da amostra.

A tensão efetiva por barreira foi determinada usando as equações 3.3 a 3.5

$$V_r = \bar{n}.V_b \tag{3.3}$$

$$\bar{n} = \frac{1}{d_m} \tag{3.4}$$

$$V_r = \frac{D.V_b}{d_m} \tag{3.5}$$

3.4.3 – Espectroscopia de Impedância

A aplicação da espectroscopia de impêdancia, no estudo das propriedades elétricas de cerâmicas à base de óxido, foi primeiramente realizada por Bauerle.(1969)

A condutividade elétrica de cerâmicas à base de óxido depende das características das amostras, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e tamanho dos grãos.

Em materiais policristalinos a condutividade total é obtida pela soma das contribuições intergranular e intragranular. Medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total não permitindo informações sobre a contribuição do grão e contorno de grão, sobre os efeitos do eletrodo. Para superar estas limitações, realiza-se medidas de impedância em corrente alternada com sua representação no plano complexo.

A impedância complexa (Z^*) pode ser representada na forma de vetores, podendo ser escrita tanto em coordenadas retangulares quanto em coordenadas polares, equações 3.6 e 3.7, respectivamente.

$$Z = Z' + jZ'' \tag{3.6}$$

$$Z^* = Z_0^*(\cos(\theta) + jsen(\theta)), \tag{3.7}$$

em que Z´ é a parte real da impedância, Z´´ é a parte imaginária da impedância e θ o ângulo de fase. A relação entre coordenadas polares e a representação vetorial é demonstrada na

figura 3.1. A parte real da impedância complexa Re(Z) é representada na abcissa, correspondendo à parte resistiva, enquanto que a parte imaginária da impedância complexa (-Im(Z)) representa no eixo das ordenadas correspondente a reatância capacitiva.

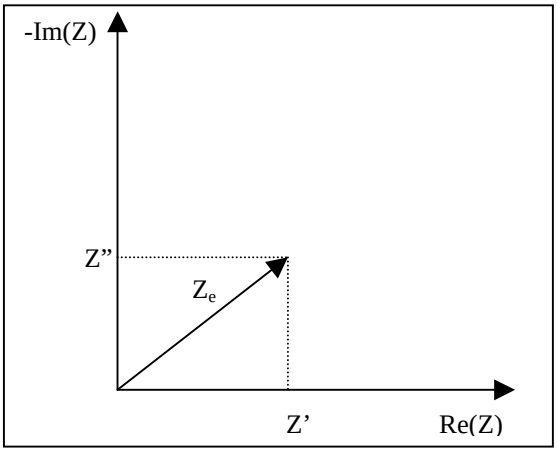


FIGURA 3.1 – Representação de impedância na forma vetorial utilizando coordenadas retangulares.

Os diagramas de impedância consistem na representação dos dados no plano complexo. Neste trabalho os resultados foram representados através de diagramas de Nyquist, que consiste em apresentar o oposto da parte imaginária da impedância em função da parte real, para cada freqüência.

Os diagramas de impedância denotam curvas características de associações de circuitos elétricos submetidos a uma diferença de potencial senoidal , assim, a resposta elétrica em termos de impedância pode ser modelada a partir de circuito elétrico equivalente ou associação de circuitos. Na figura 3.2 é ilustrado a resposta de circuitos elétricos à uma tensão senoidal, representada no plano complexo, sendo associado a cada semicírculo, um circuito RC em paralelo.

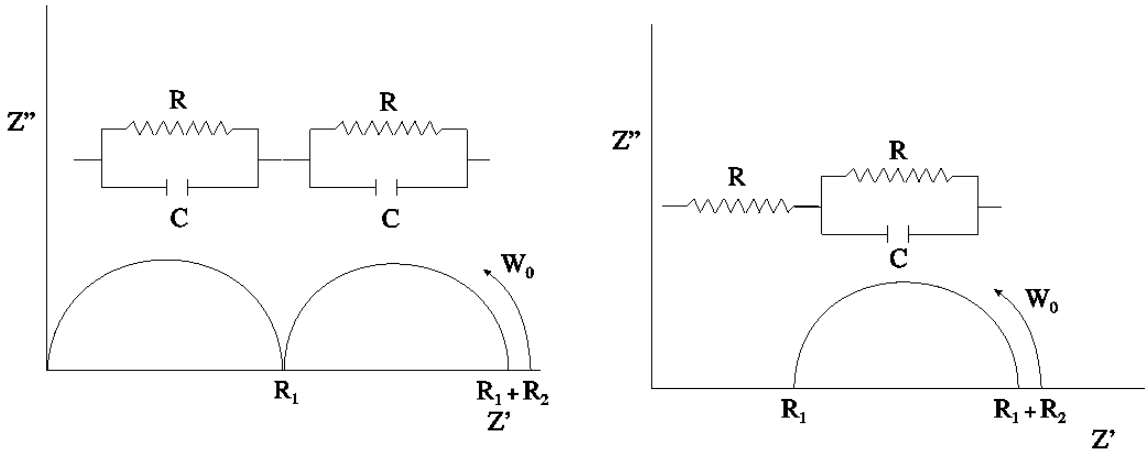


FIGURA 3.2 – Diagramas de impedância para combinações de circuito RC.

O circuito elétrico equivalente adotado deve representar as propriedades do sistema devendo ser, portanto, consistente com os processos físicos que ocorrem em uma célula de medida (eletrodo – amostra – eletrodo).Assim, a um dado diagrama pode-se associar mais de um circuito elétrico equivalente.

Em sistemas cerâmico policristalinos o diagrama de impedância pode ser representado por um conjunto de circuito RC paralelo, acoplado em série. A figura 3.3 ilustra o circuito elétrico equivalente associado a resposta da célula. Nos diagramas apresentados na figura 3.3 , C_g, C_{cg}, e C_{el} representam as capacitância do grão, contorno de grão e eletrodo, respectivamente. R_g, R_{cg} e R_{el} representam as resistências do grão, do contorno de grão e do eletrodo, respectivamente. Neste diagrama o primeiro semicírculo, junto à origem de abcissas e ordenadas, corresponde à resposta do sistema a altas freqüências, sendo característico de fenômenos intragranulares.

Em diagramas de impedância de um sistema que não mostre fenômenos de difusão e polarização de eletrodos, as informações sobre a resistência do grão e do contorno de grão podem ser dadas por um e/ou dois semicírculos.

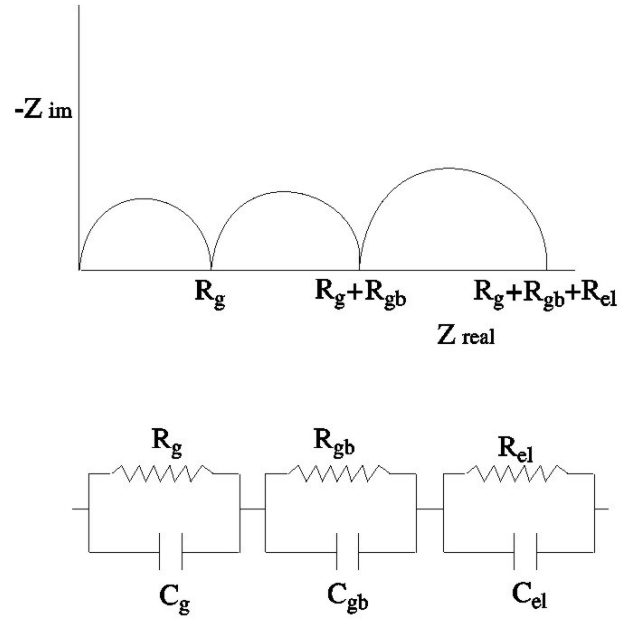


FIGURA 3.3 – Diagrama de impedância e circuito elétrico equivalente de sistemas policristalinos, apresentando as contribuições intragranular (R_g),intergranular (R_{cg}) e de polarização de eletrodo.

O primeiro tipo de um semicírculo com dois pontos sobre o eixo das abcissas, sendo que, o ponto que esta mais próximo da origem corresponde ao valor da resistência intragranular (R_g). O segundo tipo, um diagrama de impedância com dois semicírculos, neste caso três pontos estão sobre o eixo das ordenadas, o primeiro a mais alta freqüência (na origem), o segundo em posição intermediária correspondendo a resistência do grão (R_g) e o ponto mais afastado da origem a baixa freqüência correspondendo ao valor da resistência intragranular (R_g) mais resistência intergranular (R_{cg}).

Através dos valores da resistência intragranular (R_g) e do fator geométrico f =D/A, onde D e A representam espessura da amostra e área do eletrodo, respectivamente, é possível calcular a condutividade do grão (σ_g) de acordo com a equação 4.8:

$$\sigma_g = \frac{f}{R_g} \qquad (3.8)$$

A variação da condutividade com a temperatura pode ser mostrada em um gráfico tipo Arrhenius, no qual é possível calcular a energia de ativação (E_a) do processo de condução, pois em geral a energia de ativação obedece a relação 3.9,

$$\sigma = \sigma_o \exp(-E_a / kT) \qquad (3.9)$$

em que k é constante de Boltzmam (k=8,614 x 10^{-5} eV/K) e T a temperatura em Kelvin. O gráfico tipo Arrhenius é ilustrado na figura 3.4.

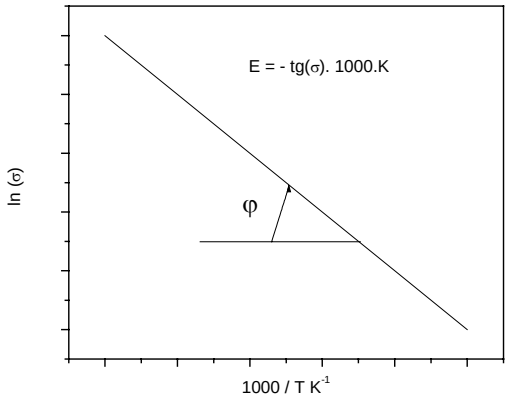


FIGURA 3.4 – Gráfico de Arrhenius ln σ versus 1000/T

Foram realizadas as caracterizações *ac*, por Espectroscipia de Impedância com auxilio de um analisador de imdedância (4192 A LF HP) utilizando freqüências de 5Hz a 13 MHz com amplitude de 1 V, variando a temperatura de 100°C a 400°C e os valores de tensão *dc* aplicados foram de 0 a 20 V.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 –Sistemas Estudados

Os sistemas estudados estão apresentados na tabela 4.1 com nomenclatura a ser usada.

Tabela 4.1: Nomenclatura utilizada para os sistemas estudados

Sistema	Nomenclatura
SnO_2.0,005ZnO.0,005CoO.0,00075Nb_2O_5	S5Z5C7Nb
SnO_2.0,005ZnO.0,005CoO.0,00075Nb_2O_5.0,00025Cr_2O_3	S5Z5C7N2Cr
SnO_2.0,005ZnO.0,005CoO.0,000075Nb_2O_5.0,0005Cr_2O_3	S5Z5C7N5Cr
SnO_2.0,005ZnO.0,005CoO.0,00075Nb_2O_5.0,00075Cr_2O_3	S5Z5C7N7Cr
SnO_2.0,0025ZnO.0,0075CoO.0,00075Nb_2O_5	S2Z7C7Nb
SnO_2.0,0025ZnO.0,0075CoO.0,00075Nb_2O_5.0,00025Cr_2O_3	S2Z7C7N2Cr
SnO_2.0,0025ZnO.0,0075CoO.0,00075Nb_2O_5.0,0005Cr_2O_3	S2Z7C7N5Cr
SnO_2.0,0025ZnO.0,0075CoO.0,00075Nb_2O_5.0,00075Cr_2O_3	S2Z7C7N7Cr

4.2 – Difração de Raios – X

As análise por difração de raios X mostraram que não houve a formação de outras fases além da cassiterita do SnO_2, como pode ser visto nas figuras 4.1 e 4.2. Provavelmente, o não aparecimento de uma segunda fase, advém do fato que as quantidades dos adtivos adicionados ao SnO_2 serem muito pequenas, e se ocorreu a formação de outra fase, esta está abaixo do limite de detecção do difratômetro de raios X.

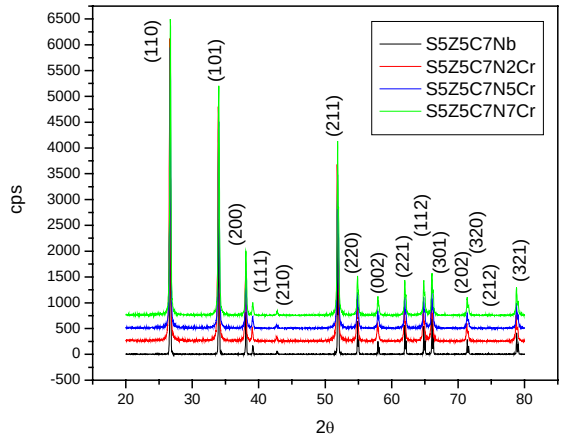


FIGURA.4.1–Perfis de difração de raios X dos pós do sistema base SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,75%Nb_2O_5.(% mol)

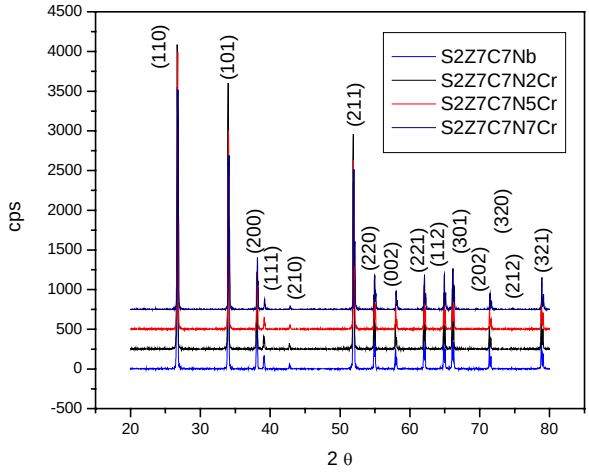


FIGURA.4.2-Perfis de difração de raios X para os pós dos sistemas à base de SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5.(% mol)

4.3 – Análise das Densidades

As densidades resultantes das medidas de seis amostras de cada sistema, foram obtidas pelo método de Arquimedes, e relacionada com a densidade teórica do SnO_2 ($\rho_{teórico}$=6,95 $g.cm^{-1}$). Os resultados encontrados estão na tabela 4.2.

Os sistemas foram sinterizados em um forno tubular a uma razão de aquecimento de 10°C.min^{-1} e apresentaram boa densificação, estando de acordo com outros estudos feitos por Pianaro et.al.(1995), Nascimento.(1996) e Pizarro. (1997) em sistemas análogos.

Tabela 4.2. Relação de densidades obtidas para os sistemas estudados.

continua

Sistema	**Nomenclatura**	**$\rho_{relativa}$%**
SnO_2.0,005ZnO.0,005CoO.0,00075Nb_2O_5	S5Z5C7Nb	97
SnO_2.0,005ZnO.0,005CoO.0,00075Nb_2O_5.0,00025Cr_2O_3	S5Z5C7N2Cr	97
SnO_2.0,005ZnO.0,005CoO.0,00075Nb_2O_5.0,0005Cr_2O_3	S5Z5C7N5Cr	98
SnO_2.0,005ZnO.0,005CoO.0,00075Nb_2O_5.0,00075Cr_2O_3	S5Z5C2N7Cr	94

Tabela 4.2. Relação de densidades obtidas para os sistemas estudados.

conclusão

SnO_2.0,0025ZnO.0,0075CoO.0,00075Nb_2O_5	S2Z7C7Nb	93
SnO_2.0,0025ZnO.0,0075CoO.0,00075Nb_2O_5.0,00025Cr_2O_3	S2Z7C7N2Cr	98
SnO_2.0,0025ZnO.0,0075CoO.0,00075Nb_2O_5.0,0005Cr_2O_3	S2Z7C7N5Cr	97
SnO_2.0,0025ZnO.0,0075CoO.0,00075Nb_2O_5.0,00075Cr_2O_3	S2Z7C2N7Cr	97

4.4 – Dilatometria.

Foram realizados ensaios dilatométricos dos sistemas estudados, em atmosfera de oxigênio com razão de aquecimento de 10°C.mim^{-1}, ilustrados nas figuras 4.3 e 4.4 mostrando da razão de retração linear e da retração linear para cada sistema estudado

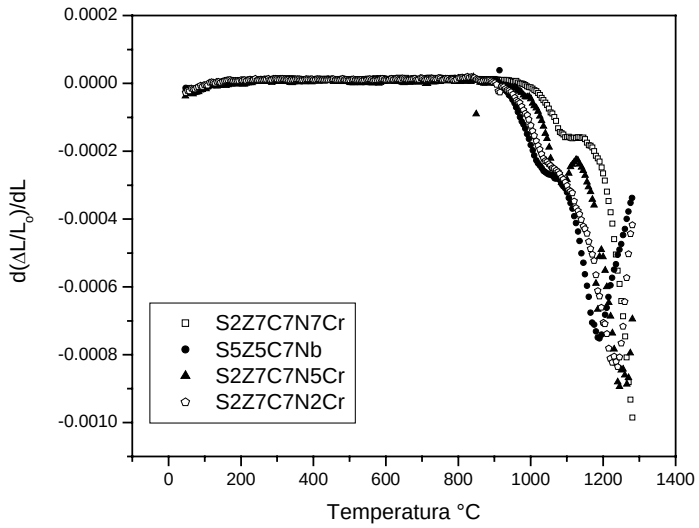


FIGURA 4.3 – Gráfico de razão de retração linear versus temperatura dos ensaios dilatométricos, razão de aquecimento igual a 10°C.mim^{-1}

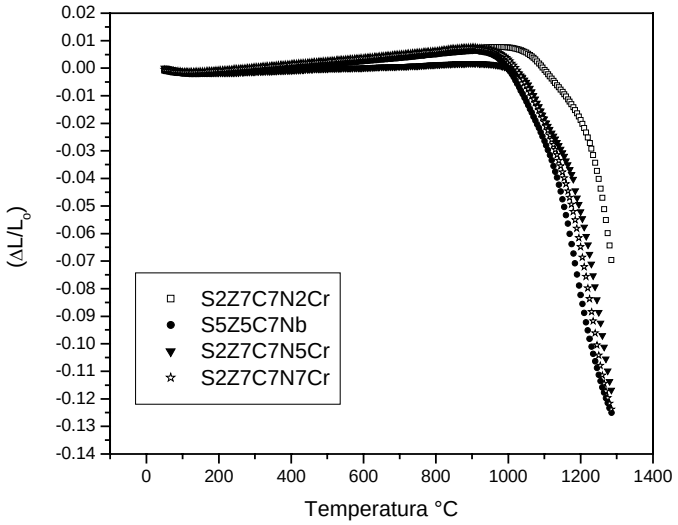


FIGURA 4.4 –Gráfico de retração linear versus temperatura dos ensaios dilatométricos, razão aquecimento igual a 10 °C. mim^{-1}

Analisando a figura 4.3 pode-se notar que a quantidade de cromo adicionado influenciou no processo de sinterização. Por exemplo, a temperatura de sinterização teve inicio 950°C para o sistema S2Z7C72Cr e aproximadamente 1045°C para o sistema S2Z7C7N7Cr. Os resultados mostraram que aumentando a concentração do cromo obtém-se uma melhor densificação, pois aumenta a formação de vacância de oxigênio, o que facilita a difusão dos metais pela rede de SnO_2.

4.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura.

A análise da microestrutura obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura, nos forneceu dados para a determinação do tamanho médio de grão segundo as normas da ASTM E 112-96 (revisada em 04/2000). Foram analisados oito sistemas sinterizados em atmosfera de oxigênio e em atmosfera de argônio, tabela 4.3, mostrando uma estrutura com

poucos poros concordantes com as densidades obtidas, em torno de 98% da densidade teórica (tabela 4.2).

As micrografias não apresentaram a formação de outras fases, em concordância com os dados obtidos por difração de raios X. As figuras de 4.5 até 4.12 mostram as micrografias sinterizadas em atmosfera de oxigênio, e em atmosfera de argônio. Na tabela 4.3 notamos que não houve uma diferença significativa nos tamanhos médio de grão entre as amostras sinterizadas em atmosfera de oxigênio e em argônio, também não houve diferença significativa com a variação do Cr_2O_3 entre eles, pois a variação da concentração do cromo é pequena. para alterar a cinética de crescimento do grão.

. Esses resultados são importantes, pois permitem comparar diretamente as barreiras de potencial nas amostras varistoras e, também, os valores de tensão de ruptura, isto porque, o tamanho médio de grão está correlacionado com a tensão de ruptura do material (equação 1.3 e 1.4), a qual é diretamente proporcional ao número de barreiras efetivas. Os valores de desvios padrão são relativamente altos, isto atribui-se a heterogeneidade nos tamanhos de grão. Para obter uma maior margem de confiabilidade , foi realizado análise de três fotomicrografias de cada amostra, os campos foram escolhidos aleatoriamente, e acumulados aproximadamente 200 interseptos para cada amostra..

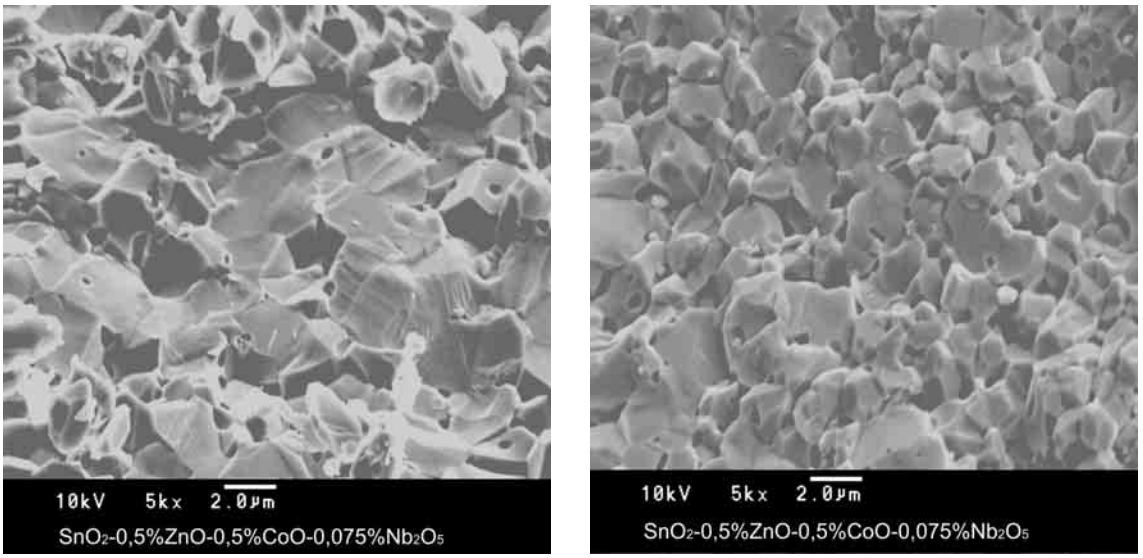
Tabela 4.3 – Tamanho médio de grão de cada sistema estudado em atmosfera de oxigênio e de argônio

continua

Sistemas	$\overline{L}$ (μm)(atm.Oxigênio)	$\overline{L}$ (μm)(atm.Argônio)
S5Z5C7Nb	2,2 ± 1,3	2,16±1,20
S5Z5C7N2Cr	1,6 ± 0,9	2,32±1,15

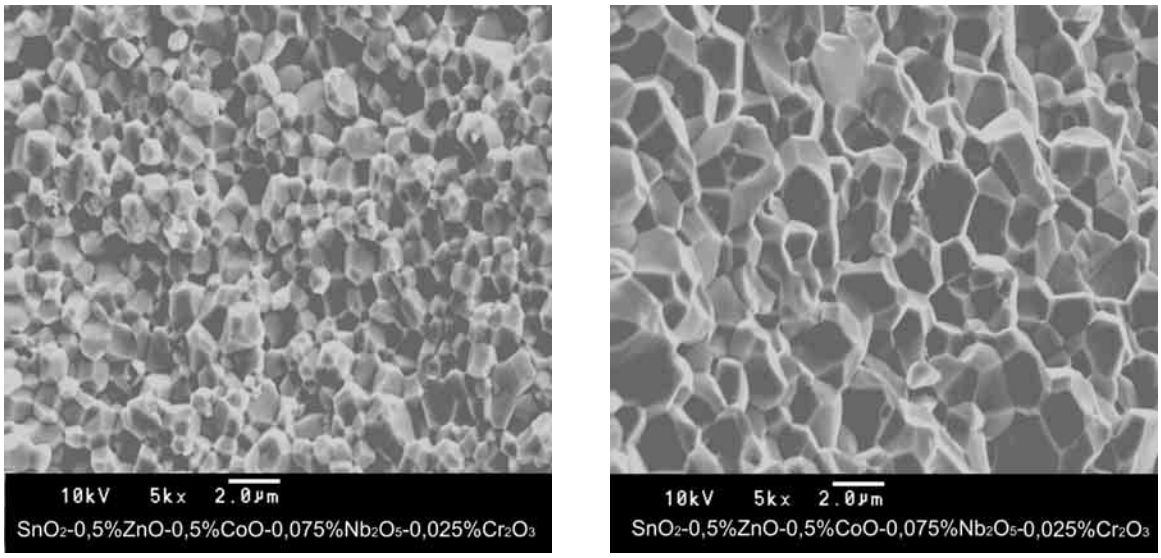
Tabela 4.3 – Tamanho médio de grão de cada sistema estudado em atmosfera de oxigênio e de argônio conclusão

S5Z5C7N5Cr	2,6 ± 1,2	1,58±0,92
S5Z5C7N7Cr	1,56±0,91	1,69±1,25
S2Z5C7Nb	2,58±1,18	2,80±1,23
S2Z7C7N2Cr	1,16±0,78	2,62±1,19
S2Z7C7N5Cr	2,50±1,16	2,60±1,20
S2Z7C7N7Cr	2,13±1,07	3,07±1,15



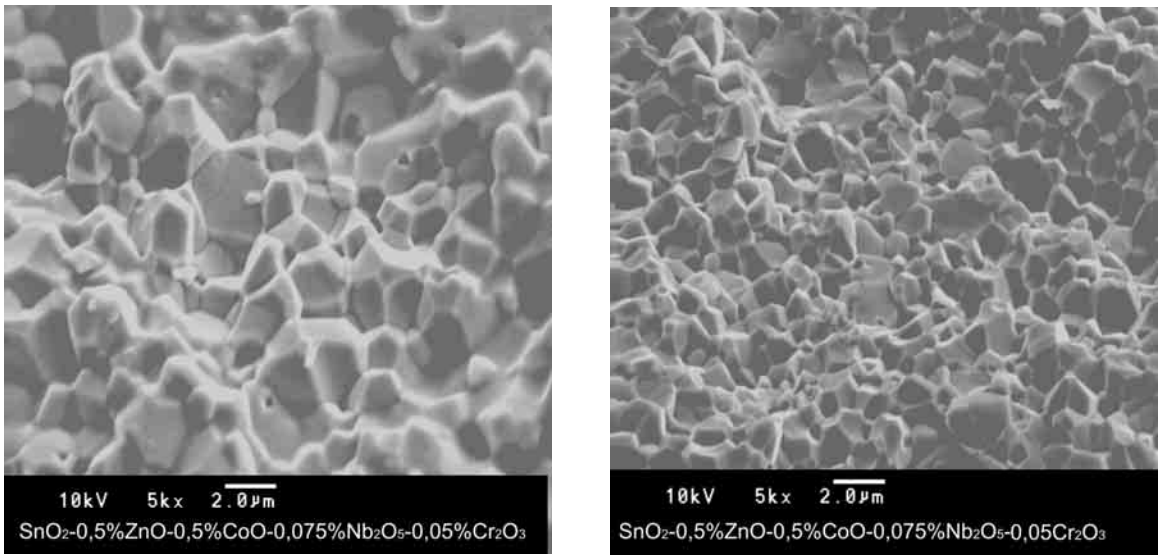
(a) (b)

FIGURA.4.5-Micrografia característica dos sistema S5Z5C7Nb sinterizados em: (a) atmosfera de oxigênio (b) atmosfera de argônio. razão de resfriamento 10°C.mim^{-1}



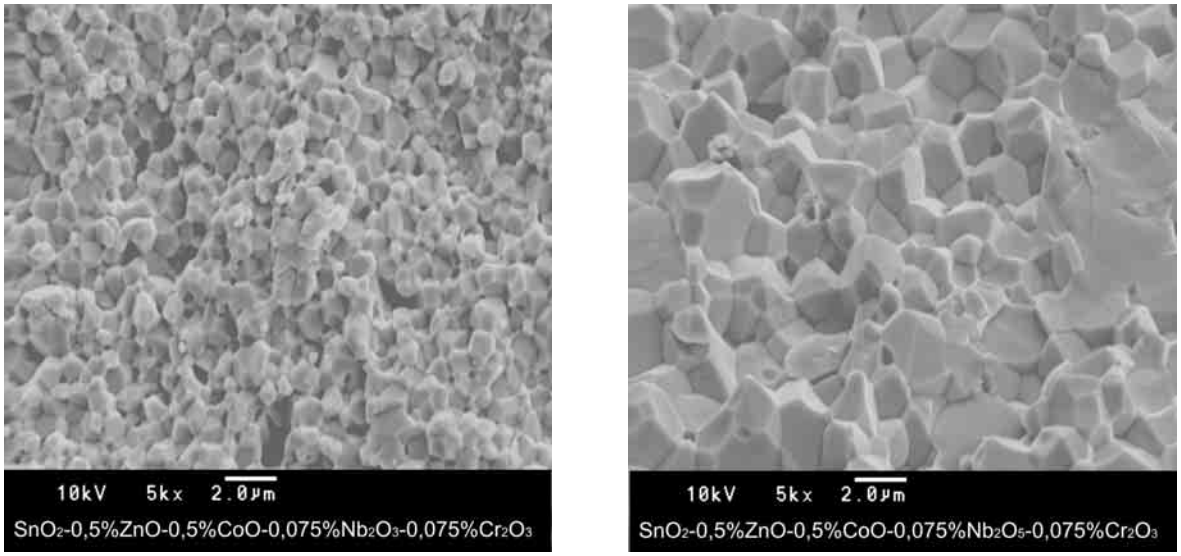
(a) (b)

FIGURA.4.6-Micrografia característica dos sistema S5Z5C7N2Cr sinterizados em: (a) atmosfera de oxigênio (b) atmosfera de argônio. razão de resfriamento 10°C.mim^{-1}



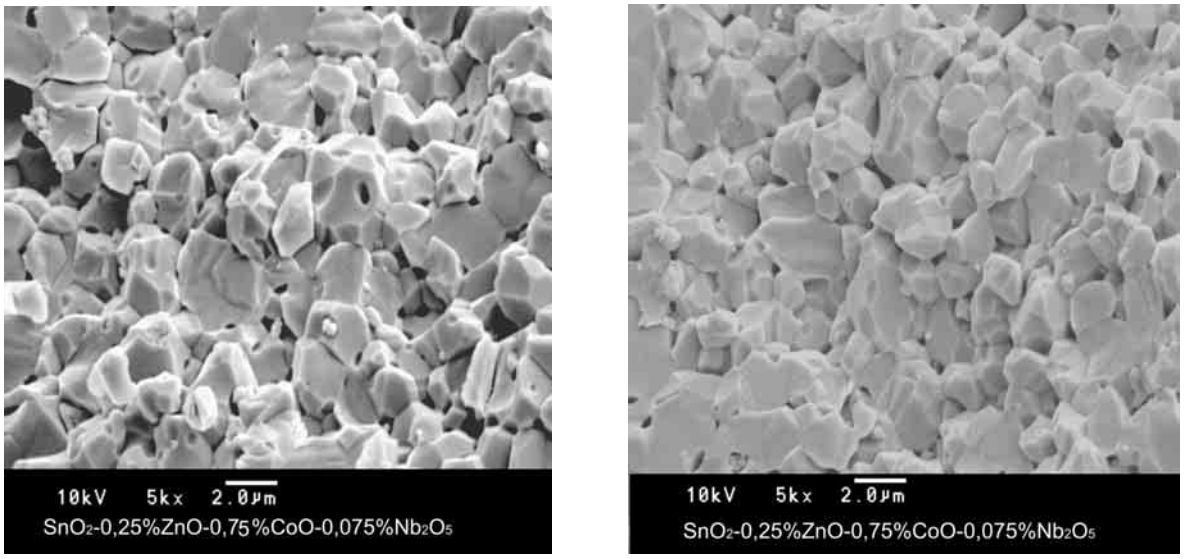
(a) (b)

FIGURA.4.7-Micrografia característica dos sistema S5Z5C7N5Cr sinterizados em: (a) atmosfera de oxigênio (b) atmosfera de argônio. razão de resfriamento 10°C.mim^{-1}



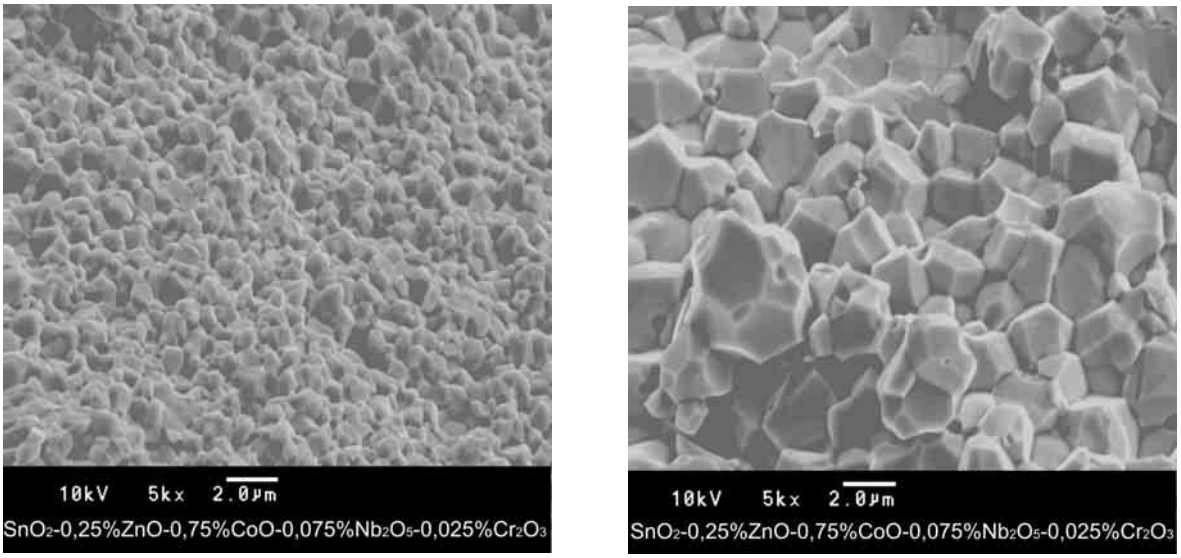
(a) (b)

FIGURA.4.8-Micrografia característica dos sistema S5Z5C7N5Cr sinterizados em: (a) atmosfera de oxigênio (b) atmosfera de argônio. razão de resfriamento 10°C.mim^{-1}



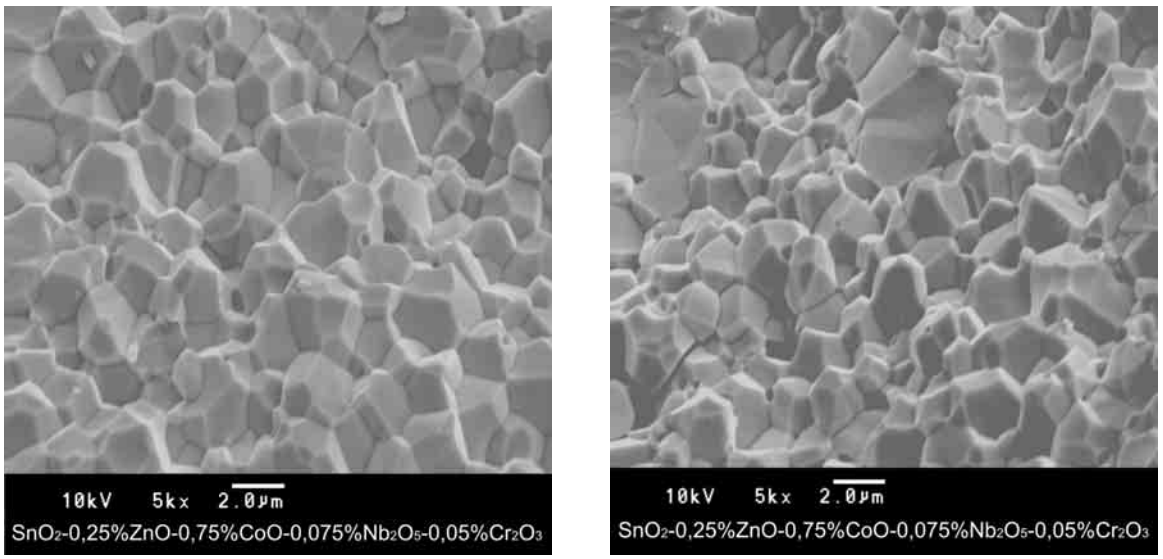
(a) (b)

FIGURA.4.9-Micrografia característica dos sistema S2Z7C7Nb sinterizados em: (a) atmosfera de oxigênio (b) atmosfera de argônio. razão de resfriamento 10°C.mim^{-1}



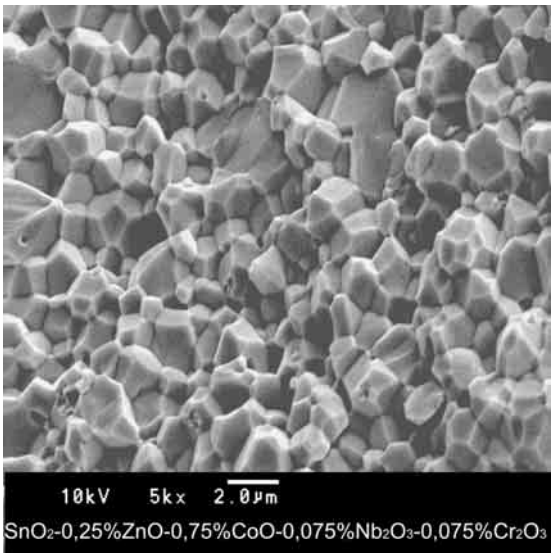
(a) (b)

FIGURA.4.10-Micrografia característica dos sistema S2Z7C7N2Cr, sinterizados em: (a) atmosfera de oxigênio (b) atmosfera de argônio. razão de resfriamento 10°C.mim^{-1}

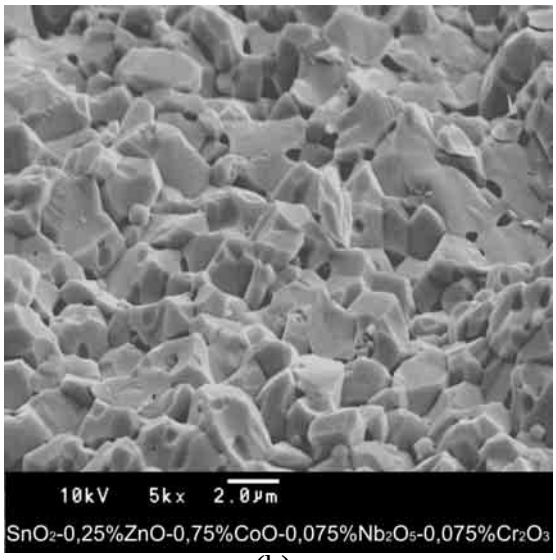


(a) (b)

FIGURA.4.11-Micrografia característica dos sistema S2Z7C7N2Cr, sinterizados em: (a) atmosfera de oxigênio (b) atmosfera de argônio. razão de resfriamento 10°C.mim^{-1}



(a)



(b)

FIGURA.4.12-Micrografia característica dos sistema S2Z7C7N2Cr, sinterizados em: (a) atmosfera de oxigênio (b) atmosfera de argônio. razão de resfriamento 10°C.mim^{-1}

4.6 – Medidas de Tensão-Corrente.

Foram realizadas medidas elétricas para a determinação do coeficiente de não linearidade (α) e campo elétrico de ruptura (E_r). Nas figuras 4.14 a 4.17 são mostradas as curvas características densidade de corrente versus campo elétrico dos sistemas em estudo.

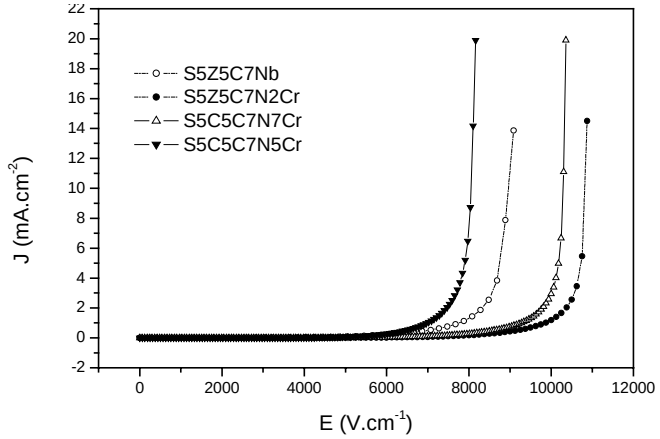


FIGURA.4.13.Gráfico de densidade de corrente versus campo elétrico do sistema à base SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+x%Cr_2O_3, sendo x=0,025, 0,05 e 0,075 (% mol) atmosfera de oxigênio

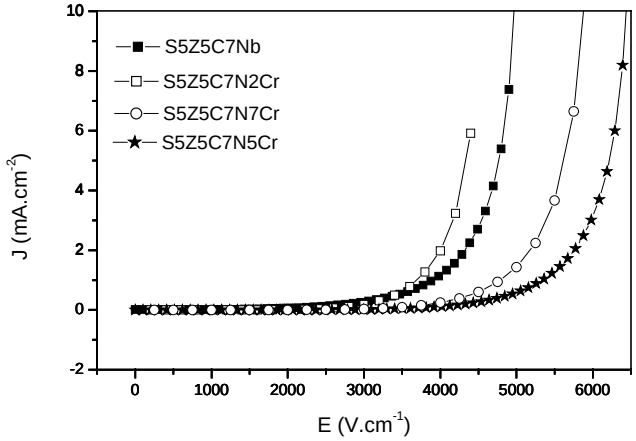


FIGURA.4.14-Gráfico de densidade de corrente versus campo elétrico do sistema à base SnO_2+0,25%ZnO+0,75%CoO+0,075%Nb_2O_5+x%Cr_2O_3, sendo x=0,025, 0,05 e 0,075 (% mol) atmosfera de oxigênio

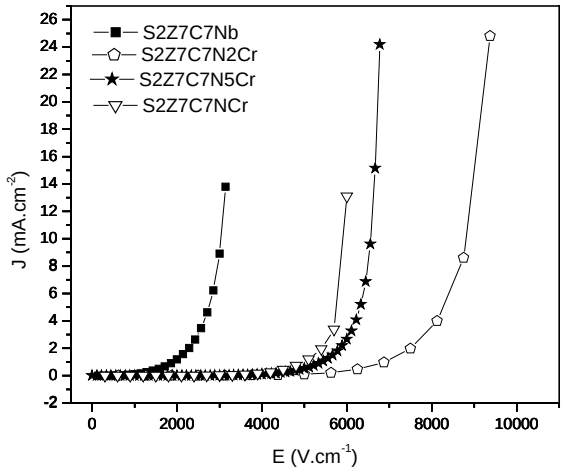


FIGURA.4.15-Gráfico de densidade de corrente versus campo elétrico do sistema à base SnO_2+0,25%ZnO+0,75%CoO+0,075%Nb_2O_5+x%Cr_2O_3, sendo x=0,025, 0,05 e 0,075 (% mol) atmosfera de argônio

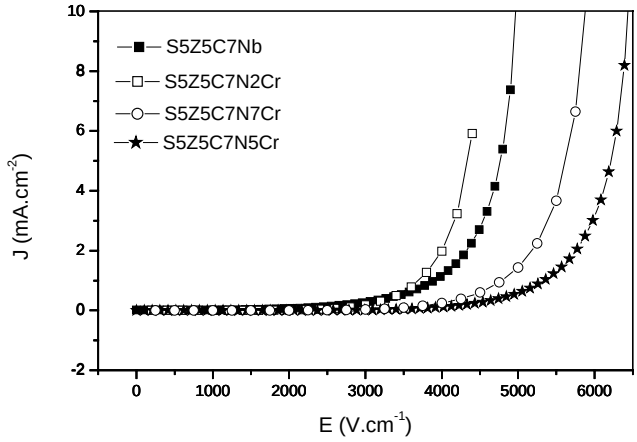


FIGURA.4.16-Gráfico de densidade de corrente versus campo elétrico do sistema à base SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+x%Cr_2O_3, sendo x=0,025, 0,05 e 0,075 (% mol) atmosfera de argônio

Na tabela 4.4 são mostrados os valores de (α) , (E_r) e (V_{cg}) médios obtidos dos sistemas estudados, sinterizados em atmosfera de oxigênio e de argônio.

Tabela 4.4. Valores do campo elétrico de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga e diferença de potencial por barreira (V_{cg}), em amostras sinterizadas em atmosfera de oxigênio e argônio.

Sistemas	α		E_r (V.cm^{-1})		Corr. fuga (mA)		V_{cg} (V/barreira)	
	O_2	Ar	O_2	Ar	O_2	Ar	O_2	Ar
S5Z5C7Nb	14,00	9,00	7621	3852	0,098	0,072	1,26	0,84
S5Z5C7N2Cr	21,72	11,99	9750	3687	0,041	0,049	1,57	1,22
S5Z5C7N5Cr	14,36	11,50	6862	5252	0,027	0,028	2,45	0,83
S5Z5C7N7Cr	22,26	11,33	9290	4806	0,039	0,06	1,09	0,81
S2Z7C7Nb	7,00	5,00	3743	1917	0,10	0,17	0,96	0,52
S2Z7C7N2Cr	12,83	10,00	8205	6983	0,13	0,033	0,95	1,80
S2Z7C7N5Cr	14,59	11,56	5963	5368	0,036	0,027	1,48	1,39
S2Z7C7N7Cr	10,03	13,57	5127	4968	0,18	0,064	1,08	1,88

Considerando a microestrutura das amostras sinterizadas dos sistemas com base no SnO_2, podemos sugerir a existência de uma barreira elétrica do tipo Schottky, como a mais provável de ocorrer no contorno de grão. Doadores carregados positivamente estão em ambos os lados do contorno de grão, e são compensados por receptores negativamente carregados na interface do grão. Nota-se, que em sistemas varistores à base de SnO_2 sem o Cr_2O_3 os valores de alfa são menores que os demais, observa-se também que a tensão de ruptura para os sistemas que foram sinterizados em atmosfera de oxigênio são mais elevados que os sinterizados em atmosfera de argônio. Por outro lado, a velocidade de esfriamento modifica os valores do coeficiente de não linearidade. Razões lentas de resfriamento proporcionam efeitos de oxidação do CoO durante o aquecimento até 600°C seguido pelo efeito redutor à temperaturas acima de 1000°C Turton (1997). As equações 4.1 a 4.3 representam as reações redox do CoO.

$$2CoO + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{600°C} Co_2O_3 \qquad (4.1)$$

$$Co_2O_3 + CoO \xrightarrow{800°C} Co_3O_4 \qquad (4.2)$$

$$Co_2O_4 + CoO \xrightarrow{1000°C} 3CoO + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (4.3)$$

Os óxidos de cobalto, quando no estado de redução +3, podem afetar a adsorsão de espécies de oxigênio nos contornos de grãos do SnO_2 de modo semelhante ao mostrado nas equações 1.12 a 1.16. Por outro lado, quando no estado de oxidação +2 poderá afetar a adsorsão de espécies de oxigênio nos contornos de grãos do SnO_2, tal como descrito nas equações 4.4 a 4.7:

$$Co''_{Sn} + O_2 \xrightarrow{SnO_2} Co''_{Sn}.O_{2(ads)} \qquad (4.4)$$

$$Co''_{Sn}.O_{2(ads)} \xrightarrow{SnO_2} Co'_{Sn}.O'_{2(ads)} \qquad (4.5)$$

$$Co'_{Sn}.O'_{2(ads)} \xrightarrow{SnO_2} Co_{Sn}{}^{x}.(O')_{2(ads)} \quad (4.6)$$

$$2Co^{x}{}_{Sn}.(O')_{2(ads)} + Co''_{Sn} \xrightarrow{SnO_2} 2Co_{Sn}{}^{x}.(O'')_{2(estrutural)} + Co_{Sn}{}^{x} \quad (4.7).$$

O Cr_2O_3 deve formar solução sólida do tipo substitucional de acordo com a equação 4.8 abaixo:

$$Cr_2O_3 \xrightarrow{SnO_2} 2Cr_{Sn}{}' + V_o^{\square} + \tfrac{3}{2}O_2 \quad (4.8)$$

A adição do Cr_2O_3 no SnO_2 aumenta a concentração de defeitos pela substituição na rede do estanho de um de seus átomos pelo átomo de cromo, criando um defeito atômico carregado negativamente Cr'_{Sn}. Estes poderiam gerar sítios em que ocorre a doação de elétrons para o O_2, adsorvidos na superfície do contorno de grão, promovendo a formação das espécies de oxigênio O' e O'_2, responsáveis pela formação da barreira de tensão Pizarro(1997). Isto explica o aumento das propriedades varistoras do sistema SZCNb com a adição de Cr_2O_3, como mostrado na tabela 4.4.

O papel de Co''_{Sn} , Cr_{Sn}, Sn''_{Sn} , V''''_{Sn} e V''_{Sn} (devido à redução de Sn^{+4} a Sn^{+2} nos sítios intersticiais) é, aumentar a adsorsão de O'_2 , O' e O'' na superfície do contorno de grão promovendo uma diminuição da área de superfície do contorno do grão. Portanto, possivelmente estas espécies são, em parte, as responsáveis pela formação de barreira. O papel destas espécies é gerar sítios para promover a adsorsão de eletrofilicas (formando uma camada de deplessão).Os resultados encontrados reforçam esta hipótese, uma vez que os valores do coeficiente de não linearidade (α) e a barreira de potencial (ϕ_b) são bastantes dependentes da atmosfera oxidante.

4.7 –Espectroscopia de Impedância

As propriedades elétricas dos sistemas varistores podem ser melhor interpretadas, conhecendo-se mais sobre a barreira de potencial formada na região de contorno de grão, Santos (1999). Tais propriedades destes materiais cerâmicos a base de SnO_2, como resistividade e condutividade entre outras, são influenciadas por parâmetros fisico-quimicos como a composição, impurezas, microestrutura (tamanho de grão, porosidade etc).

Os resultados das sinterizações em atmosfera de oxigênio e argônio evidenciam a dependência de não linearidade com a adsorsão de diferentes espécies de oxigênio, provavelmente O' , O'' , O_2' e O_2'' .

Após a caracterização elétrica (densidade de corrente em função do campo elétrico), foram realizadas análises de espectroscopia de impedância. Nas figuras 4.17 a 4.32 são ilustrados os diagramas de –Z" x Z' para os sistemas SZCNb e SZCNy%Cr sendo y = 0,025;0,05 e 0,075 (% em mol) em atmosfera de oxigênio e argônio respectivamente. Os sistemas estudados apresentaram o mesmo perfil, ou seja, um decréscimo da resistividade com o aumento da temperatura, resultando no aumento da condutividade elétrica.

As respostas elétricas obtidas por impedância são semelhante às obtidas por Bueno et al.(1998). O aumento de temperatura, proporciona uma diminuição da resistividade do sistema, evidenciando a presença de dois ou mais semicírculo convoluidos, o que pode ser observado pela deformação apresentada nestes semicírculos característicos. Todas as escalas dos diagramas –Z" x Z', são relativas as análises realizadas ao utilizar o programa **Ziew2**, sendo as deformações dos semicírculos, respostas características do material.

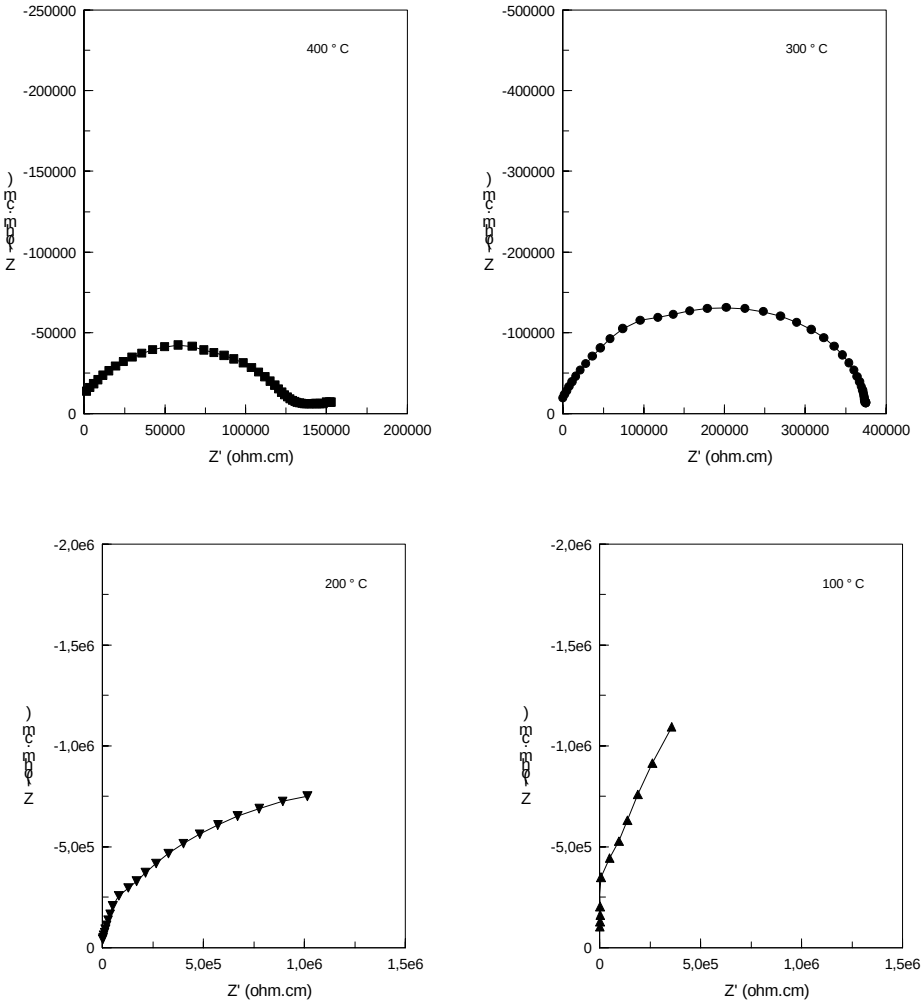
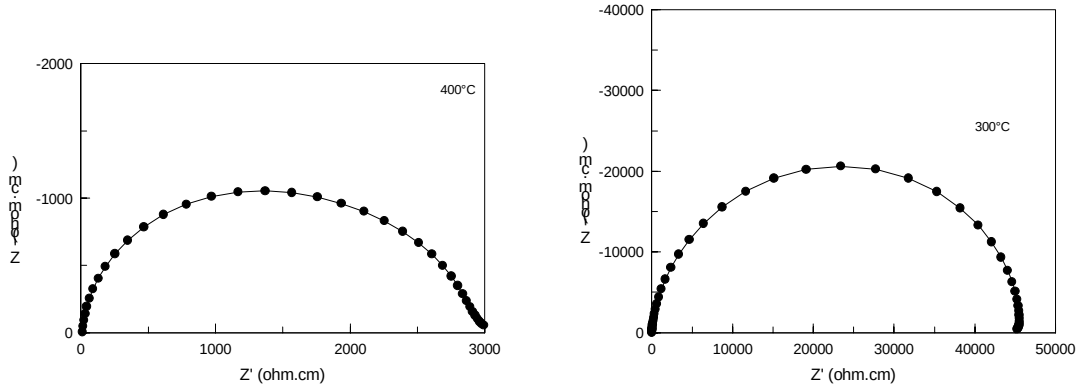


FIGURA.4.17-Diagrama de –Z" x Z' em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2 +0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5 (% mol) em atmosfera de oxigênio.



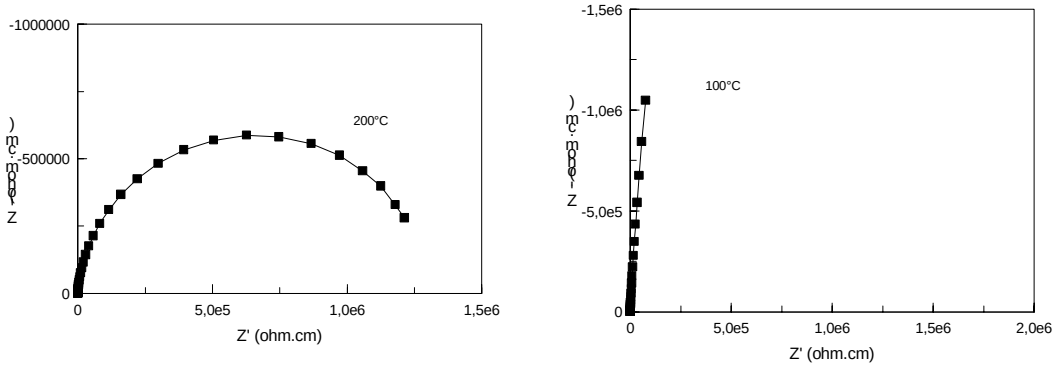


FIGURA.4.18-Diagrama de –Z" x Z' em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2 +0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,025%Cr_2O_3 (% mol) em O_2

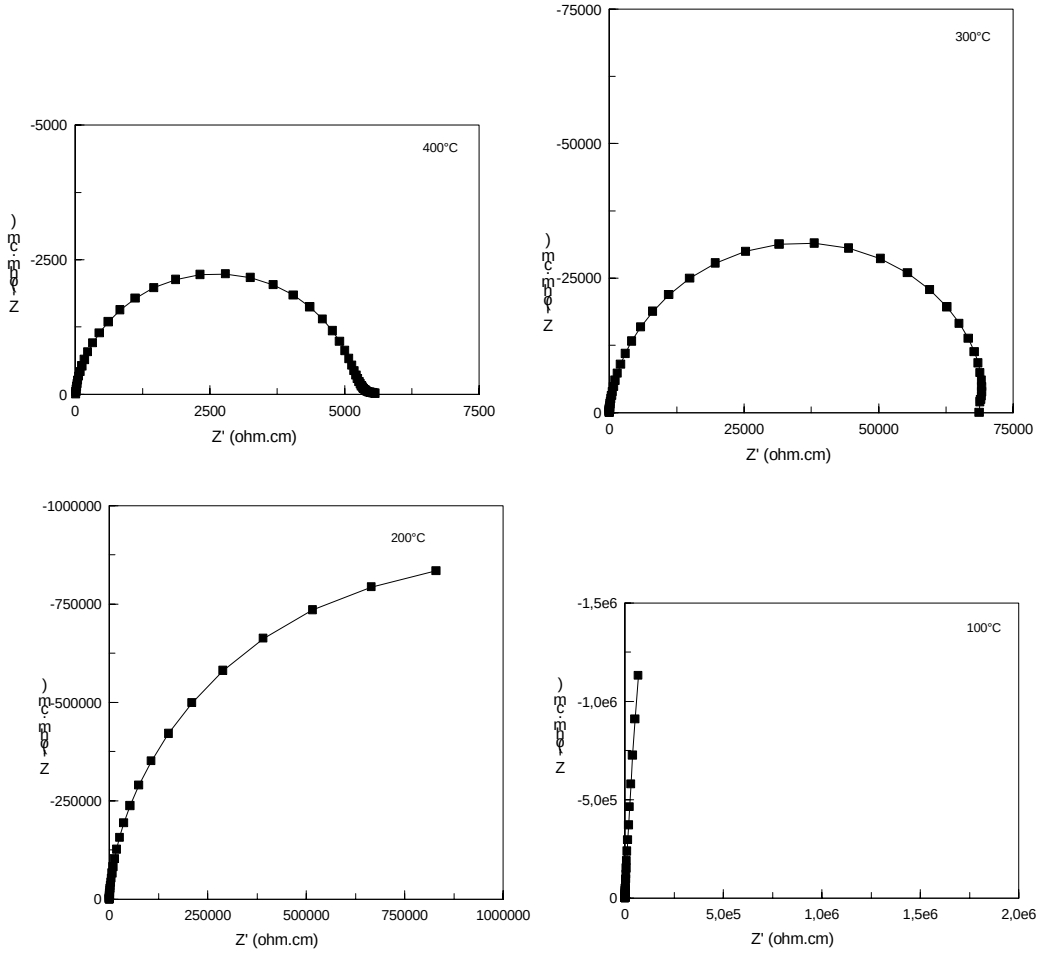


FIGURA.4.19-Diagrama –Z" x Z' em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,05%Cr_2O_3 atm O_2

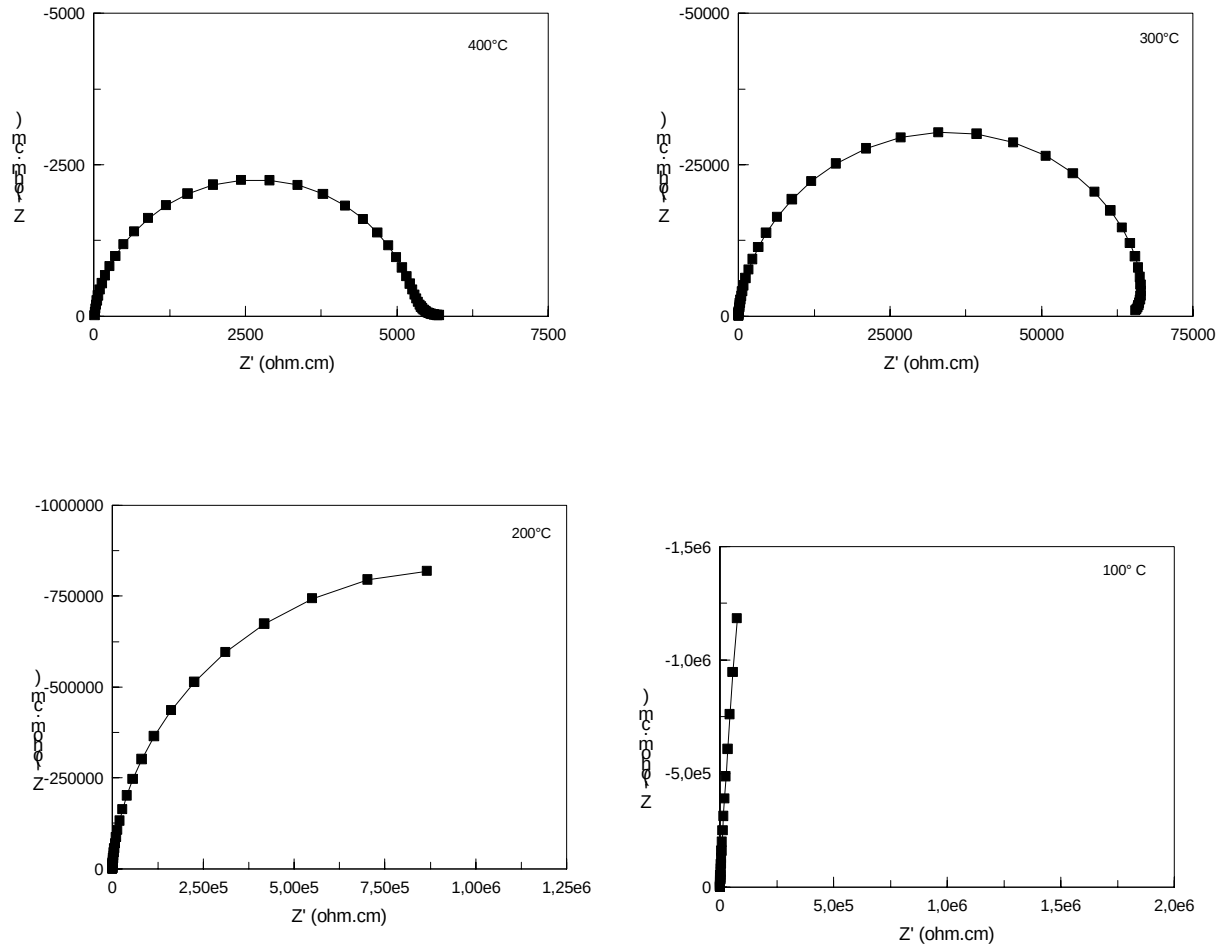


FIGURA.4.20-Diagrama –Z" x Z' em diferentes temperatura para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,075%Cr_2O_3 em atmosfera de oxigênio.

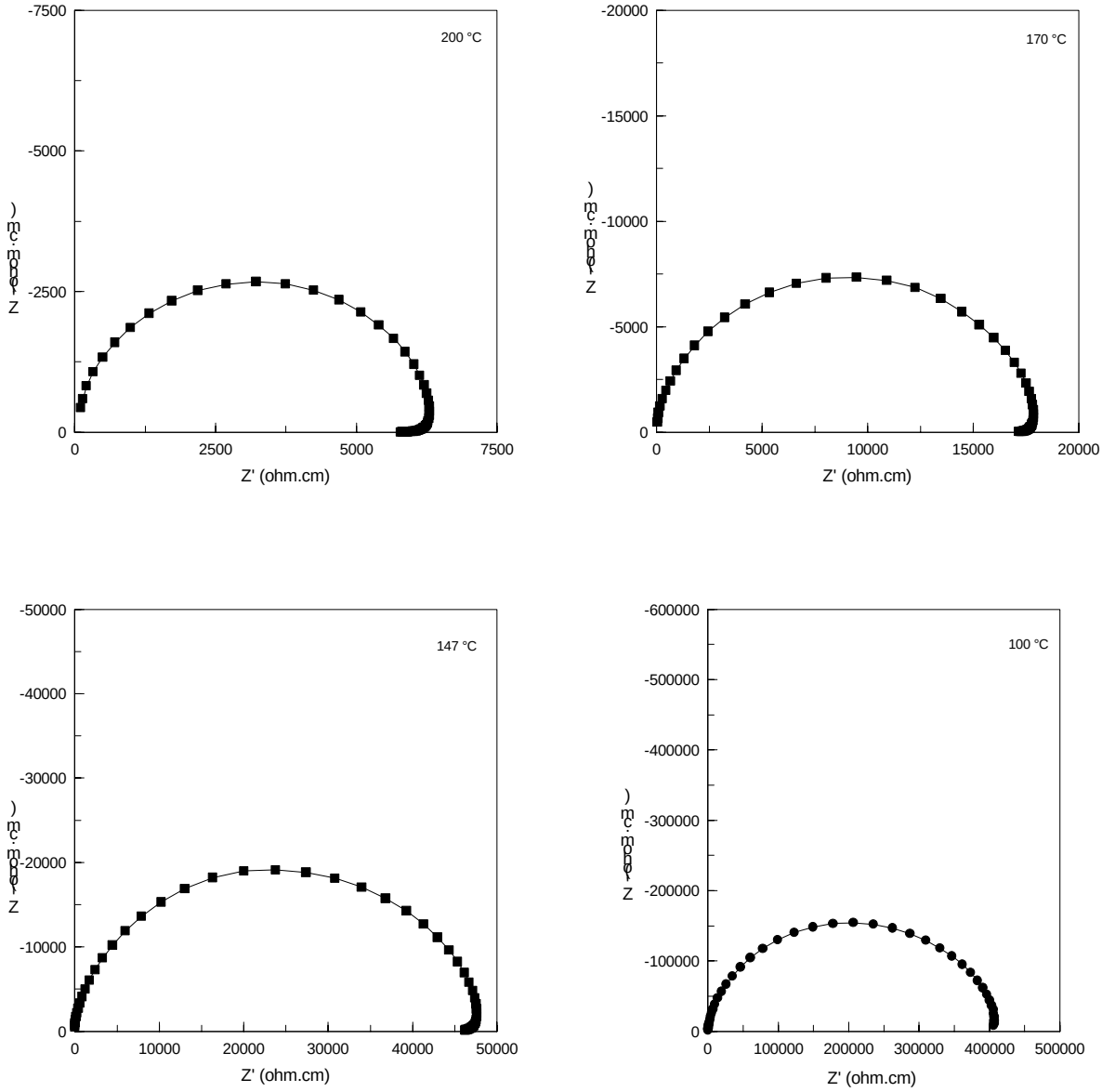


FIGURA.4.21-Diagrama –Z” x Z’ em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,25%ZnO+0,75%CoO+0,0075%Nb_2O_5 (% mol) atmosfera de oxigênio.

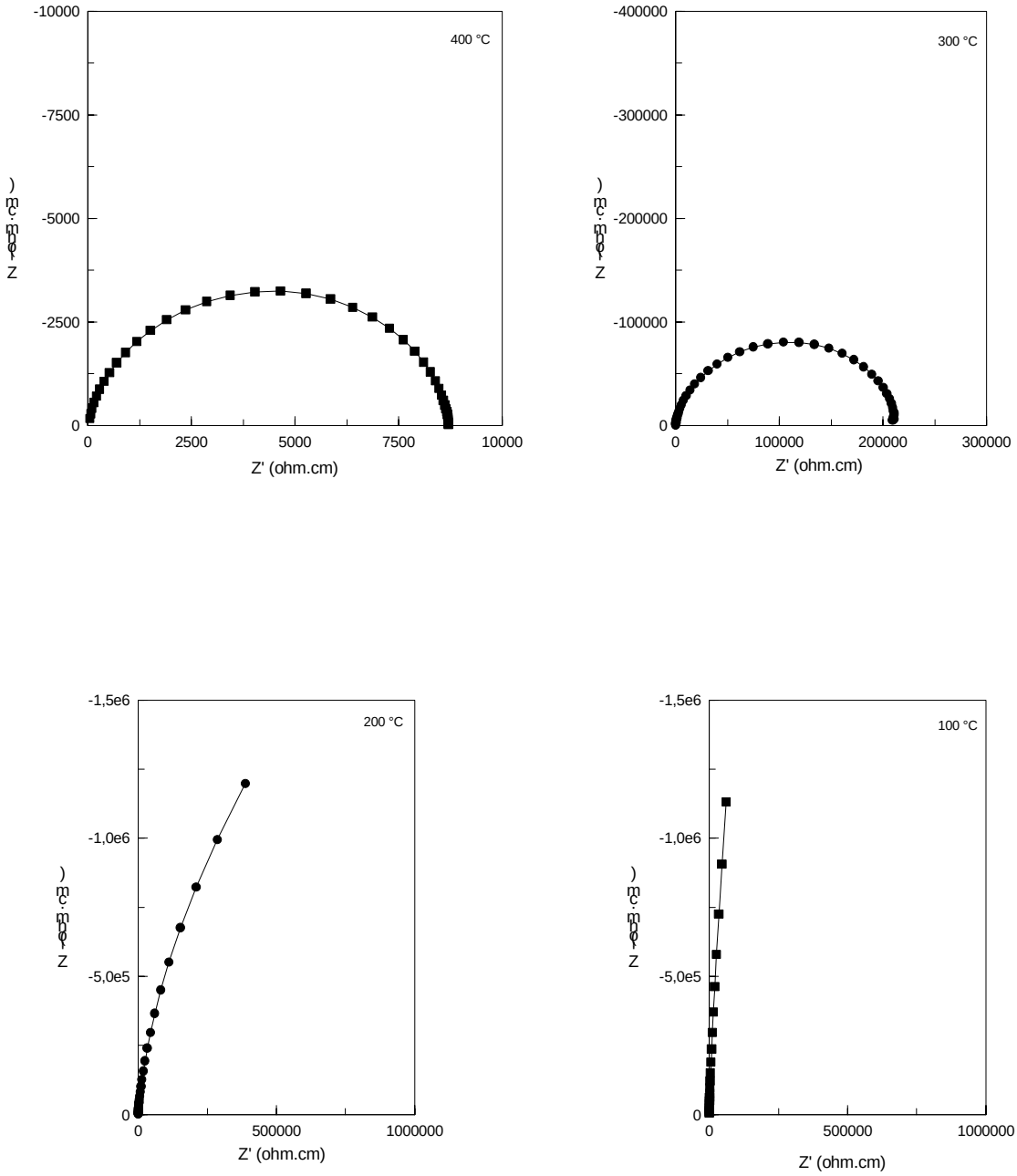


FIGURA.4.22-Diagrama –Z” x Z’ em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,25%ZnO+0,75%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,025%Cr_2O_3 (%mol) atmosfera de oxigênio.

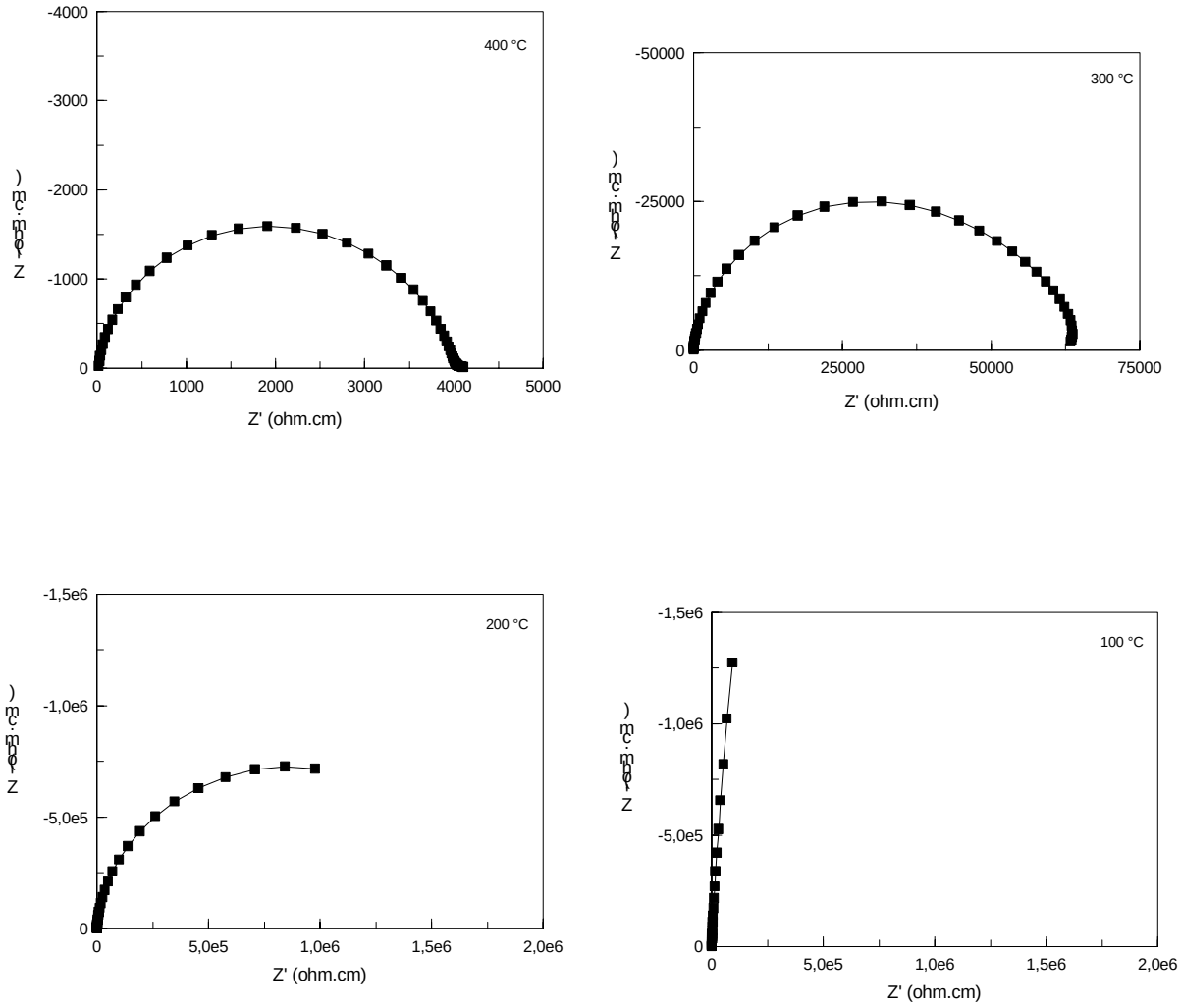


FIGURA.4.23-Diagrama –Z" x Z' em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,25%ZnO+0,75%CoO+0,075%Nb_2O_3+0,05%Cr_2O_3 (% mol) atmosfera de oxigênio

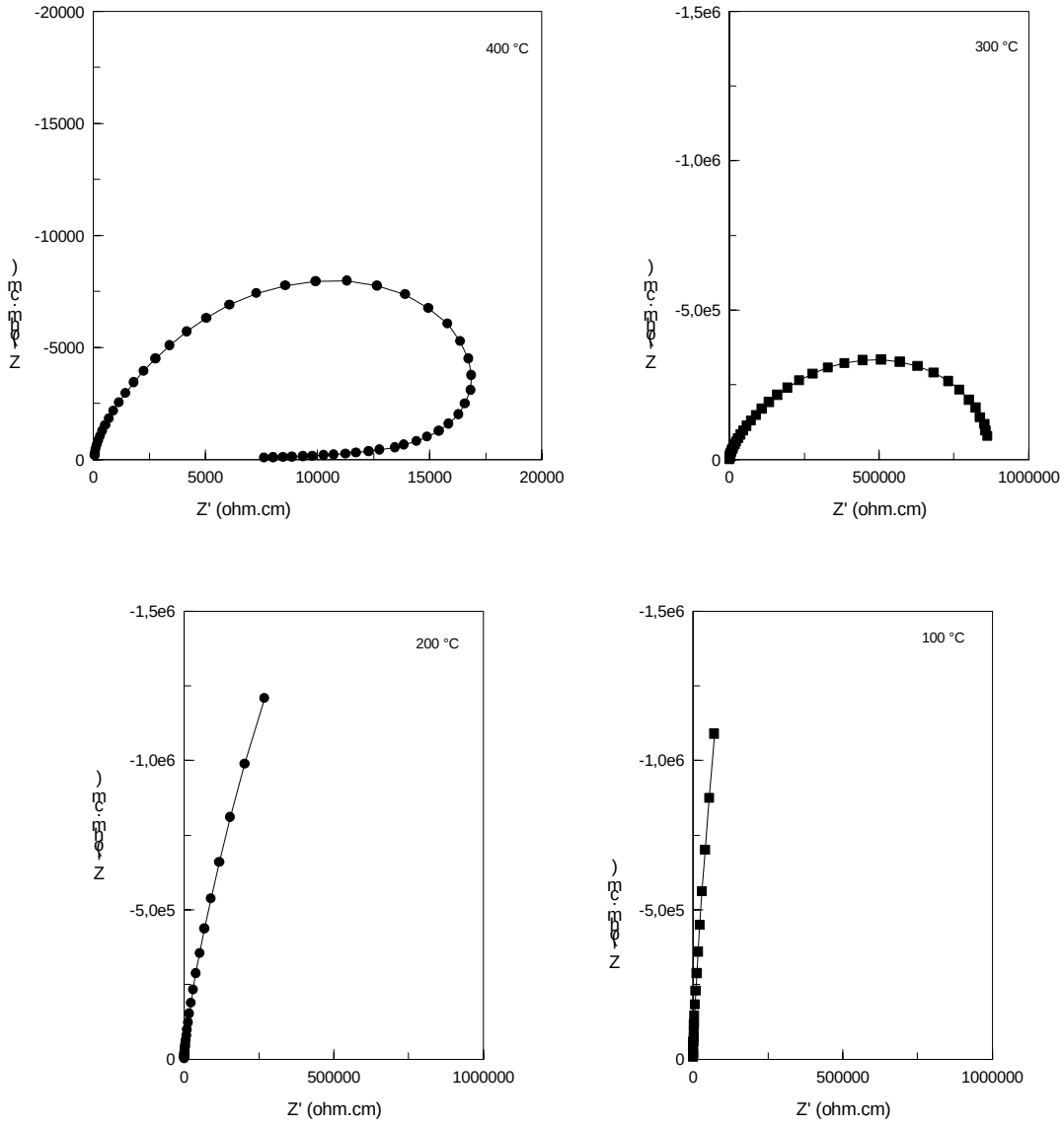


FIGURA.4.24-Diagrama –Z" x Z em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,25%ZnO+0,75%CoO+0,075%Nb_2O_3+0,075%Cr_2O_3 (% mol) atmosfera de oxigênio

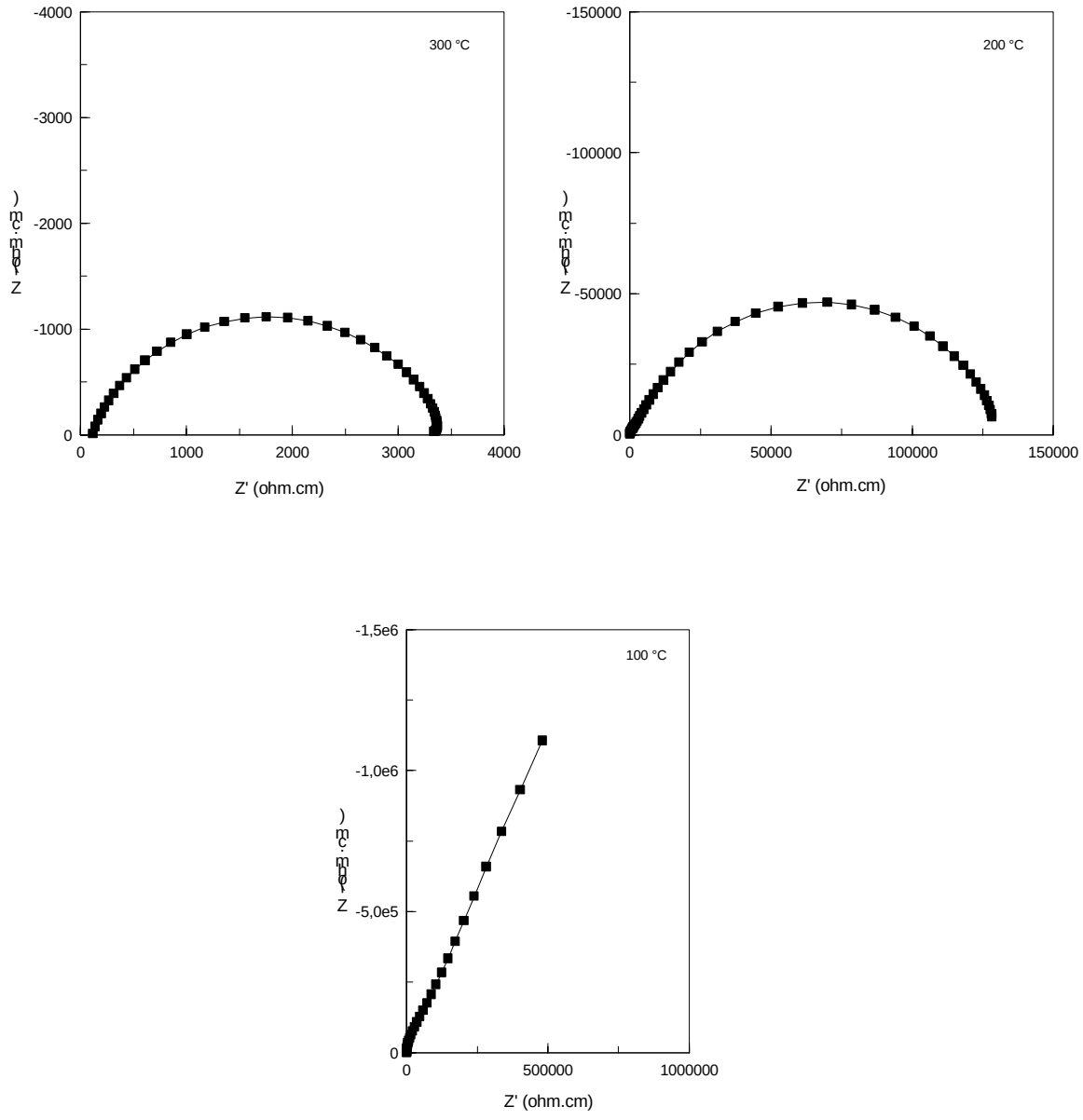


FIGURA.4.25-Diagrama –Z” x Z’ em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_3 (% mol) atmosfera de argônio.

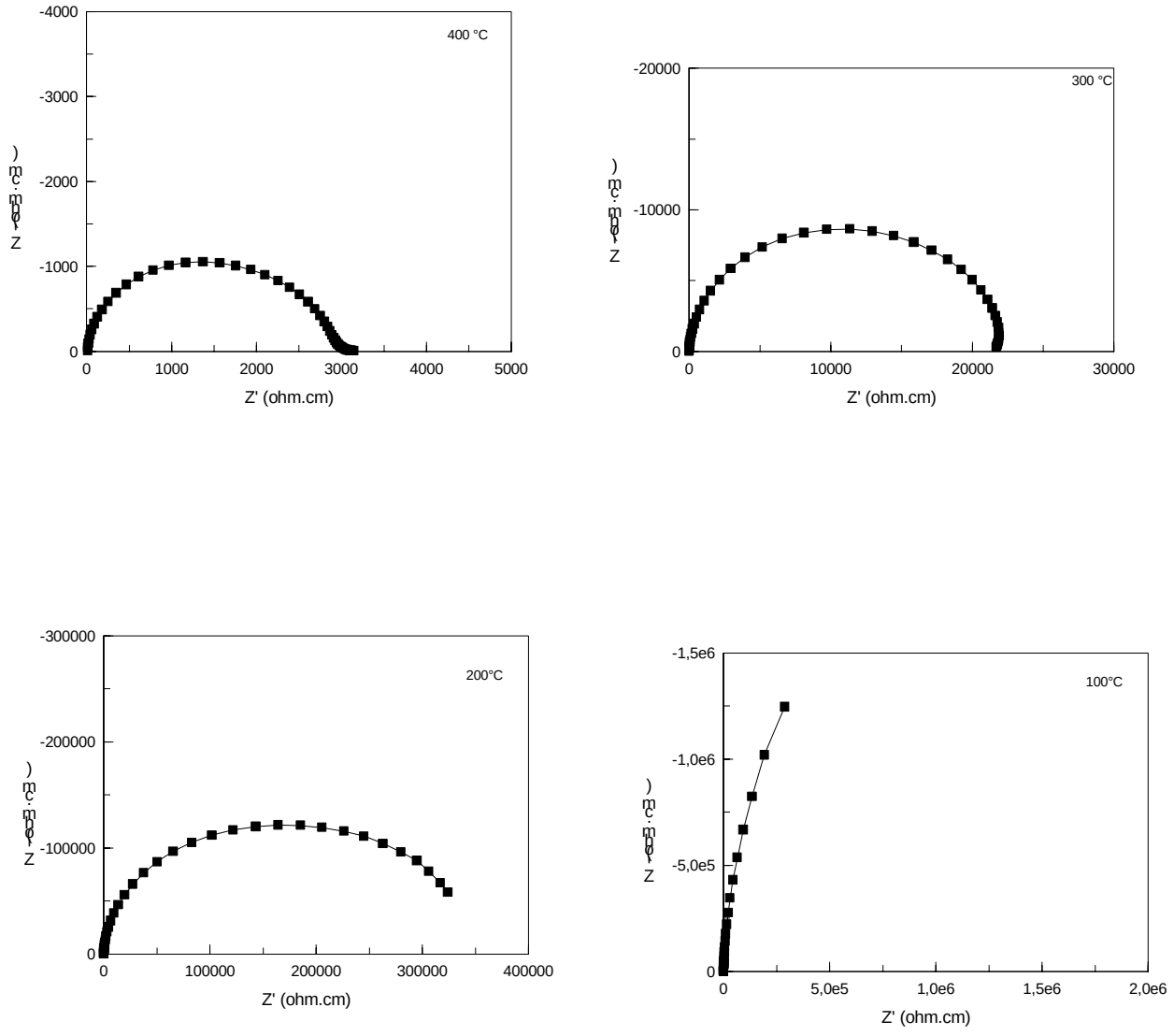


FIGURA.4.26-Diagrama –Z” x Z’ em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+,075%Nb_2O_5+0,025%Cr_2O_3 (% mol) atmosfera de argônio.

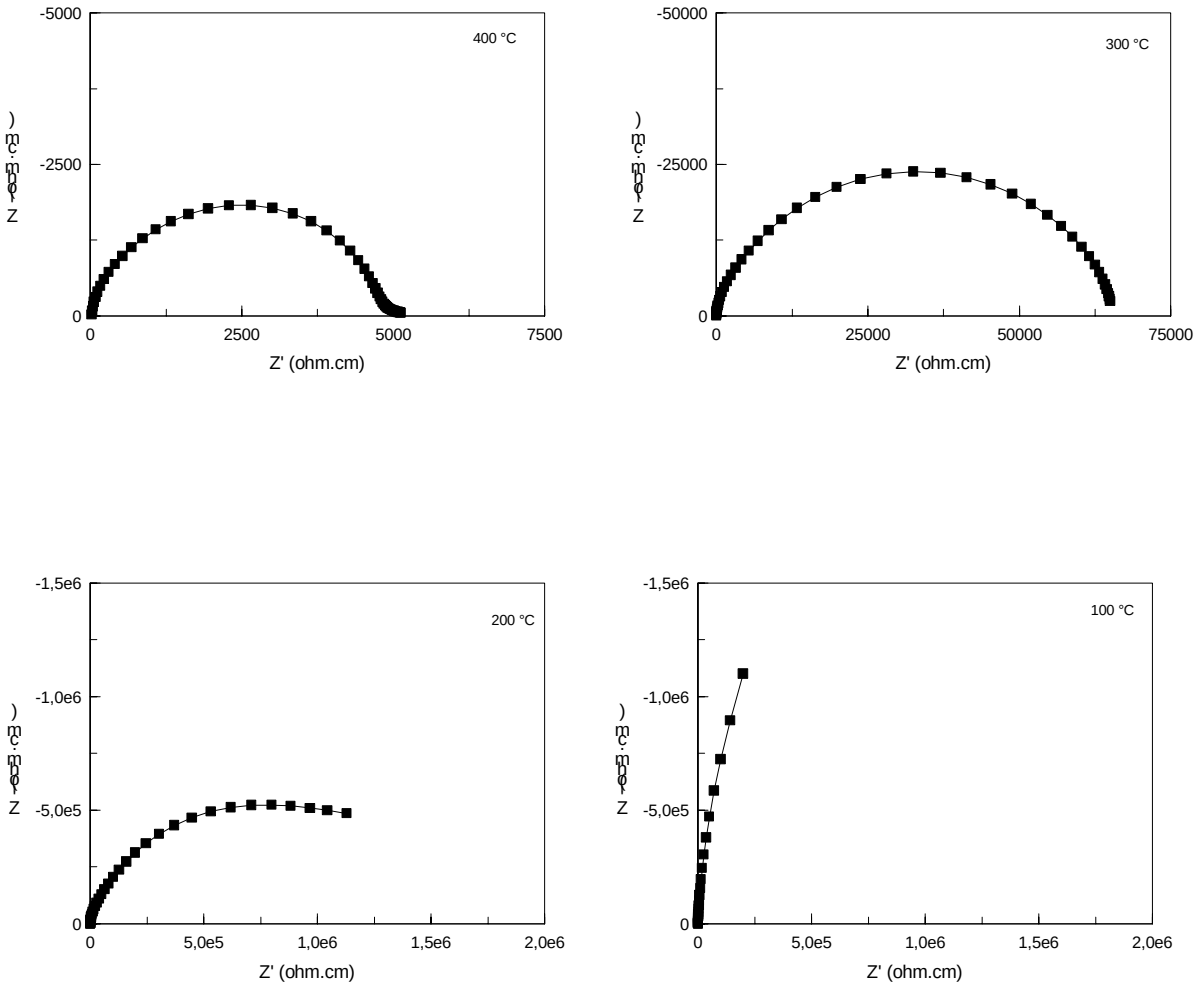


FIGURA.4.27-Diagrama –Z" x Z' em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,05%Cr_2O_3 (% mol) atmosfera de argônio

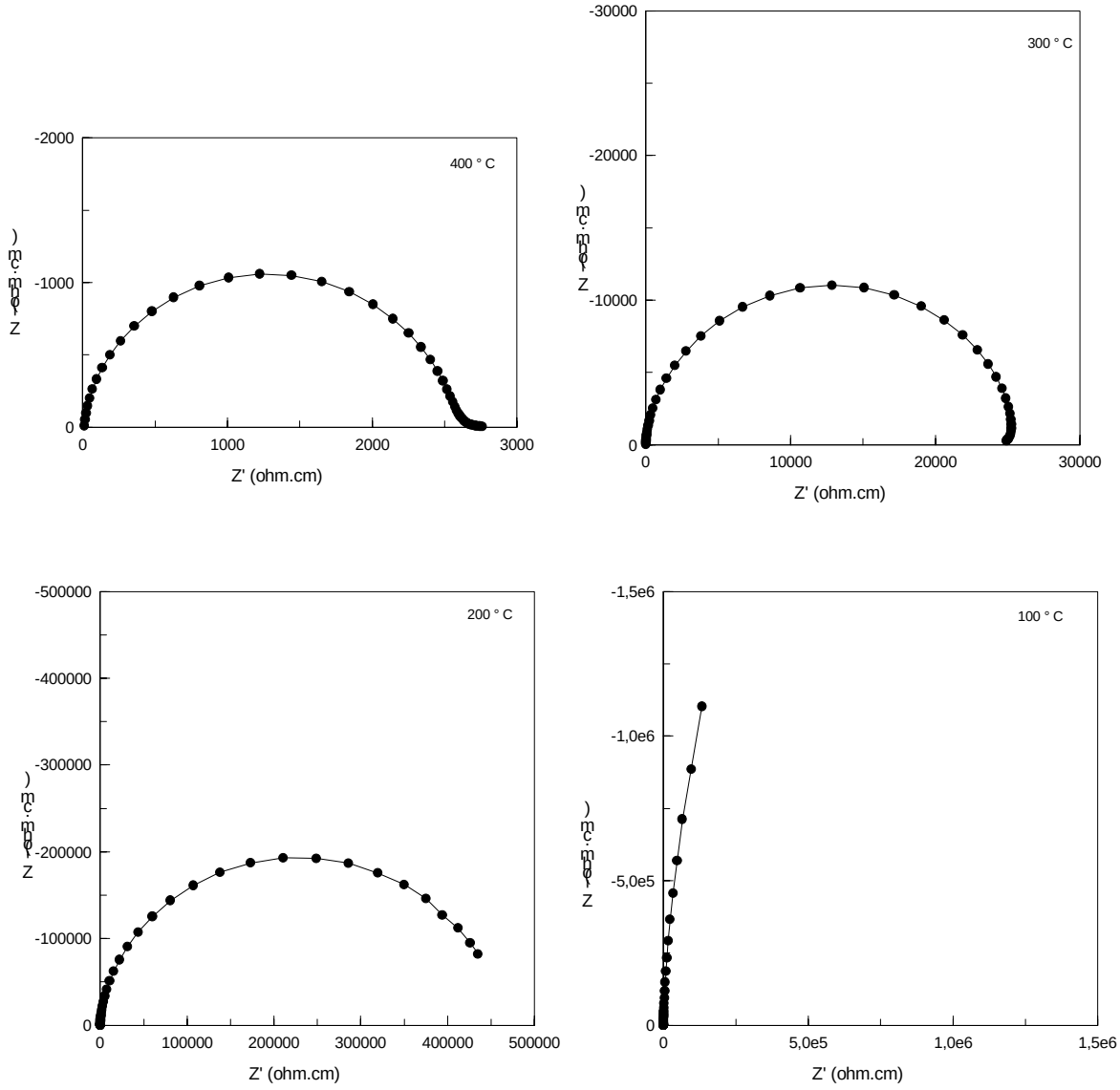


FIGURA.4.28-Diagrama –Z" x Z' em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_3+0,075%Cr_2O_3 (% mol) atmosfera de argônio.

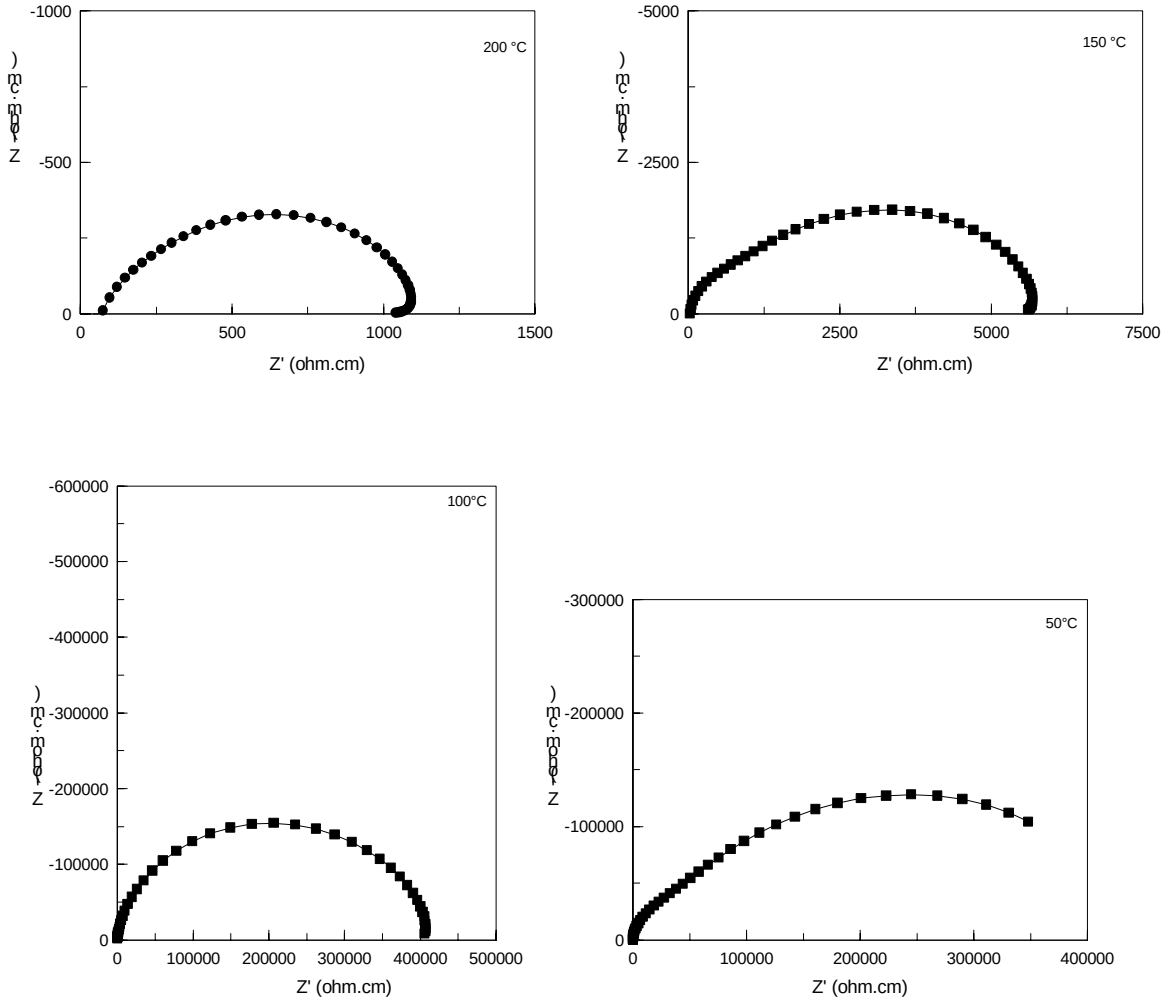


FIGURA.4.29-Diagrama –Z" x Z' em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,25%ZnO+0,75%CoO+0,075Nb_2O_3 (% mol) atmosfera de argônio.

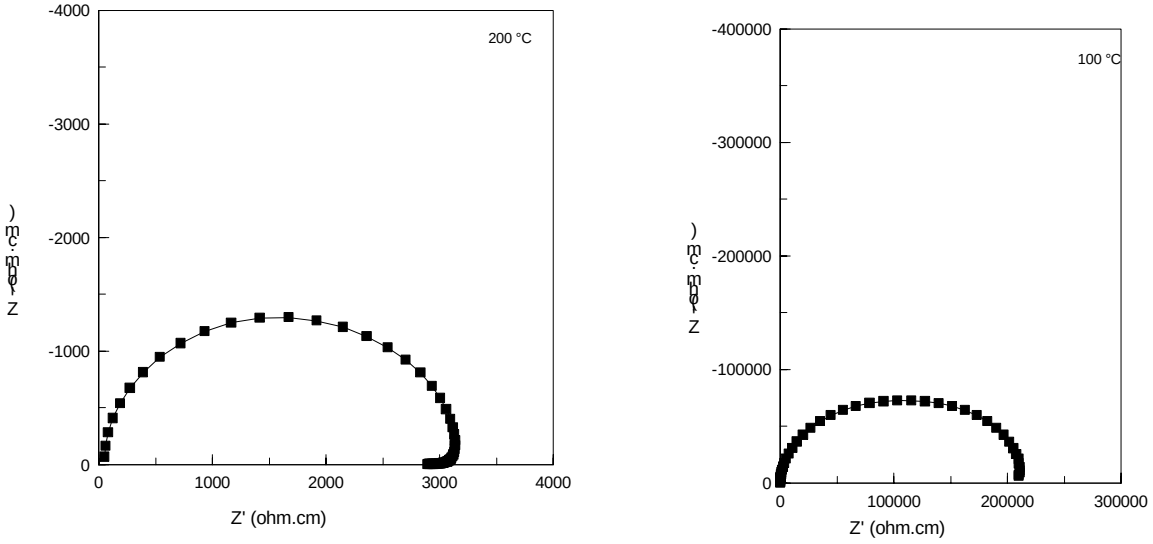
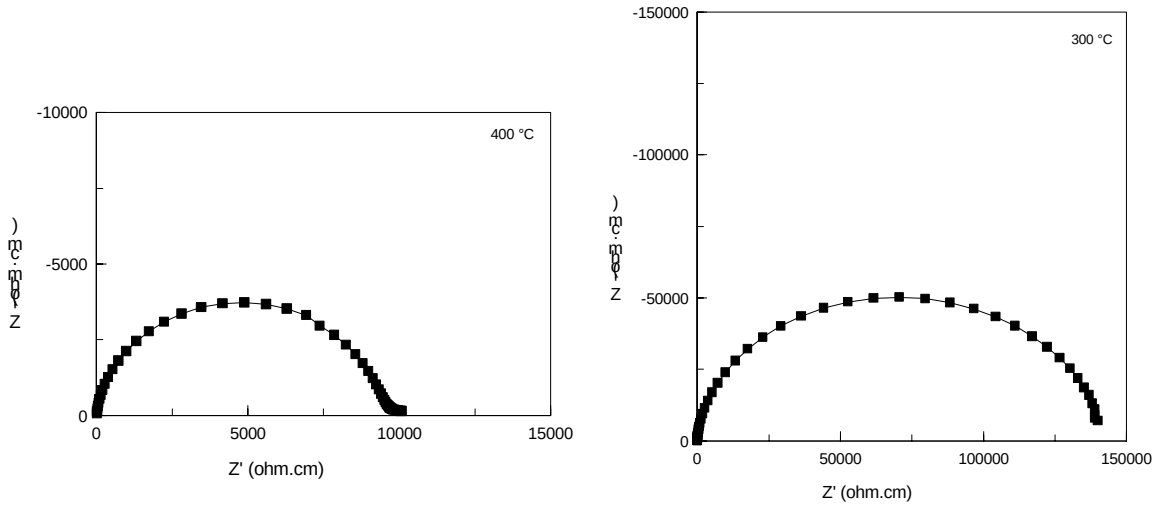


FIGURA.4.30-Diagrama –Z” x Z’ em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,25%ZnO+0,75%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,025%Cr_2O_3 (% mol) atmosfera de argônio.



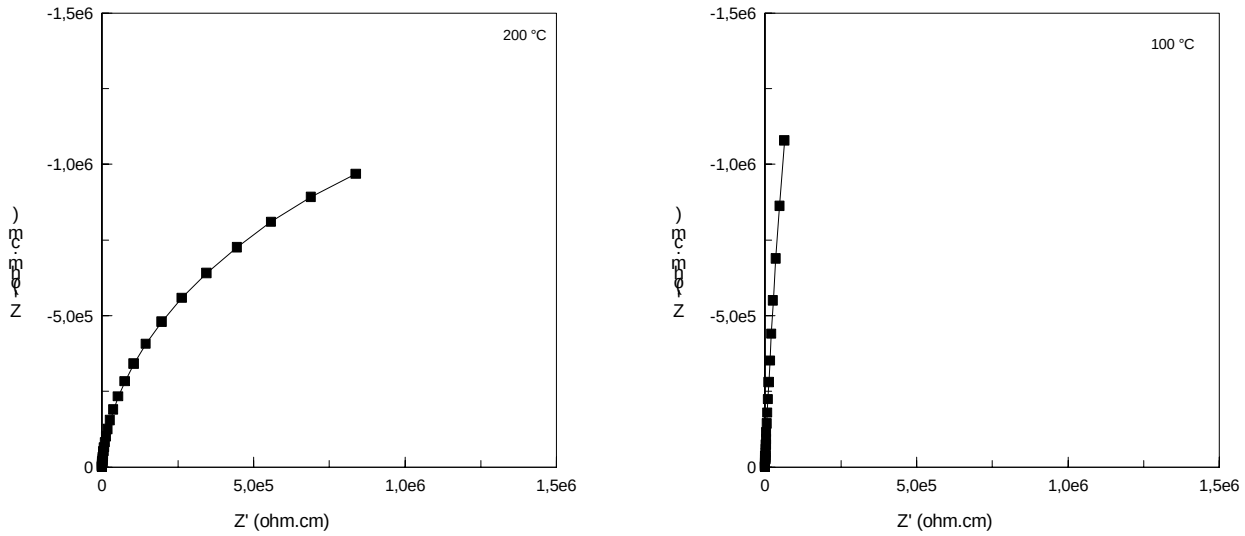
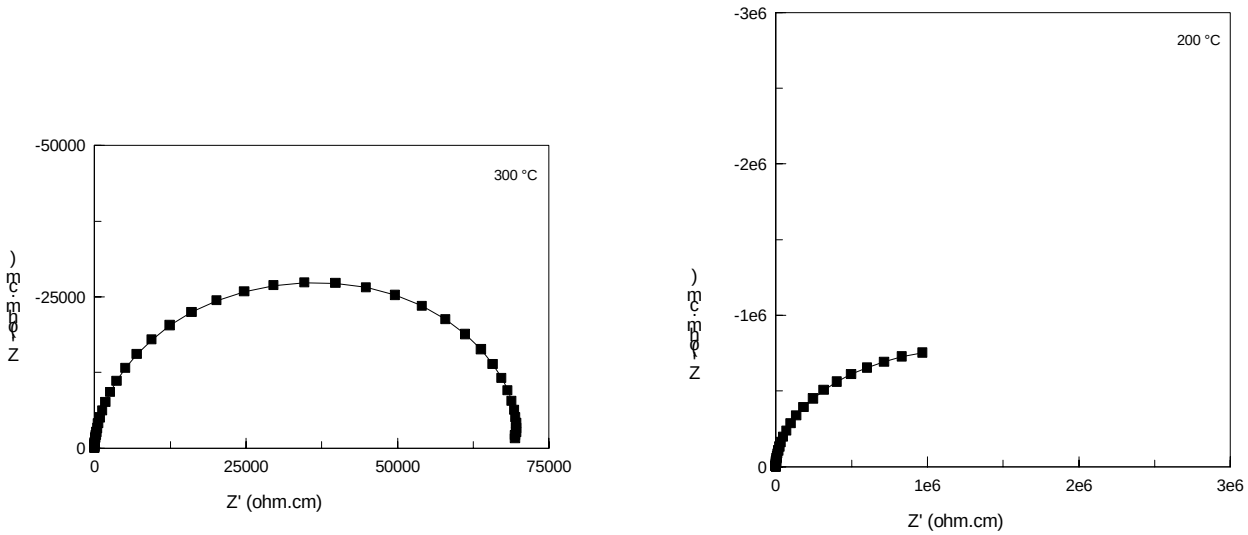


FIGURA.4.31-Diagrama –Z” x Z’ em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,25%ZnO+0,75%CoO+0,075%Nb_2O_3+0,05%Cr_2O_3 (% mol) atmosfera de argônio.



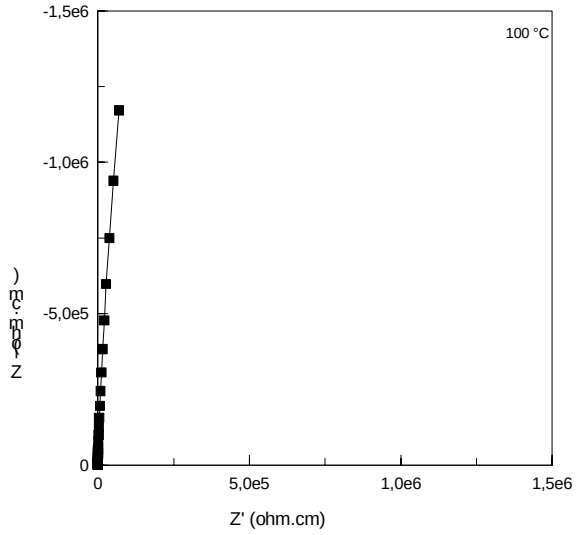


FIGURA.4.32-Diagrama –Z” x Z’ em diferentes temperaturas para o sistema SnO_2+0,25%ZnO+0,75%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,075%Cr_2O_3 (% mol) atmosfera de argônio.

Os resultados de resistência e capacitância foram obtidos por ajuste feitos pelo programa ***Zview2*** nas curvas analisadas dos sistemas em estudo SZCNb sem e com a adições de cromo. Estes resultados são muitos importantes, pois permitem obter a energia de ativação associadas aos processos de relaxação nas barreiras de potencial. Nas tabelas 4.5 a 4.12 são apresentados os valores de resistência e capacitância para os sistemas em estudo.

Tabela 4.5. Valores da resistência e capacitância a diferentes temperaturas para o sistema S5Z5C7Nb. Atmosfera de oxigênio e argônio

Temperatura (Celsius)	Resistência (ohm)				Capacitância (Faraday)			
	Oxigênio		Argônio		Oxigênio		Argônio	
	R_1	R_2	R_1	R_2	C_1	C_2	C_1	C_2
100	6731	136540	$4x10^{14}$		$1x10^{-8}$	$4x10^{-8}$	$1x10^{-9}$	
200	59556	675080	24288	111710	$3x10^{-11}$	$4x10^{-11}$	$3x10^{-7}$	$3x10^{-9}$
300	139740	253610	468	2665	$3x10^{-10}$	$8x10^{-11}$	$6x10^{-11}$	$2x10^{-9}$
400	4778	130155			$1x10^{-13}$	$5x10^{-8}$		

Tabela 4.6. Valores da resistência e capacitância a diferentes temperaturas para o sistema S5Z5C7N2Cr. Atmosfera de oxigênio e argônio

Temperatura (Celsius)	Resistência (ohm)				Capacitância (Faraday)			
	Oxigênio		Argônio		Oxigênio		Argônio	
	R_1	R_2	R_1	R_2	C_1	C_2	C_1	C_2
100	$7x10^{7}$		$7x10^{6}$			$2x10^{-10}$	$4x10^{-10}$	
200	$1x10^{6}$	$1x10^{7}$	108930	252490	$4x10^{-8}$	$6x10^{-10}$	$7x10^{-10}$	$6x10^{-9}$
300	8779	37550	9290	13519	$5x10^{-10}$	$1x10^{-9}$	$1x10^{-11}$	$6x10^{-9}$
400	1149	1701	1149	1701	$6x10^{-9}$	$6x10^{-10}$	$6x10^{-10}$	$6x10^{-9}$

Tabela 4.7. Valores da resistência e capacitância a diferentes temperaturas para o sistema S5Z5C7N5Cr. Atmosfera de oxigênio e argônio

Temperatura (Celsius)	Resistência (ohm)				Capacitância (Faraday)			
	Oxigênio		Argônio		Oxigênio		Argônio	
	R_1	R_2	R_1	R_2	C_1	C_2	C_1	C_2
100	$8x10^{7}$		$1x10^{7}$		$3x10^{-7}$		$2x10^{-10}$	
200	$2x10^{6}$		$1x10^{6}$		$4x10^{-7}$		$2x10^{-9}$	
300	29084	42456	151	67669	$2x10^{-9}$	$1x10^{-9}$	$1x10^{-11}$	$3x10^{-9}$
400	651	4544	340	4447	$1x10^{-9}$	$1,3x10^{-9}$	$1x10^{-10}$	$2x10^{-9}$

Tabela 4.8. Valores da resistência e capacitância a diferentes temperaturas para o sistema S5Z5C7N7Cr. Atmosfera de oxigênio e argônio

Temperatura (Celsius)	Resistência (ohm)				Capacitância (Faraday)			
	Oxigênio		Argônio		Oxigênio		Argônio	
	R_1	R_2	R_1	R_2	C_1	C_2	C_1	C_2
100	$8x10^{7}$		$1x10^{7}$		$2x10^{-10}$		$3x10^{-10}$	
200	$2x10^{6}$		228200	250760	$4x10^{-10}$		$5x10^{-9}$	$9x10^{-10}$
300	1415	67266	2032	24053	$1x10^{-9}$	$6x10^{-10}$	$1x10^{-9}$	$1,4x10^{-9}$
400	676	4564	433	2051	$6x10^{-10}$	$9x10^{-10}$	$2x10^{-10}$	$1,2x10^{-9}$

Tabela 4.9. Valores da resistência e capacitância a diferentes temperaturas para o sistema S2Z7C7Nb. Atmosfera de oxigênio e argônio

Temperatura (Celsius)	Resistência (ohm)				Capacitância (Faraday)			
	Oxigênio		Argônio		Oxigênio		Argônio	
	R_1	R_2	R_1	R_2	C_1	C_2	C_1	C_2
100	107110	330390	178350	247830	$2x10^{-10}$	$8x10^{-10}$	$2x10^{-10}$	$8x10^{-10}$
200	1025	5229	49450	1140	$4x10^{-12}$	$1x10^{-10}$	$6x10^{-11}$	$1x10^{-12}$
300	228	356			$3x10^{-10}$	$2x10^{-11}$		
400								

Tabela 4.10. Valores da resistência e capacitância a diferentes temperaturas para o sistema S2Z7C7N2Cr. Atmosfera de oxigênio e argônio

Temperatura (Celsius)	Resistência (ohm)				Capacitância (Faraday)			
	Oxigênio		Argônio		Oxigênio		Argônio	
	R_1	R_2	R_1	R_2	C_1	C_2	C_1	C_2
100	$8x10^{7}$		86697	13360	$5x10^{-11}$		$3x10^{-10}$	$2x10^{-9}$
200	$6x10^{6}$		687	2245	$1x10^{-10}$		$2x10^{-12}$	$1x10^{-10}$
300	90365	131380			$7x10^{-10}$	$1x10^{-9}$		
400	2912	9017			$1x10^{-10}$	$1x10^{-9}$		

Tabela 4.11. Valores da resistência e capacitância a diferentes temperaturas para o sistema S2Z7C7N5Cr. Atmosfera de oxigênio e argônio.

Temperatura (Celsius)	Resistência (ohm)				Capacitância (Faraday)			
	Oxigênio		Argônio		Oxigênio		Argônio	
	R_1	R_2	R_1	R_2	C_1	C_2	C_1	C_2
100	$1x10^{7}$		$5x10^{7}$		$1x10^{-10}$		$1x10^{-10}$	
200	$2x10^{6}$		$3x10^{6}$		$8x10^{-10}$		$5x10^{-10}$	
300	23848	42786	37118	108200	$2x10^{-8}$	$6x10^{-10}$	$5x10^{-10}$	$3x10^{-9}$
400	1149	2751	1186	8450	$4x10^{-10}$	$2x10^{-9}$	$4x10^{-10}$	$1x10^{-9}$

Tabela 4.12. Valores da resistência e capacitância a diferentes temperaturas para o sistema S2Z7C7N7Cr. Atmosfera de oxigênio e argônio.

Temperatura (Celsius)	Resistência (ohm)				Capacitância (Faraday)			
	Oxigênio		Argônio		Oxigênio		Argônio	
	R_1	R_2	R_1	R_2	C_1	C_2	C_1	C_2
100	$6x10^{7}$		$5x10^{7}$		$4x10^{-11}$		$1x10^{-10}$	
200	$1x10^{7}$		$2x10^{6}$		$9x10^{-11}$		$2x10^{-9}$	
300	78479	781150	27885	44075	$1x10^{-10}$	$3x10^{-10}$	$1x10^{-11}$	$3x10^{-9}$
400	6013	22866			$9x10^{-10}$	$2x10^{-9}$		

Observou-se que para diferentes temperaturas nos sistemas estudados as amostras sinterizadas em atmosfera de oxigênio apresentaram uma maior resistividade elétrica em relação as amostras sinterizadas em atmosfera de argônio. Estes resultados são importantes, pois mostram a influência do oxigênio adsorvido na formação da barreira de potencial em sistemas varistores à base de SnO_2 resultados concordantes com aqueles obtidos por Bueno et al.(1998).

As energias de ativação foram obtidas por meio da equação de Arrhenius, dos dados da resistividade elétrica calculadas a partir dos parâmetros obtidos mediante regressão não linear, utilizando o modelo do circuito equivalente (figura 4.33), nas diferentes temperaturas. As energias de ativação encontradas para os sistemas varistores à base de SnO_2 podem ser correlacionadas aos valores das energias apresentadas na literatura, relativos as espécies de oxigênio que reagem com a superfície do SnO_2. Nas figuras 4.34 a 4.40 estão ilustradas as curvas de Arrhenius obtidas. Na tabela 4.13 são apresentadas a energia de ativação dos sistemas em estudo dos sistemas sinterizados em atmosfera de oxigênio e argônio

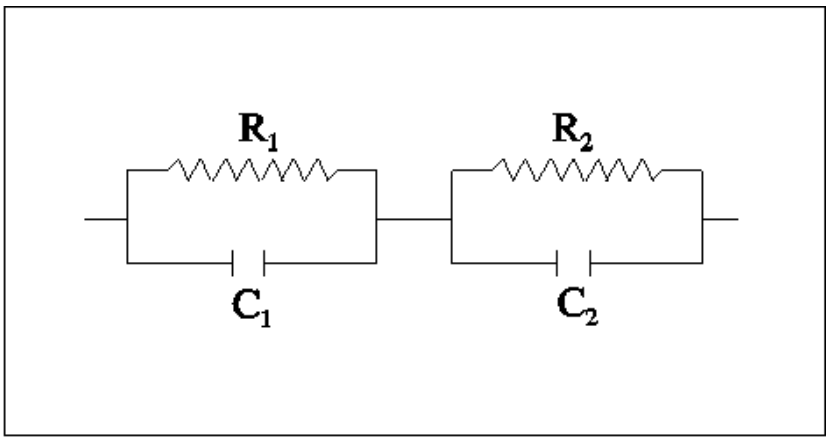


FIGURA.4.33-Circuito equivalente utilizado nas simulações dos dados de impedância,

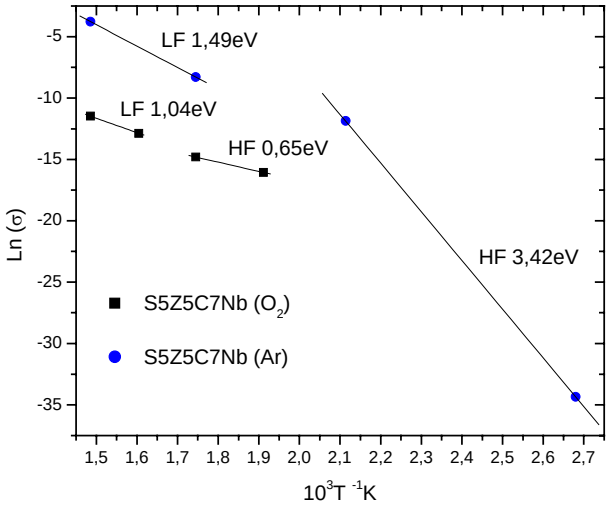


FIGURA.4.34-Curvas de Arrhenius para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5 (% mol) (■) atmosfera de oxigênio, (●) atmosfera de argônio

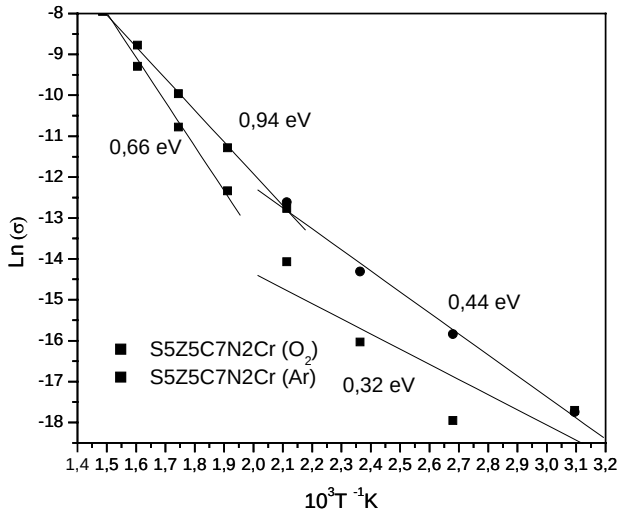


FIGURA.4.35-Curvas de Arrhenius para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,025%Cr_2O_3 (% mol) (■) atmosfera de oxigênio, (●) atmosfera de argônio

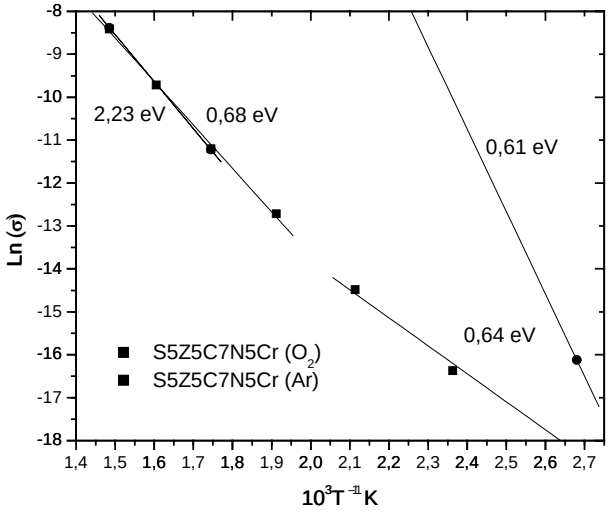


FIGURA.4.36-Curvas de Arrhenius para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,05%Cr_2O_3 (% mol) (●) atmosfera de oxigênio, (■) atmosfera de argônio

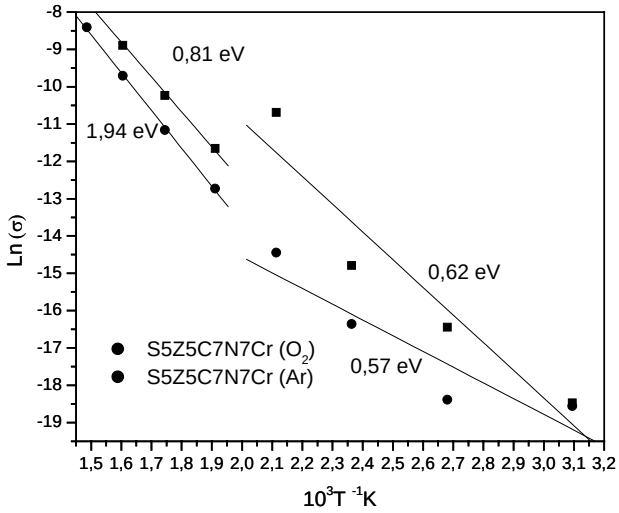


FIGURA.4.37-Curvas de Arrhenius para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,075%Cr_2O_3 (% mol) (●) atmosfera de oxigênio, (■) atmosfera de argônio

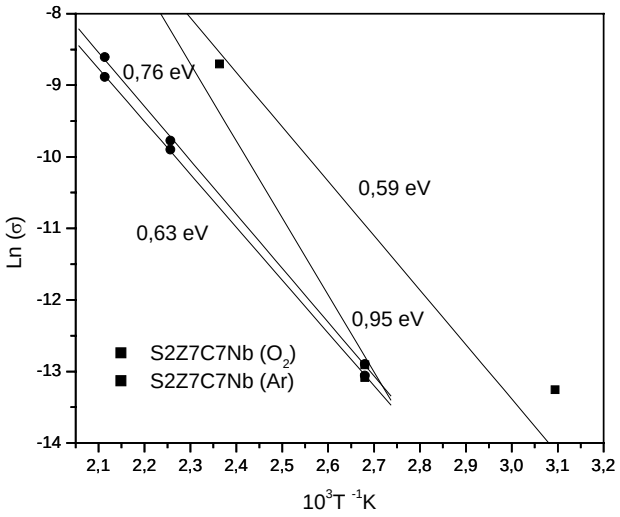


FIGURA.4.38-Curvas de Arrhenius para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5 (% mol) (●) atmosfera de oxigênio, (■) atmosfera de argônio

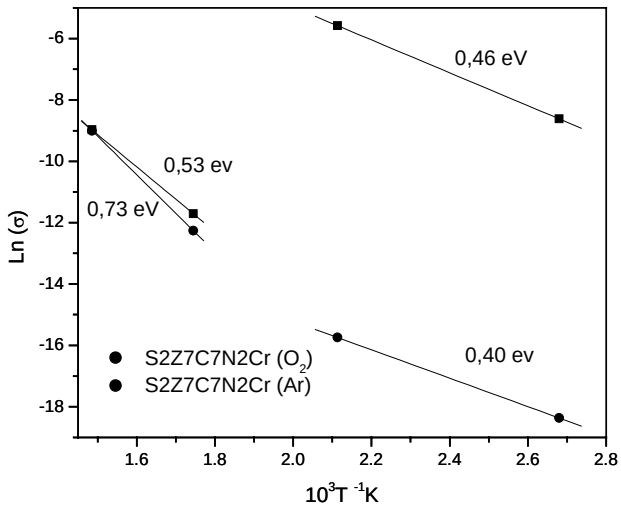


FIGURA.4.39-Curvas de Arrhenius para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,025%Cr_2O_3 (% mol) (●) atmosfera de oxigênio, (■) atmosfera de argônio

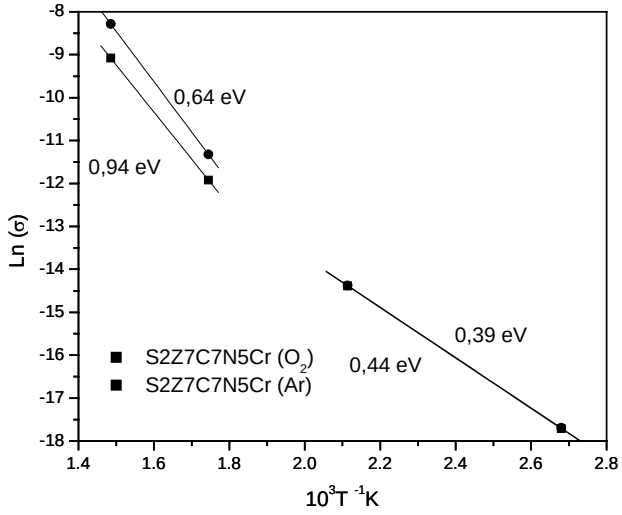


FIGURA.4.40-Curvas de Arrhenius para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,05%Cr_2O_3 (% mol) (●) atmosfera de oxigênio, (■) atmosfera de argônio

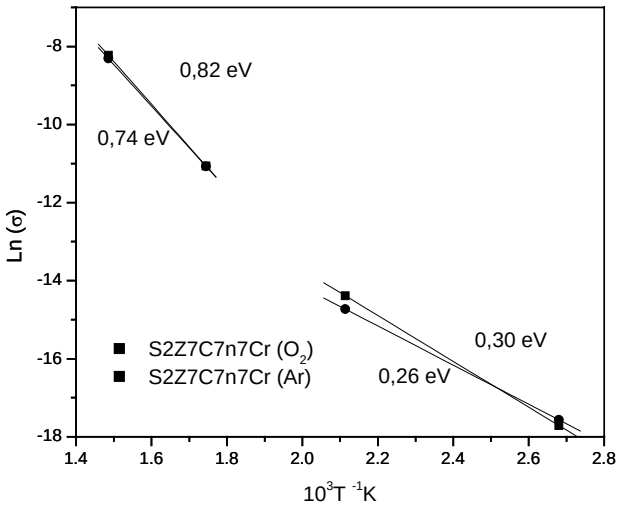


FIGURA.4.41-Curvas de Arrhenius para o sistema SnO_2+0,5%ZnO+0,5%CoO+0,075%Nb_2O_5+0,075%Cr_2O_3 (% mol) (●) atmosfera de oxigênio, (■) atmosfera de argônio

.

Tabela 4.13. Energia de ativação obtida a partir das curvas de Arrhenius

Sistemas	Energia de ativação (eV)			
	Oxigênio		Argônio	
	Alta Freq.	Baixa Freq.	Alta Freq.	Baixa Freq
S5Z5C7Nb	0,33±0,29	1,18±0,27	3,58±0,57	0,63±0,20
S5Z5C7N2Cr	0,61±0,07	2,23±0,02	0,64±0,13	0,68±0,13
S5Z5C7N5Cr	0,57±0,06	1,61±0,12	0,28±0,17	0,90±0,09
S5Z5C7N7Cr	0,57±0,07	1,94±0,17	0,62±0,11	0,81±0,17
S2Z7C7Nb	0,63±0,23	0,95±0,15	0,59±0,09	0,76±0,19
S2Z7C7N2Cr	0,09±0,17	0,53±0,12	0,62±0,10	0,73±0,15
S2Z7C7N5Cr	0,39±0,17	0,64±0,18	0,44±0,14	1,84±0,15
S2Z7C7N7Cr	0,30±0,22	0,82±0,20	0,47±0,24	1,64±0,19

A presença de defeitos tais como Cr'_{Sn} e Co'_{Sn}, apresentados nas equações 1.12 a 1.16, atuando como sítios ativos aumentando a adsorsão de espécies de oxigênio é cada vez mais evidente ao analisar os resultados obtidos. Associando-se as energias de ativação encontradas neste trabalho e as citadas na literatura, possivelmente as espécies que estão sendo adsorvidas são de oxigênio. A presença das espécies de oxigênio na região de contorno de grão é evidenciada em todos os resultados obtidos neste trabalho, porém estas espécies não devem estar distribuídas igualmente em um mesmo contorno de grão. Observando as diferenças dos tamanho de grãos, leva-se possivelmente a presença de duas barreiras de potenciais distintas, representadas por duas constantes de relaxação, observadas nas medidas de espectroscopia de impedância para temperaturas acima de 200°C.

O trabalho foi importante, pois evidenciou pelas medias em diferentes atmosferas a influência das espécies de oxigênio nas propriedades varistoras do SnO_2.

As análise da caracterização da barreira de potencial a partir dos dados obtidos pela técnica de impedância, apresentaram um aumento da altura da barreira de potencial, da densidade de estado (N_s) e densidade de portadores de carga livre no *bulk* (N_d) com o aumento da concentração de Cr_2O_3 (Tabela 4.14). Estes resultados evidenciam o aumento da condutividade do grão e uma barreira mais resistiva com o aumento da concentração deste dopante sinterizado em atmosfera de oxigênio em relação à atmosfera de argônio. Entretanto, estes resultados precisam ser melhor caracterizados, analisados e correlacionados.

Tabela 4.14-Resultado obtidos por meio das medidas de capacitância em função do potencial *dc* aplicado, em diferentes temperaturas e atmosferas oxigênio e argônio

%Molar de Cr	ϕ_b (eV)_		N_d (cm^{-3})		N_s (cm^{-2})		ω $(V.cm^{-1})^{1/2}$	
	O_2	Ar	O_2	Ar	O_2	Ar	O_2	Ar
S2Z7C7Nb	0,065	0,062	$2x10^{15}$	$3x10^{14}$	$2x10^{14}$	$3x10^{13}$	$5x10^{-2}$	$4x10^{-2}$
S2Z7C7N2Cr	0,12	0,084	$1x10^{16}$	$5x10^{15}$	$1x10^{15}$	$6x10^{14}$	$4x10^{-2}$	$6x10^{-2}$
S2Z7C7N5Cr	0,52	0,029	$1x10^{18}$	$1x10^{16}$	$1x10^{17}$	$8x10^{14}$	$4x10^{-2}$	$3x10^{-2}$
S2Z7C7N7Cr	0,70	0,047	$5x10^{18}$	$1x10^{16}$	$4x10^{17}$	$1x10^{15}$	$4x10^{-2}$	$5x10^{-2}$

5 – CONCLUSÕES

A adição do Cr_2O_3 no sistema básico SZCNb, influenciou moderamente nas propriedades elétricas das cerâmicas estudadas. Dentro dos percentuais adicionados, 0,025; 005 e 0,075 (em mol de Cr_2O_3) aquele que ocasionou efeito mais pronunciado foi 0,075% de Cr_2O_3, levando o coeficiente de não linearidade (α) de 14 para 22, e o potencial de ruptura de 6862 V. cm^{-1} para 9290 V. cm^{-1}, provavelmente, isso ocorre porque o Cr substitui o Sn na rede do estanho criando um defeito atômico carregado negativamente, possibilitando dessa forma a doação de elétrons para o oxigênio adsorvido na superfície do contorno de grão.

A microestrutura revelou um sistema policristalino, monofásico de grãos praticamente eqüiaxiais e de tamanho não homogêneo, de aproximadamente 2,0 μm para aqueles sistemas com adição crescente do Cr_2O_3 e um diferença em média 1 μm entre o sistema com e sem Cr_2O_3. Essa microestrutura possivelmente está associada a mais de um tipo de barreira de potencial encontrada na região do contorno de grão.

Os resultados de impedância mostram que o circuito equivalente mais indicado é o de dois RC ligados em série.(figura 4.38). As energias de ativação obtidas neste trabalho são possivelmente resultados das espécies de oxigênio adsorvido no contorno de grão.

A formulação do sistema proposto nesse trabalho mostrou através dos resultados obtidos que sua aplicação tecnológica não é viável, pois os valores encontrados estão abaixo daqueles valores convencionais encontrados no mercado.

6 – PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar o sistema SZCNCr por meio de Microscopia Elétrônica de Transmissão, para verificar a possibilidade da formação de uma fase segregada no contorno de grão não detectada por meio da microscopia eletronica de varredura e medidas de difração de raios X.

Realizar medidas de Espectroscopia de Ressonância Paramagnética para analisar a presença das espécies de oxigênio adsorvidas na região de contorno de grão.

7 - REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

AITCHISON, R.E., **ZnO-Varistors**, *J.Appl.Sci.*, 5-10,305-310,(1954).

ANTUNES, A.C.; ANTUNES, S.R.M.; PIANARO, S.A., ROCHA, M.R., LONGO, E. e VARELA, J.A., **Nonlinear electrical behavior of the SnO_2.CoO.Ta_2O_5 system**, *J. of Mat. Sci. Lett,* London, v.17, n. 7, p.577-579,(1998).

BUENO, P. R.;CAMARGO, E.; LONGO, E.; PIANARO, S. A. ; VARELA, J. A., **Effect of Cr_2O_3 in the Varistor Behavior of TiO_2,** *J. Mat. Sci. Letter*, 15, 2048, (1996).

BUENO, P. R; PIANARO, S. A ; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A., **Análise das propriedades elétrica de cerâmica de dióxido de estanho dopadas com diferentes concentrações de TiO_2, In:** *Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 39, (1995), Águas de Lindóia. S.P., Anais ABC. V.2, 672-7.

BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E. e VARELA, J. A., **Investigation of the electrical properties of SnO_2 varistor system using impedance spectroscopy**, *J. Appl. Phys.*, New York, v.84, n.7, p. 3700-3705, (1980).

BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; CASSIA-SANTOS, M. R.; LONGO, E.; TEBCHERANI, S. M. e VARELA, J. A., **Varistores à base de SnO_2: estado da arte e perspectivas**, *Cerâmica*, São Paulo, v.46, n.299, p.124-130, (2000).

BAUR, W. H., **Uber die Veifeinerung der kristallstrukturbestimung Einiger Vertreter des Rutiltypes: TiO_2, SnO_2, GeO_2 und MgF_2,** *Acta Crystallog*, 9, 515-520, (1960).

CERRI, J. A.,**Efeitos de CoO e MnO_2 na Sinterização do SnO_2**, *Dissertação de Mestrado*, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia UFSCar/São Paulo, (1995).

CASTRO, M. S. e ALDAO, C. M., **Characterization of SnO_2-varistors with different additives**, *J. of European Ceram. Soc.*, Paris, v.18, p.2233-2239, (1998).

DIBB, A, **Tese de Doutorado.,** *Instituto de Quimica de Araraquara ,UNESP/Araraquara* (2002), 99pp.

DING, F., FU, Z. W. and QIN, Q. Z., **Eletrochromic propreties of ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition,** *Eletrochem Solid. ST*, 8, 418, (1999).

GUPTA T. K., **Application of Zinc Oxide Varistors**, *J . Am . Ceram . Soc*, **73(7)**, 1840, (1990).

GUPTA, T. K. and CARLSON, W. G., **A graiin boundary – defect model for intability stability of ZnO varistor,** *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 8, 855, (1983).

GOUVEA, D., **Sinterização e propriedes elétricas do SnO_2 dopado com Nb_2O_5** *Tese de Doutorado*, Instituto de Quimica da Universidade Paulista – UNESP/Araraquara, (1989).

HUTSON, A. R., **Semiconductors**, *N.B. Hannay, Editor, Reinhold*, New York, (1959).

INADA, M., **Micorstructure of nonohmic zinc-oxide ceramics,** *Jpn. J. Appl . Phys,* **17,** 673, (1978).

INADA, M., **Formation mechanism of nonohmic zinc-oxide ceremics,** *Jpn . J Appl. Phys,* **19,** (1975).

JABESKI, Z. M. and MARTON, J. P., **Physical Properties of SnO_2 Materrials – First part – Preparation and defect Struture**, *J. Electrochem. Soc*.,7,199-205, (1976).

JABESKI, Z. M. and MARTON, J. P., **Physical Properties of SnO_2 Materrials – Second part – Preparation and defect Struture**, *J. Electrochem. Soc*.,9,299-310, (1976).

JABESKI, Z. M., **Oxide semiconductors**, *Pergamon Press*, Oxford, New York, (1973).

LEVINSON, L. N. and PHILIPP, H. R., **Physics of metal-oxide varistors** , *J . Phys.* **46**, 1332, (1975).

LEITE, E. R. – **Novo modelo de degradação de varistores de ZnO,** *Tese de Doutorado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*, UFSCar/São Carlos(1990).

LEITE, E; VARELA, J. A ; LONGO, E., **Barrier voltage deformation of ZnO varistors by current pulse** ,– *J. Appl. Phys.*, 72, 147(1992).

LEITE, E,; NASCIMENTO A M.; VALELA, J. A ; LONGO, E , **The influence ofsinthering process and atmosfere on the non-omic properties of SnO_2 based varistors,** *J. .Mat. Sci,* **10** , 1, (1999).

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

MARLEY, J. A. and MAC AVOY, T. C., **Barriers voltage measuremente in semiconductor,** *J. Appl. Phys*, 32,16,2504-2509, (1961).

MAKAROV, V; TRONTELJ, M., **Novel varistor material based on tungsten-oxide,** *J. Mat . Lett.,* **13,** 937, (1994).

MATSUOKA, M., **Nonohmic properties of zinc oxide ceramics**., *Jap . J . Appl. Phys., Tokyo*, v. **10(6),** 736, (1971).

NASCIMENTO, A. M. R, **Estudo da influência do processamento e de aditivos na microestrutura e propriedades elétricas do sistema varistor de $SnO_2.Nb_2O_5$**.CoO, *Dissertação de Mestrado*, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, UFSCar/São Carlos, (1996).

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

PAULING,L., **The nature of chemical bond**, *Cornell University Press*, New York, (1960).

PAIKE, G. E., **Semiconducting polycrystalline ceramics** ,*J. Mat. Sci. Technol*, **11**, 731, (1994).

PARIONA M. M, PIANARO, **Anais do 44° congresso Brasileiro de Cerâmica** *31/05 a 04/06 de 2000 São Pedro-SP*.

PIKE, G. E. & SEAGER, C. H., **Dc voltage dependence of semiconductor grain boundary resistence,** *J. Appl. Phys.* **50**, 3414, (1979).

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

PIANARO, S. A; PEREIRA, E . C; BULHÕES, L. O. S ; LONGO, E. and VARELA, J. A., **Effect of Cr_2O_3 on the eletrical-properties of multicomponent ZnO varistors at the prebrrekdown region** , *J. Mat. Sci*, **30**, 133, (1995).

PIANARO, S. A ; BUENO, P. R; OLIVI, P; LONGO, E VARELA, J. A., **Electrical properties of the SnO_2-based varistor.** *J . Mat. Sci; Mater. Electron., London* 9(2), 159, (1998).

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E. e VARELA, J. A., **Effect of Bi_2O_5 addition on the microstructure and electrical properties of the $SnO_2.CoO.Nb_2O_5$**, *J. Mat. Sci. Lett*, London, v.16, n.8, p.634-638, (1997).

PENNEWISS, J.;HOFFMANN, B., **Varistors made from TiO_2-practicability and limits** *Mater . Lett.*, **9,** 219, (1990).

SANTOS, M. R. C., **Dissertação mestrado,** *Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia UFSCar/São Carlos (*1999).

TAKAHASHI, J., YAMAI, E., SAITO, H., **Effect of Nb_2O_5 addive on the sintering of SnO_2** *J . Am. Ceram. Soc*., 83,16,569-572, (1975).

TURTON, C. N; TURTON, T. I., ***The Oxide Handbook***, Samsonov, G. V. (ed), IFI/Plenum, New York, 379 (1997).

VARELA, J. A.; CERRI, J. A.; LEITE, E R.; LONGO, E.; SHAMUZZOHA, M. e BRADT, R. C., **Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO_2 ceramics**, *Ceramics International*, New York, v.25, p.253-256, (1999).

VASCONCELLOS, L. A . S., Tese de Doutorado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia UFSCar/São Carlos(1996).

YONGJUN, W.; JINFENG, W.; HONGCUN, C.; WEILIE, Z.; PEILIN, Z.; HUOMIN, D. e LIANY, Z., **Electrical properties of SnO_2-ZnO-Nb_2O_5 varistor system**, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, London, v.33, p.96-99, (2000).

YAMAOKA, N., MASUYAMA, M., FUKUI, M., **$SrTiO_3$-based boundary-layer capacitor having varistor characterristics**., *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **62,** 698, (1983).

YANG, S. L. and WU, J. M., **Effects of Nb_2O_5 of in (Ba,Bi,Nb)-added TiO_2 ceramic varistors**., *J. Mat. Res*., **10**, 345, (1995).

WYCKOFF, R. W. G., **Crystal strutures**, *Inter Science New York*, (1951)

WONG, J., **Barrier voltage measurenmente in metal-oxide varistors.,** *J. Appl. Phys.*, **47**, 4971-9, (1976).