

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***ESTUDO DE UM SISTEMA VARISTOR À BASE
DE SnO₂ DOPADO COM TERRAS-RARAS***

ALESSANDRO DIBB

**Tese apresentada ao Insituto de Química
de Araraquara – UNESP para a obtenção
do título de Doutor em Química, na área de
concentração Físico-Química**

ARARAQUARA

2002

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***ESTUDO DE UM SISTEMA VARISTOR À BASE
DE SnO₂ DOPADO COM TERRAS-RARAS***

ALESSANDRO DIBB

**Tese apresentada ao Instituto de Química
de Araraquara – UNESP para a obtenção
do título de Doutor em Química, na área de
concentração Físico-Química**

Orientador: Prof. Dr. Mário Cilense

Co-orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

ARARAQUARA

2002

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Mário Cilense

Instituto de Química – UNESP/ Araraquara

(Orientador)

Prof.^a. Ducinei Garcia

Departamento de Física – UFSCar/ São Carlos

Prof. Dr.^a. Marian Rosaly Davolos

Instituto de Química – UNESP/ Araraquara

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior

Instituto de Química – UNESP/ Araraquara

Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro

Departamento de Engenharia de Materiais – UEPG/ Ponta Grossa

DADOS CURRICULARES

ALESSANDRO DIBB

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nascimento: 20 de julho de 1970
- 1.2. Nacionalidade: Brasileiro
- 1.3. Naturalidade: Petrópolis - RJ
- 1.4. Estado Civil: Casado
- 1.5. Filiação: Pai: Naim Dibb
Mãe: Arinéa Dibb
- 1.6. Profissão: Engenheiro Químico
- 1.7. Documento de Identidade: 08.113.768-9
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física: 006.288.587-10
- 1.9. Endereço: Rua Clóvis Vieira 38, Campus USP
Ribeirão Preto – SP CEP 14040-900
- 1.10. Endereço Profissional: Instituto de Química-UNESP
Rua Prof. Francisco Degni, s/nº, Araraquara –SP
CEP 14801-970

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1. Bacharel em Engenharia Química
Curso de Engenharia Química, concluído em 16/01/1993 na Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL.

2.2. Mestrado em Engenharia Química

Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química

Área de Concentração: Engenharia de Processos, concluído em 26/02/1997 na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

2.3. Doutorado em Química

Curso de Pós – Graduação em Química

Área de Concentração: Físico-Química concluído em 21/08/2002, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

3.1. Em Periódicos

1. **Dibb, A.**; Tebcherani, S.M.; Lacerda Jr, W.; Santos, M.R.C.; Cilense, M.; Varela, J.A. e Longo. E. Influence of Simultaneous Addition of MnO₂ and CoO on Properties of SnO₂ Based Ceramics System **Materials Letters**, Amsterdam, v. 46, p.39-43, 2000.
2. **Dibb, A.**; Tebcherani, S.M.; Santos, M.R.C.; Cilense, M.; Varela, J.A. e Longo. E. *MnO₂ Influence on the Electrical Properties of SnO₂ – Based Ceramic Systems.* **Materials Key Engineering - Advanced Powders II**, Zurich, v.189-191, p. 161-165, 2001.

3.2. Em Anais de Congressos

1. **Dibb A.**; Silva M. A., *Comportamento Fluídodinâmico do Ciclone em Diferentes Geometrias - Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados - COBRASP/ENEMP - Uberlândia / M.G., v. II, p. 518-523, 1996.*
2. **Dibb A.**; Silva M. A., *Cyclone as Dryer - The Best Geometry - IADC Proceedings - Inter-American Drying Conference- Itú / S.P., v. B, p.396-403, 1997.*
3. **Dibb, A.**; Silva, M.A., *Influência da Altura no Comportamento Fluidodinâmico do Ciclone - Anais do XXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados- COBRASP/ ENEMP, São Carlos / SP, v. I, p.98-102, 1998.*
4. **Dibb, A.**; Tebcherani, S.M.; Lacerda Jr, W.; Santos, M.R.C.; Cilense, M.; Varela, J.A. e Longo. E *Características elétricas de sistemas varistores de SnO₂ dopados com CoO, MnO₂ e Ta₂O₅ - Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro/ S.P. -CD-Rom, 2000.*
5. **Dibb, A.**; Lacerda Jr, W.; Tebcherani, S.M.; Cilense, M.; Varela, J.A. e Longo. E *Adição de La₂O₃ ao sistema varistor SnO₂.CoO.MnO₂. Ta₂O₅, Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis/S.C. - CD-Rom, 2001.*

3.3. Resumos de Trabalhos Apresentados Publicados em Anais de Congressos

1. **Dibb, A.**; Tebcherani, S.M.; Santos, M.R.C.; Cilense, M.; Varela, J.A. e Longo. E. *- Caracterização Física e Elétrica de Sistemas Varistores de SnO₂ Dopados com CoO, MnO₂ e Ta₂O₅ - Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica - Florianópolis/S.C., n.140-10, CD-ROM, 1999*

2. **Dibb, A;** Tebcherani, S.M.; Santos, M.R.C.; Cilense, M.; Varela, J.A. e Longo. E. - *MnO₂ Influence on the Electrical Properties of SnO₂ – Based Ceramic Systems*, **2nd Internacional Latin-American Conference on Power Technology – PTECH' 99**, p. 33, 1999.
3. **Dibb, A;** Tebcherani, S.M.; Santos, M.R.C.; Cilense, M.; Varela, J.A. e Longo. E. - *Características Elétricas de Sistemas Varistores de SnO₂ Dopados com CoO, MnO₂ e Ta₂O₅* – **Anais do 44^o Congresso Brasileiro de Cerâmica** – São Pedro/SP, CD-Rom, 2000.
4. **Dibb, A;** Tebcherani, S.M.; Lacerda Jr, W.; Cilense, M.; Varela, J.A. e Longo. E - *Estudo da sinterização de cerâmicas à base de SnO₂ dopadas com MnO₂ e CoO* – **Anais do 14^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais** - São Pedro/SP, CD-ROM, 2001.
5. **Dibb, A;** Lacerda Jr, W.; Tebcherani, S.M.; Cilense, M.; Varela, J.A. e Longo. E *Adição de La₂O₃ ao sistema varistor SnO₂.CoO.MnO₂. Ta₂O₅*, **Anais do 45^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis/S.C. - CD-Rom, 2001.
6. Lacerda, W. Jr.; **Dibb, A;** Las, W. C.; Zaghete, M. A.; Cilense, **M**, *Estudo das propriedades elétricas e da microestrutura de cerâmicas varistoras à base de SnO₂ dopadas com MnO₂, Sb₂O₃ e Cr₂O₃*, **Anais do 46^o Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo/S.P. – CD-Rom, 2002.

4. TRABALHOS CIENTÍFICOS SUBMENTIDOS PARA PUBLICAÇÃO

1. **Dibb, A;** Tebcherani, S.M.; Lacerda Jr, W; Cilense, M.; Varela, J.A. e Longo. E. *Influence of the rare-earth oxides on the electrical properties of the SnO₂ CoO MnO₂ Ta₂O₅ varistor system.* **Journal Materials Science: Materials in Electronics**, Oxford, 2002, aceito.
2. Lacerda Jr. W; **Dibb, A;** Souza, E.C.F.; Las, W.C.; Varela, J.A.; Zaghete, M.A.; Cilense, M. *Characterization of SnO₂ –based varistor ceramics doped with MnO₂, Sb₂O₃ and Cr₂O₃.* **Materials Characterization**, New York, 2002, submetido.

DEDICATÓRIA

A Regina, minha esposa e companheira que soube com amor me ajudar e incentivar dividindo os problemas e alegrias nesta jornada.

Aos meus pais, Naim e Arinéa, pela dedicação, reconhecimento e incentivo que me fizeram atingir meus objetivos.

Aos meus irmãos, Fernando e Leandro, pelo apoio e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Mário Cilense pela sua orientação, motivação, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. José Arana Varela pela co-orientação e por suas sugestões, discussões e esclarecimentos ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelo incentivo, sugestões e discussões durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo pelo seu auxílio e orientação na discussão dos resultados de impedância.

Ao Chico, pela ajuda, sugestões, análises e discussões referentes à microscopia eletrônica de transmissão.

Aos amigos Sérgio, Wilson, Éder, André, Goran, Daniela, Alexandre, Alejandra, Rossano, Gisele, Gustavo, Talita, Fabíola e Márcio pela amizade e companheirismo.

A todos os colegas do LIEC de Araraquara e do LIEC de São Carlos, pelo auxílio, discussões e pelo companheirismo.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos os que participaram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Resumo	vii
Abstract	viii
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	6
2.1. Sinterização e densificação do SnO ₂	8
2.2. Varistores à base de SnO ₂	11
2.2.1. Evolução do sistema SnO ₂ CoO.Nb ₂ O ₅	12
2.2.2. Evolução do sistema SnO ₂ CoO.Ta ₂ O ₅	16
2.2.3. Outros sistemas varistores.....	18
2.2.4. Fatores que influenciam no varistor.....	23
2.3. Barreira potencial.....	24
3. Objetivo.....	27
4. Materiais e Método.....	29
4.1. Preparo do pó.....	32
4.2. Conformação das amostras.....	32
4.3. Sinterização.....	32
4.4. Caracterização física.....	33
4.4.1. Difração de raios-X.....	33
4.4.2. Dilatometria.....	34
4.4.3. Densidade de Arquimedes.....	34
4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	34
4.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão.....	35

4.5. Caracterização elétrica.....	35
4.6. Espectroscopia de impedância.....	37
5. Resultados e Discussão.....	39
5.1. Sistema SnO ₂ .CoO.MnO ₂ .Ta ₂ O ₅	40
5.1.1. - Difração de raios-X.....	41
5.1.2. Medida das densidades.....	42
5.1.3. Dilatometria.....	42
5.1.4. Microestrutura e Microanálise.....	46
5.1.5. Medidas de campo elétrico versus densidade de corrente.....	51
5.1.6. Espectroscopia de impedância.....	56
5.2. Sistemas dopados com terra-rara.....	65
5.2.1. Difração de raios-X.....	66
5.2.2. Análise das densidades.....	66
5.2.3. Dilatometria.....	68
5.2.4. Microestrutura e microanálise.....	71
5.2.5. Medidas de campo elétrico versus densidade de corrente.....	77
5.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão.....	80
6. Conclusões.....	86
7. Referências Bibliográficas.....	89
8. Sugestões para Estudos Posteriores.....	98

Lista de Figuras

Figura 1.1.	Representação de um gráfico de densidade de corrente versus campo elétrico característico de sistemas varistores.	4
Figura 4.1.	Fluxograma do procedimento adotado.	31
Figura 5.1.	Perfis de difração de raios X para os pós dos sistemas cerâmicos	41
Figura 5.2.	Gráfico de retração linear x temperatura dos ensaios dilatométricos com taxa de aquecimento igual a 10°C/min.	43
Figura 5.3.	Gráfico de taxa de retração linear x temperatura dos ensaios dilatométricos com taxa de aquecimento igual a 10°C/min.	44
Figura 5.4.	Micrografia característica do sistema SnO ₂ .1,0%CoO.0,05%Ta ₂ O ₅ .	47
Figura 5.5.	Micrografia característica do sistema SnO ₂ .0,75%CoO.0,25%MnO ₂ .0,05%Ta ₂ O ₅ .	47
Figura 5.6.	Micrografia característica do sistema SnO ₂ .0,5%CoO.0,5%MnO ₂ .0,05%Ta ₂ O ₅ .	48
Figura 5.7.	Micrografia característica do sistema SnO ₂ .0,25%CoO.0,75%MnO ₂ .0,05%Ta ₂ O ₅ .	48
Figura 5.8.	Micrografia característica do sistema SnO ₂ .1,0%MnO ₂ .0,05%Ta ₂ O ₅ .	49
Figura 5.9.	Espectro de raios-X do sistema S2C7MT.	50
Figura 5.10.	Gráfico de campo elétrico versus densidade de corrente.	52
Figura 5.11.	Gráfico de campo elétrico versus densidade de corrente para o sistema S2C7MT sinterizado a 1300°C em tempos diferentes.	55
Figura 5.12.	Diagrama de -Z'' x Z' para o sistema S2C7MT.	57

Figura 5.13.	Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 25°C.	58
Figura 5.14.	Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 50°C.	58
Figura 5.15.	Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 100°C.	59
Figura 5.16.	Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 150°C.	59
Figura 5.17.	Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 200°C.	60
Figura 5.18.	Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 250°C.	60
Figura 5.19.	Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 300°C.	61
Figura 5.20.	Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 350°C.	61
Figura 5.21.	Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 400°C.	62
Figura 5.22.	Modelo do perfil do diagrama $Z' x Z''$ para o sistema S2C7MT.	63
Figura 5.23.	Modelo do circuito representativo para o sistema S2C7MT.	63
Figura 5.24.	Perfis de difração de raios X dos sistemas cerâmicos.	67
Figura 5.25.	Gráfico de retração linear x temperatura.	68
Figura 5.26.	Gráfico de taxa de retração linear x temperatura.	69
Figura 5.27.	Micrografia característica do sistema S2C7MTL.	71
Figura 5.28.	Micrografia característica do sistema S2C7MTN.	72
Figura 5.29.	Micrografia característica do sistema S2C7MTG.	72

- Figura 5.30. Espectroscopia dispersiva de raios X para o sistema S2C7MTL (a) Espectro de raios-X do sistema (b) Mapeamento da superfície do material. 75
- Figura 5.31. Espectroscopia dispersiva de raios X para o sistema S2C7MTN (a) Espectro de raios-X do sistema (b) Mapeamento da superfície do material. 76
- Figura 5.32. Espectro de raios-X do sistema S2C7MTG. 77
- Figura 5.33. Gráfico de campo elétrico versus densidade de corrente. 78
- Figura 5.34. Imagem digitalizada da estrutura do sistema S2C7MT com espectros de EDX com as composições encontradas na matriz (abaixo), no ponto triplo (acima à esquerda) e no micro-precipitado no contorno de grão (acima à direita). 82
- Figura 5.35. Imagem digitalizada da estrutura do sistema S2C7MTL com espectros de EDX com as composições encontradas na matriz (acima), em uma região mais escura (abaixo a direita) e em um micro-precipitado (abaixo a esquerda). 83
- Figura 5.36. Imagem digitalizada da estrutura do sistema S2C7MTN com espectros de EDX com as composições encontradas na matriz (acima e abaixo à direita), no ponto triplo (abaixo à esquerda) e em um micro-precipitado (acima à esquerda). 85

Lista de Tabelas

Tabela 2.1a.	Histórico dos varistores de SnO ₂ encontrado na literatura até 2000.	21
Tabela 2.1b.	Histórico dos varistores de SnO ₂ encontrado na literatura a partir de 2001.	22
Tabela 4.1.	Informações sobre os reagentes utilizados.	30
Tabela 5.1.	Nomenclatura utilizada para os sistemas estudados.	40
Tabela 5.2.	Relação de densidades obtidas para os sistemas sinterizados no forno.	42
Tabela 5.3.	Densidades obtidas pelo método de Arquimedes para os sistemas sinterizados em dilatômetro.	43
Tabela 5.4.	Tamanho médio de grão de cada sistema.	49
Tabela 5.5.	Valores médios do coeficiente de não-linearidade e do campo elétrico de ruptura obtidos.	52
Tabela 5.6.	Nomenclatura utilizada para os sistemas estudados.	66
Tabela 5.7:	Relação de densidades obtidas para os sistemas sinterizados em forno.	67
Tabela 5.8.	Propriedades obtidas durante os ensaios de dilatometria.	70
Tabela 5.9.	Tamanho médio de grão dos sistemas dopados com terras-raras.	73
Tabela 5.10.	Valores do coeficiente de não-linearidade, campo elétrico de ruptura, corrente de fuga e tensão por barreira.	78

RESUMO

O dióxido de estanho é um semicondutor do tipo n que, quando adequadamente dopado com outros óxidos metálicos, exibe um comportamento varistor. Estes possuem alta capacidade de absorção de energia, cuja função é restringir sobretensões transitórias sem serem destruídos podendo ser usados em campos de corrente alternada ou corrente contínua, tanto em grande intervalo de tensões como em grande intervalo de correntes. As propriedades elétricas do varistor dependem dos defeitos que ocorrem nos contornos de grão. O objetivo deste trabalho foi inicialmente estudar a substituição parcial do CoO pelo MnO₂ nos sistemas SnO₂+x%CoO+(1-x)%MnO₂+0,05%Ta₂O₅ (mol), onde x=0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1, sinterizados a 1300 °C por 1 hora. Medidas de tensão-corrente para determinação do coeficiente não-linear foram realizadas. Microscopia Eletrônica de Varredura foi aplicada a avaliar as características microestruturais dos sistemas. Os resultados obtidos para as propriedades varistoras mostraram que o coeficiente de não-linearidade e o campo elétrico de ruptura aumentam com o aumento da concentração de MnO₂, tendo a composição SnO₂+0,25%CoO+0,75%MnO₂+0,05%Ta₂O₅ apresentado o melhor comportamento varistor. Esse sistema foi dopado com La₂O₃, Nd₂O₃ e Gd₂O₃ para analisar o efeito da adição destes óxidos no comportamento varistor. A introdução desses óxidos influenciou as características física e elétrica do sistema, prejudicando seu comportamento varistor e causando reduções na densidade e tamanho de grão do sistema. Uma segregação nos contornos de grão, rica em cobalto e manganês, pode ter sido a responsável pela formação das barreiras que originaram as características varistoras do sistema SnO₂.CoO.MnO₂.Ta₂O₅. A introdução dos óxidos de terras-raras aparentemente destrói parte dessas barreiras e, conseqüentemente, suprime o comportamento varistor.

ABSTRACT

Tin dioxide is an n-type semiconductor that when doped with other metallic oxides, exhibits non-linear electric behavior with high non-linear coefficient values typical of a varistor. The electric properties of the varistor depend on the defects that occurring in the grain boundaries. The objective of this work was to study to partial substitution of CoO for MnO₂ in the systems SnO₂+x%CoO+(1-x)%MnO₂+0.05%Ta₂O₅ (mol), where x=0; 0.25; 0.50; 0.75 and 1. Current-voltage measurements were accomplished for determination of the non-linear coefficient and the breakdown voltage. Microstructure analysis was considered by using scanning electron microscope to evaluate the microstructural characteristics of the systems as well as to determine the voltage per barrier of these systems the results indicate that the nonlinear coefficient and the breakdown electric field increased as the concentration of MnO₂ concentration increased. The composition SnO₂+0.25%CoO+0,75%MnO₂+0.05%Ta₂O₅ presented the optimum behavior varistor and had been doped with the rare earths oxides La₂O₃, Nd₂O₃ and Gd₂O₃. The rare earths oxides introduction influenced the physical and electric characteristics of the system, decreasing its varistor behavior and promoting variations on the density and mean grain size of the system. Segregation rich in cobalt and manganese at the grain boundaries can be responsible for the formation of the electrical barriers that originate the varistor behavior. The introduction of rare earth oxides promoted a destruction of part of these barriers and, consequently, reduced the varistor behavior.

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos são largamente utilizados para várias aplicações, tais como, cerâmicas convencionais, sensores de gases, refratários, materiais estruturais e componentes elétricos e eletrônicos. Dentre esses materiais, encontra-se o dióxido de estanho, que é um semicondutor tipo n e tem sido utilizado como eletrodo inerte, sensor de gases, resistor ou catalisador.

O dióxido de estanho, quando sinterizado utilizando os métodos convencionais, apresenta mínima ou nenhuma densificação, 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, que é uma das aplicações do dióxido de estanho que vem sendo estudada atualmente.

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 Matsuoka (1971).

Varistores, ou resistores variáveis com o campo elétrico, são dispositivos eletro-eletrônicos com forte comportamento não-ôhmico, que possuem o seguinte comportamento:

- Para valores de campo elétrico inferior a um determinado valor, E_r , o varistor comporta-se como um isolante;

- Para valores de campo elétrico acima de E_r , o varistor passa a apresentar uma alta condutividade elétrica.

Onde E_r é chamado campo elétrico de ruptura. A corrente elétrica gerada acima de E_r segue a seguinte lei, apresentada por Matsuoka (1971) e revisada por Clarke (1999), demonstrada pela equação 1.1.

$$J = KE^\alpha \quad (1.1)$$

Onde:

J = densidade de corrente

K = constante do material

E = campo elétrico

α = coeficiente de não linearidade.

O coeficiente de não linearidade é o parâmetro mais utilizado para determinar a qualidade do varistor, pois quanto maior o α , melhor a característica varistora. A Figura 1.1 apresenta o comportamento característico de um varistor, através de uma curva de campo elétrico em função da densidade de corrente, onde podem ser observadas quatro regiões distintas: região linear; região de pré-ruptura; região de ruptura; região de pós-ruptura.

A região de pré-ruptura é caracterizada pela transição da região linear para a região não-linear. Nesta região obtêm-se informações sobre a corrente de fuga do material, o que permite analisar a capacidade de ser aplicado como varistor.

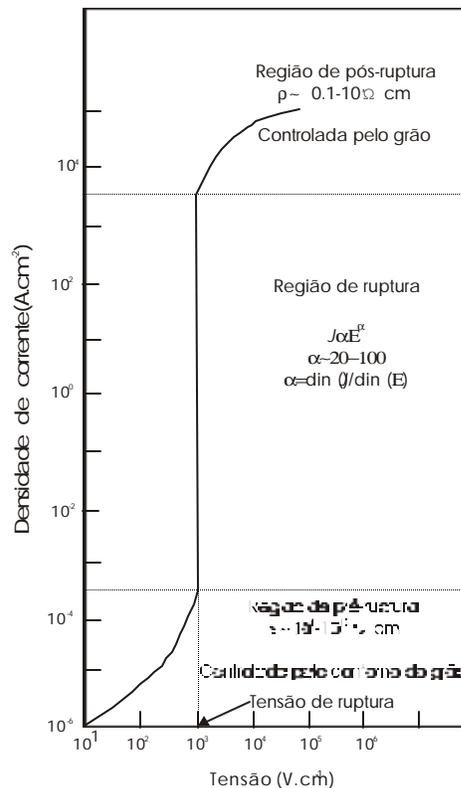


Figura 1.1. Representação de um gráfico de densidade de corrente versus campo elétrico característico de sistemas varistores.

A região de ruptura é a região não-linear. Nesta região o material passa de resistor a condutor, devido ao repentino aumento da densidade de corrente, após o aumento de uma pequena fração do campo elétrico.

A região de pós-ruptura é caracterizada novamente pela dependência linear de J em função de E .

Os resistores ou limitadores de voltagens podem ser usados em campos de corrente alternada ou corrente contínua, e em grande intervalo de voltagens ou em grande intervalo de correntes. A função é restringir sobrevoltagens transitórias sem serem destruídos. As propriedades elétricas do varistor dependem dos defeitos que ocorrem nos contornos de grão.

O desenvolvimento de varistores à base de ZnO por Matsuoka (1971) gerou pesquisas nessa área, criando bases para o entendimento e desenvolvimento dos varistores. Os varistores comerciais de ZnO apresentam alto coeficiente de não linearidade (Clarke 1999). Quando dopado com aditivos como CoO, MnO₂ ou Cr₂O₃ e sinterizado em altas temperaturas, as reações entre o ZnO e os dopantes levam a formação de várias fases no contorno de grão deste. Ou seja, as propriedades obtidas dependerão do tipo de processamento empregado, da atmosfera, da temperatura de sinterização e das taxas de aquecimento e resfriamento. Suas propriedades elétricas dependem das fases formadas.

Outros varistores utilizados são os de SiC e de TiO₂. Os varistores de SiC apresentam baixo coeficiente de não linearidade ($\alpha \approx 5$). O TiO₂ foi dopado com tântalo, bário, nióbio, estrôncio e cálcio e sinterizado a 1400 °C por Yan e Rhodes (1982), apresentou coeficientes de não linearidade entre 3 e 7.

O varistor de SnO₂ foi introduzido por Pianaro et al.(1995) como um possível substituto do varistor comercial de ZnO. Com a adição de CoO, obteve-se uma alta densificação. E com a adição de Nb₂O₅, obteve-se uma melhora na condutividade elétrica do sistema cerâmico. As vantagens desse sistema sobre os sistemas multicomponentes de ZnO foram a microestrutura de fase única apresentada e a alta estabilidade elétrica obtida. Essas características são vantajosas, pois facilitam o controle no processamento do varistor e aumentam sua vida útil.

Outros dopantes apresentaram melhoras nas características do varistor de SnO₂, tais como o MnO₂, Ta₂O₅, Cr₂O₃, Al₂O₃, entre outros. Além disso, variações nas condições de sinterização e no preparo do pó, podem promover variações nas suas características físicas e elétricas. Alguns desses fatores são analisados no capítulo 2, onde é apresentado um histórico das pesquisas realizadas com o varistor de SnO₂.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Jarzebski e Marton (1976 e 1976-a) descreveram o SnO_2 como um semicondutor do tipo n, com estrutura cristalina tetragonal, mantendo simetria semelhante com a estrutura do rutilo. A baixa densificação do SnO_2 pelos métodos convencionais, como a evaporação-condensação, limitam sua aplicação como sensores de gás. Porém, com a adição de certos dopantes consegue-se obter propriedades como alta densificação e condutividade elétrica.

Alguns dopantes têm sido usados em vista de conseguir a densificação do SnO_2 durante a sinterização, para estimular propriedades que não são encontradas normalmente no material puro, através da formação de defeitos, fases secundárias e estabilização de fases cristalinas.

Um desenvolvimento histórico sobre cerâmicas à base de SnO_2 será mostrado a seguir. Inicialmente serão apresentados trabalhos cujo objetivo era o estudo SnO_2 como cerâmica densa e, em seguida, como varistor, visando mostrar a evolução das pesquisas realizadas.

2.1. Sinterização e densificação do SnO₂

Os mecanismos de densificação e sinterização exercem grande influência no comportamento varistor das cerâmicas à base de SnO₂. Vários trabalhos tiveram como objetivo estudar a influência de dopantes na densificação e a sinterização do óxido de estanho. A seguir, será apresentado um pequeno histórico desses estudos realizados.

Goodman e Gregg (1960) estudaram o efeito da sinterização na microestrutura do SnO₂, onde verificaram que não ocorreu densificação sem a presença de dopantes, em atmosfera ambiente e temperatura de 1000^oC a 1200^oC.

Varela et al.(1985) estudaram a sinterização do SnO₂ em atmosfera de argônio seco, oxigênio e argônio com presença de vapor d'água com temperaturas entre 900^oC e 1250^oC, e verificaram que não houve densificação, mas ocorreu o aumento do tamanho do diâmetro médio dos poros e dos grãos.

Zaharescu et al. (1991) afirmaram que a adição de CuO ao SnO₂ promove a formação da fase líquida rica em CuO, sendo que a taxa de densificação pode ser explicada pelo modelo de fluxo viscoso diminuindo o tempo de sinterização.

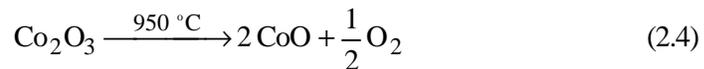
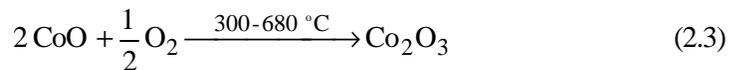
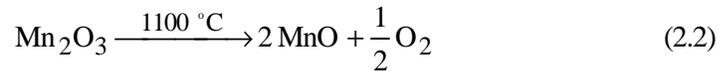
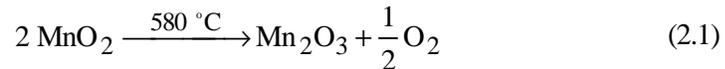
Gouvea et al. (1993) realizaram um estudo sinterizando o óxido de estanho dopado com manganês a 1300 °C por 4 horas, com concentrações de 0,0 a 0,5% de Mn obtido pelo método Pecchini (Pecchini, 1967). Os resultados mostraram uma densificação entre 91 e 95% da densidade teórica do óxido de estanho (6,95 g/cm³) para cerâmicas contendo 0,5 % de Mn.

Bueno et al.(1994) estudaram a dopagem de óxido de cobalto em óxido de zinco. Verificou-se que o Co₃O₄ acelera a densificação da matriz de ZnO, diminuindo a temperatura de início de sinterização e aumentando sua densidade aparente, sem alterar os

mecanismos de sinterização. O estudo da dopagem do óxido de cobalto gerou estudos deste mesmo dopante na matriz do SnO₂ como será apresentado a seguir.

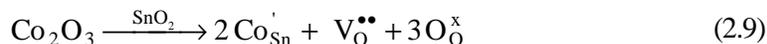
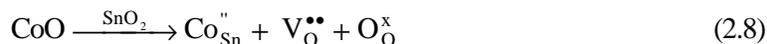
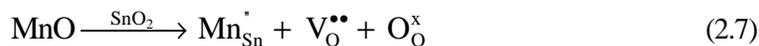
Pianaro et al. (1995) adicionaram 1,0% de CoO ao SnO₂, obtendo uma densificação de 98,4% da densidade teórica do SnO₂. O CoO forma uma solução sólida pela substituição de íons de Sn⁴⁺ por íons Co²⁺ ou Co³⁺.

CoO e MnO₂ foram adicionados, separadamente, ao SnO₂ por Cerri et al. (1996), para estudar os efeitos destes dopantes na sinterização. Os ensaios foram feitos em dilatômetro e os resultados mostraram que a temperatura de máxima taxa de retração linear diminui com o aumento da concentração do aditivo (para ambos dopantes). O estado de oxidação do cobalto e do manganês varia com a temperatura, como mostrado nas equações 2.1 a 2.4:



A densificação de cerâmicas de SnO₂ tem sido verificada devido à substituição de cobalto e de manganês no sítio de estanho, que leva a formação de vacâncias de oxigênio, proporcionando o aumento do coeficiente de difusão dos íons, promovendo desta forma a sinterização, de acordo com as equações a seguir:





A notação empregada foi a Kröger-Vink (1956).

Cerri et al. (1996) encontraram densidade relativa acima de 99%, mostrando que o CoO e MnO₂ são extremamente atuantes na promoção da densificação do SnO₂, mesmo para baixa concentração de dopantes.

Muccillo et al. (1997), por espectroscopia de impedância, realizaram um estudo de um sistema SnO₂ + x%CoO (porcentagem molar), com x variando de 0,5 a 6,0 durante a sinterização. Os resultados mostraram que quanto maior a quantidade de aditivo, mais baixa é a temperatura na qual o SnO₂ apresenta um melhor caminho para troca de cargas e indicando que as vacâncias de oxigênio criadas pela dissolução de íons de cobalto no sítio do SnO₂ estão controlando a taxa de densificação dessas cerâmicas.

Castro e Aldao (1998) mostram que os óxidos de cobalto e de manganês aumentam a taxa de sinterização nas cerâmicas de SnO₂ devido ao aumento do número de vacâncias de oxigênio. A adição de 0,5 % em mol de CoO ao SnO₂ promoveu a densificação deste óxido para aproximadamente 99% de densidade teórica durante a sinterização. Um resultado semelhante foi apresentado por Varela et al. (1999) e Cerri et al. (1996)

Varela et al. (1999) indicaram a formação de uma fase Co₂SnO₄ durante a sinterização, nos contornos de grãos, que foi observada somente com utilização de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução acoplada à análise de EDS.

A atmosfera de sinterização também é um outro fator que exerce influência sobre as cerâmicas densas à base de SnO₂. Perazolli et al. (1999) realizaram um estudo de

sinterização de SnO_2 puro, verificando que este apresentou baixa taxa de retração, dependendo da atmosfera durante a sinterização, em um dilatômetro. A atmosfera de sinterização influenciou na densificação, que foi atribuída ao arranjo das partículas de SnO_2 e na taxa de crescimento dos grãos.

A indicação de uma segregação ou segunda fase para cerâmicas de SnO_2 dopadas com 1,0% mol de manganês, preparadas pelo método dos precursores poliméricos (Pechini, 1967), foi feita por Tebcherani et al. (1999). Este trabalho mostra que a concentração de MnO_2 e a atmosfera de sinterização afetam o crescimento de grão e a densificação do SnO_2 . Altas concentrações de MnO_2 levaram a temperaturas mais baixas de sinterização. Atmosferas de argônio ou CO_2 permitem uma maior taxa de densificação quando comparados com a sinterização em ar sintético.

Porém, Tebcherani (2001) concluiu que utilizando uma taxa de aquecimento constante, a atmosfera de ar sintético apresentou o melhor resultado na densificação de cerâmica de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$, pois não houve ocorrência de poros inter e intragranulares, diferentemente de quando o sistema é sinterizado em atmosferas de gás carbônico ou argônio.

2.2. Varistores à base de SnO_2

Vários estudos com o varistor de SnO_2 foram realizados.

Las et al. (1993) obtiveram cerâmicas altamente densificadas estudando o sistema 0,9 SnO_2 - 0,01 CuO (% mol), tendo Ta_2O_5 , Nb_2O_5 e Sb_2O_5 como segundo dopante. Os resultados mostram que as cerâmicas a base de SnO_2 possuem grãos condutores e que a condutividade das amostras dependem da natureza do segundo dopante. As propriedades

elétricas das cerâmicas dopadas com óxido de nióbio e tântalo, em baixas temperaturas são controladas essencialmente por fenômenos de contorno de grãos, ou seja, por barreiras de potencial e/ou por segregações químicas. As amostras dopadas com óxido de antimônio mostraram um comportamento elétrico diferente devido à presença de uma camada de antimônio que inibe os efeitos do contorno de grão. Essas amostras exibiram condutividade comparável aos valores para monocristais e tiveram uma resistividade bem menor do que as amostras que não continham antimônio. As amostras que continham apenas cobre como impureza apresentaram uma resistividade de $2.10^{12} \Omega.cm$, à temperatura ambiente.

Entre os vários sistemas varistores pesquisados, dois foram precursores de vários estudos: $SnO_2 CoO.Nb_2O_5$, que posteriormente gerou o sistema $SnO_2 CoO.Ta_2O_5$, que foi o precursor do estudo do qual este trabalho está dando continuidade.

Dada a importância destes sistemas para a proposta deste trabalho, será dada uma atenção especial ao histórico dos estudos feitos com eles.

2.2.1. Evolução do sistema $SnO_2 CoO.Nb_2O_5$

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, O sistema $SnO_2.CoO$ apresentou comportamento altamente resistivo. Com a adição de 0,05% mol de Nb_2O_5 ao sistema foi encontrado um coeficiente de não linearidade (α) igual a 8 e uma tensão de ruptura (E_r) de $1800 V.cm^{-1}$, apresentando um comportamento varistor. Uma análise posterior (Pianaro et al., 1998), indicou que o mecanismo de condução elétrica está associado a uma emissão termiônica do tipo Schottky.

Bueno et al.(1995) analisaram o efeito de adição de TiO_2 , (concentração molar variando de 0,05% a 0,5%), nas propriedades elétricas do sistema varistor ternário $(98,95-X)\%\text{SnO}_2+1,0\%\text{CoO}+0,05\%\text{Nb}_2\text{O}_5$. Os sistemas foram 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 frequência entre 1 e 4.10^6 Hz 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 frequência estudado. Porém, não foram registradas variações significativas na energia de ativação para a condução elétrica, calculada para a região de menor frequência 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 frequências apresentou variação significativa.

Um comportamento altamente não linear foi encontrado quando se adicionou Cr_2O_3 ao sistema $\text{SnO}_2.\text{CoO}.\text{Nb}_2\text{O}_5$, apresentando um $\alpha=40$ e $E_r = 4000 \text{ V.cm}^{-1}$, como mostrado por Pianaro et al.(1995). A adição de Cr_2O_3 promove alterações na barreira de potencial e exerce grande influência sobre a microestrutura e as propriedades elétricas deste sistema.

Dando seqüência a este estudo, Pianaro et al. (1999) afirmaram que a microestrutura da cerâmica é fortemente dependente da concentração de Cr_2O_3 e da temperatura de sinterização. Este óxido forma uma solução sólida segregada no contorno de grão, precipitando como CoCr_2O_4 , podendo controlar as taxas de crescimento de grão e sinterização. O excesso desse dopante leva a formação de uma microestrutura porosa

deteriorando o comportamento varistor. Posteriormente, Bueno et al (2000) indicaram que o Cr_2O_3 está presente na região de contorno de grão dificultando a densificação, porém em pequenas concentrações, inferiores a 0,05%, contribuem para a melhora das características elétricas (α e Er).

Oliveira et al. (1996) estudaram a influência da taxa de resfriamento, utilizando 2, 10 e 15°C/min, sobre as propriedades elétricas do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$, estudado por Pianaro et al (1995). O coeficiente de não linearidade (α) apresentou comportamento inversamente proporcional ao aumento da taxa de resfriamento, enquanto o campo elétrico de ruptura (Er), apresentou comportamento diretamente proporcional à variação da taxa de resfriamento.

Bi_2O_3 foi adicionado posteriormente ao sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$, por Pianaro et al. (1997), promovendo uma variação em α entre 8,0 e 10,0 e Er entre 880 e 1178 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Os resultados mostraram que este óxido levou a um aumento do tamanho de grão e uma diminuição na tensão de ruptura, porém os valores de α não tiveram variação significativa em relação ao sistema original.

Antunes et al.(1997) adicionaram La_2O_3 , em quantidades de 0,05% e 0,075% em mol, ao sistema $\text{SnO}_2+1,0\%\text{CoO}+0,05\%\text{Nb}_2\text{O}_5$. As amostras foram sinterizadas a 1300°C por 2 horas. A adição de La_2O_3 inibiu o crescimento de grão e induziu um aumento na porosidade intergranular para concentrações maiores que 0,05%. As amostras dopadas com 0,05% de La_2O_3 apresentaram $\alpha = 16,8$ e $\text{Er} = 3369 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, e as amostras dopadas com 0,075% apresentaram $\alpha = 12,7$ e $\text{Er} = 6536 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$, portanto, houve um aumento do coeficiente de linearidade e tensão de ruptura em relação ao sistema ternário usado como base.

Leite et al. (1999) estudaram a influência da atmosfera durante a sinterização e da taxa de resfriamento nas características elétricas do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ onde encontrou as melhores características varistoras quando a taxa de resfriamento aplicada foi de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\alpha = 24$) e quando a atmosfera utilizada foi de oxigênio ($\alpha = 32$). A atmosfera de nitrogênio reduziu as propriedades elétricas do sistema. ($\alpha = 1,5$).

Li et al. (2001) substituíram o CoO do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ pelo Ni_2O_3 , porém este sistema apresentou uma densificação muito baixa. Deste modo, eles adicionaram várias concentrações de MnCO_3 ao sistema para melhorar a densificação. Os sistemas foram sinterizados a 1450°C por 1h em uma barca de alumina. O sistema $\text{SnO}_2+0,75\%\text{Ni}_2\text{O}_3+0,05\%\text{Nb}_2\text{O}_5+0,10\%\text{MnCO}_3$ apresentou o melhor comportamento varistor ($\alpha=12,9$ e $E_r=6868,9\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) e o sistema com 0,50% mol de MnCO_3 apresentou a densidade mais elevada ($\rho = 6,87\text{ g}/\text{cm}^3$).

Oliveira et al. (2001) realizaram um estudo avaliando diferentes condições de temperatura de sinterização, sinterizando a 1250°C e 1300°C por 2 horas; taxa de resfriamento, utilizando 2,5 e $10^\circ\text{C}/\text{min}$; tratamentos térmicos sob atmosferas de O_2 e N_2 , a 900°C por 30 minutos e concentração do dopante La_2O_3 no sistema $\text{SnO}_2 + 1,0\%\text{CoO} + 0,035\%\text{Nb}_2\text{O}_5 + X\%\text{La}_2\text{O}_3$, no qual $X=0,05;0,10;0,15$ e $0,30$. Pelos resultados obtidos, os autores concluíram que a densidade relativa foi maior para a concentração de 0,05% mol de La_2O_3 e para os sistemas sinterizados a 1300°C . Porém, os valores das características elétricas decresceram, quando comparados aos valores dos sistemas sinterizados a 1250°C utilizando a mesma taxa de resfriamento. A taxa de resfriamento exerce grande influência nas características elétricas dos sistemas, sendo que o maior coeficiente de não-linearidade e a maior tensão de ruptura foram apresentados pelo sistema com 0,30% de La_2O_3 , quando este foi sinterizado a 1250°C , com taxa de resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\alpha=46$ e

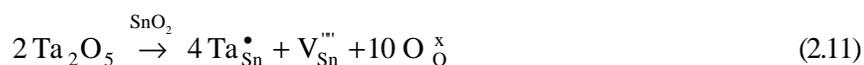
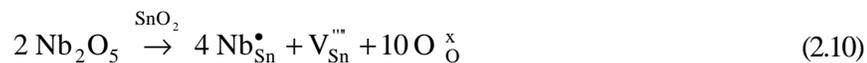
$E_r=12432\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$). Os sistemas resfriados a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ apresentaram os menores valores de características elétricas, enquanto os sistemas resfriados a 5 e $2^\circ\text{C}/\text{min}$ apresentaram resultados bem semelhantes. O tratamento térmico foi realizado nos sistemas sinterizados a 1250°C e taxa de resfriamento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. A atmosfera de nitrogênio promoveu uma grande redução nos valores de α e E_r , enquanto a atmosfera de oxigênio manteve os valores aproximadamente constantes. Alguns valores deste trabalho são mostrados na tabela 2.1.

Após alguns estudos, verificou-se que o Ta_2O_5 pode substituir o Nb_2O_5 como dopante nos sistemas à base de SnO_2 , por promoverem características semelhantes a estas cerâmicas. Um breve histórico com o estudo destes sistemas é mostrado em seguida.

2.2.2. Evolução do sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$

Antunes et al.(1998) estudaram o comportamento elétrico do sistema $98,95\%\text{SnO}_2+1,0\% \text{CoO}+0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ encontrando α igual a 13, para a concentração de Ta_2O_5 de 0,05%, e E_r igual a $2940\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. O aumento no campo elétrico de ruptura do sistema dopado com Ta_2O_5 em relação ao sistema dopado com Nb_2O_5 pode ter sido devido à redução do tamanho de grão e ao aumento da barreira de voltagem por grão.

A introdução de Ta_2O_5 ou Nb_2O_5 ao sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}$ aumenta o tamanho de grão e diminui a sua resistência, tornando possível realizar medidas de campo elétrico de ruptura no sistema. A adição de pequenas quantidades destes elementos leva a um aumento da condutividade eletrônica do SnO_2 , devido à substituição do Sn^{+4} por Ta^{+5} ou Nb^{+5} como apresentados nas reações 2.10 e 2.11.



O sistema $\text{SnO}_2+1,0\%\text{CoO}+0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ foi dopado com 0,05% em mol de Cr_2O_3 por Antunes et al. (1998) melhorando o comportamento varistor deste sistema. Os resultados deste estudo podem ser visto na tabela 2.1.

Verbi, Leite e Longo (1997) analisaram o sistema varistor $\text{SnO}_2+1,0\%\text{CoO}+0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5,0,10\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ que foi sinterizado a 1350°C por 2 horas com taxas de resfriamento de 2, 10 e $15^\circ\text{C}/\text{min}$, onde foi verificado que o sistema apresentou caráter varistor somente quando foram utilizadas taxas de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\alpha=2$ e $E_r=4670\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) e $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\alpha =24$ e $E_r=5530\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$). Porém, para a taxa de resfriamento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$, o sistema perdeu o seu caráter varistor.

O sistema $\text{SnO}_2+1,0\%\text{CoO}+0,025\%\text{Ta}_2\text{O}_5+0,025\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi estudado por Verbi et al. (1998) para analisar a influência das taxas de resfriamento de 2, 10 e $15^\circ\text{C}/\text{min}$ após a sinterização a 1300°C por 2 horas. O sistema apresentou uma densificação de 90,5% da densidade teórica. Foi verificado que para a taxa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ o sistema apresentou $\alpha =11$ e $E_r=3733 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$; para a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, apresentou $\alpha =13$ e $E_r=5909 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$; e para a taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$, apresentou $\alpha =6$ e $E_r = 1875 \text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Santos et al.(1998) verificaram a influência da concentração de Ta_2O_5 , variando este em 0,010; 0,035; 0,050 e 0,065% em mol, nas propriedades varistoras do sistema $\text{SnO}_2.\text{CoO}.\text{Ta}_2\text{O}_5.\text{Cr}_2\text{O}_3$, encontrando, para as respectivas concentrações acima, os seguintes valores de α : 2,77; 10,40; 27,83 e 20,22, e tensão de ruptura (E_r), em $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$, de: 2530; 2500; 3000 e 2375. Esses resultados mostram que a melhor concentração encontrada foi de 0,05% em mol de Ta_2O_5 , como pode ser visto na tabela 2.1.

Souza et al. (1998) estudaram as características elétricas do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$, dopado com 0,05% em mol de Cr_2O_3 e Al_2O_3 , onde encontrou $\alpha = 28$ e $E_r = 2400 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ para o sistema dopado com Cr_2O_3 e $\alpha = 12$ e $E_r = 2016 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ para o sistema dopado com Al_2O_3 , que podem ser comparados com outros resultados na tabela 2.1. O comportamento não linear pode ser explicado pela formação de defeitos microestruturais no SnO_2 e pela incorporação na rede cristalina dos dopantes durante a sinterização.

Antunes et al. (2000) adicionaram 0,075% Ta_2O_5 ao sistema $\text{SnO}_2+1,0\%\text{CoO}$ e comparou os resultados com os do sistema $\text{SnO}_2+1,0\%\text{CoO}+0,05\% \text{Ta}_2\text{O}_5$. Verificaram que com o aumento da concentração de Ta_2O_5 , houve uma diminuição do tamanho de grão de $6,87\mu\text{m}$ para $5,68\mu\text{m}$, uma redução no coeficiente de não linearidade (α) e na tensão de ruptura quando a concentração de Ta_2O_5 foi aumentada de 0,05 para 0,075% (mol). Os resultados podem ser vistos na tabela 2.1, onde se pode notar que os resultados de α e E_r obtidos para o sistema $0,99\%\text{SnO}_2\cdot 0,01\%\text{CoO}\cdot 0,05\% \text{Ta}_2\text{O}_5$ foram idênticos aos obtidos para o sistema $\text{SnO}_2+1,0\%\text{CoO}+0,05\% \text{Ta}_2\text{O}_5$ (Antunes et al., 1998).

2.2.3. Outros sistemas varistores

Antunes (1997) realizou um estudo usando um sistema binário $\text{SnO}_2\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ e outros sistemas ternários e quaternários utilizando Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , CoO , La_2O_3 e Cr_2O_3 como dopantes para o SnO_2 , visando encontrar a melhor composição para ser utilizado como varistor e obtendo bons resultados com a formação de barreiras de potencial do tipo Schottky no contorno do grão. Todos os sistemas foram sinterizados a 1300°C por duas

horas. A composição que apresentou comportamento elétrico mais próximo das cerâmicas varistoras de ZnO foi $\text{SnO}_2+1,0\% \text{CoO}+0,05\% \text{Ta}_2\text{O}_5+0,05\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ (% em mol).

Nascimento et al. (1997) estudaram os sistemas $\text{SnO}_2.\text{CoO}$ e $\text{SnO}_2.\text{MnO}_2$ utilizando diferentes concentrações, 0,5%, 2,0% e 4,0% em mol, para cada um dos dopantes. O sistema $\text{SnO}_2.\text{CoO}$ foi sinterizado a 1300°C por 2 e 4 horas e 1240°C por 4 horas, e o sistema $\text{SnO}_2.\text{MnO}_2$, a 1300°C por 4 horas e 1400°C por 1 hora. A taxa de resfriamento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a sinterização foi feito um tratamento térmico em ambiente atmosférico, com as amostras totalmente envolvidas em alumina a 1500°C por 1, 3 e 5 horas. As amostras de SnO_2 dopadas com 2% em mol de CoO e 4% em mol de MnO_2 , ambas sinterizadas a 1300°C por 4 horas e envolvidas em alumina a 1500°C durante 1 hora, apresentaram aumento da condutividade elétrica.

Pizarro (1997) estudou a influência de dopantes na degradação do varistor à base de SnO_2 . Como o varistor passa por um forte e permanente processo de energização, ele fica sujeito a um desgaste, causando a degradação de suas propriedades. Esse processo é observado na região linear (baixas correntes) pelo aumento da corrente de fuga do material. Essa corrente está relacionada com as características da barreira de potencial, influenciando diretamente no mecanismo de transporte eletrônico. Quanto mais resistiva for a barreira, mais lento será o processo de degradação. A adição de Cr_2O_3 ao sistema $\text{SnO}_2.\text{CoO}.\text{Nb}_2\text{O}_5$, estudado por Pianaro et al. (1995), melhora significativamente as propriedades elétricas e a resistência à degradação. A adição de CuO, ZnO e MnO melhoram a resistência a degradação provavelmente, estabilizando a barreira de potencial enquanto a adição de NiO aumenta a degradação em temperaturas de operação acima de 70°C .

Um estudo sobre a influência do método de preparação, mistura de óxidos e método Pechini, dos agentes densificantes, cobre e manganês e da concentração de antimônio no comportamento linear de sistemas varistores à base de SnO_2 foi realizado por Mazali et al. (1998). O sistema com 1% Mn e 0,5% Sb obtido pelo método Pechini apresentou resistividade maior do que o mesmo sistema obtido por mistura de óxidos. Mazali et al. (1998) alegam que os resultados apresentados podem estar relacionados ao mecanismo de densificação promovido pelo manganês, que envolve a criação e a difusão de vacância de oxigênio, como mencionado por Castro e Aldao (1998). O sistema $\text{Sn} + 1\% \text{Cu} + 1\% + 0,5\% \text{Sb}$ apresentou o mesmo valor de α e Er para ambos os métodos de preparação ($\alpha = 1,4$ e $\text{Er} = 7 \text{ V.cm}^{-1}$).

O sistema varistor $\text{SnO}_2 + x\% \text{ZnO} + 0,05\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ (sendo $x = 0,4; 0,7; 1,0$ e $1,2$), sinterizado a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, com taxa de aquecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$, foi estudado por Yongjun et al. (2000), onde aponta 1,0 ZnO como quantidade ótima de dopante, pois acima desta quantidade a densificação da cerâmica diminuiu 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.

Tabela 2.1a. Histórico dos varistores de SnO₂ encontrado na literatura até 2000.

Estudo	Sistemas	a	Er (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
Verbi, Leite e Longo (1997)	S+1,0%C+0,05% T+0,1% Cr (****)	24	5530
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
Santos et al. (1998)	S+1,0%C+0,01% Ta+0,05% Cr (*)	2,77	2530
Pianaro et al. (1999)	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
	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+1,0%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

Tabela 2.1b. Histórico dos varistores de SnO₂ encontrado na literatura a partir de 2001.

Estudo	Sistemas	a	Er (V.cm ⁻¹)
Li et al. (2001)	S+0,75%Ni+0,05%Nb+0,10%MC (●●)	13	6869
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	3999
Li et al. (2001)	S+1,0%Li+0,10%T(●●●)	10,8	75
Oliveira et al. (2002)	S+1,0%C+0,035%Nb+0,025%Cr+0,025%L(*****)	81	11849
	S+1,0%C+0,035%Nb+0,025%Cr+0,025%P(*****)	62	6866
	S+1,0%C+0,035%Nb+0,025%Cr+0,025%Ce(*****)	56	5975

Onde: S=SnO₂; C=CoO; Ce=CeO₂; Cr=Cr₂O₃; M=MnO₂; MC=MnCO₃; B=Bi₂O₃; Nb=Nb₂O₅; Ni=Ni₂O₃; T=Ta₂O₅; L=La₂O₃; A=Al₂O₃; Z=ZnO, Li=Li₂O; P=Pr₂O₃.

(*) sinterizado a 1300°C por 1 hora.

(**) sinterizado a 1300°C por 2 horas.

(***) sinterizado a 1350°C por 1 hora.

(****) sinterizado a 1350°C por 2 horas.

(*****) sinterizado a 1250°C por 1 hora.

(●) sinterizado a 1250°C por 2 horas

(●●) sinterizado a 1450°C por 1 hora.

(●●●) sinterizado a 1500°C por 1 hora

2.2.4. Fatores que influenciam nas propriedades varistoras

A quantidade de dopante adicionada ao SnO_2 juntamente com a temperatura de sinterização promoveram mudanças no comportamento varistor do sistema $\text{SnO}_2.\text{CoO}.\text{Nb}_2\text{O}_5.\text{Cr}_2\text{O}_3$ estudado anteriormente por Pianaro et al. (1995). Estudos realizados posteriormente por Pianaro et al. (1999) verificaram que valor de α diminui com o aumento da temperatura de sinterização e com o aumento da porcentagem de Cr_2O_3 de 0,05% para 0,10% mol, enquanto o valor de Er aumentou com o aumento da temperatura de sinterização nos sistemas $\text{SnO}_2.\text{CoO}.\text{Nb}_2\text{O}_5.\text{Cr}_2\text{O}_3$, porém diminuiu com o aumento da quantidade de dopante. Bueno et al. (2000) afirmam que adição de Cr_2O_3 aumenta a porosidade do sistema, os valores da barreira de potencial e a densidade de estados aprisionados no contorno de grão.

Pela tabela 2.1 pode ser notado que a adição de certos aditivos, como o óxido de cromo, aumentam os valores de α e Er simultaneamente. Porém, é visto que a quantidade ótima desse aditivo apresentada pelos trabalhos realizados foi de 0,05% em mol. Do mesmo modo, Ta_2O_5 apresentou como melhor porcentagem molar 0,05%, como pode ser visto, por exemplo, pelo estudo de Santos et al. (1998) e Antunes et al. (1998).

Pelos resultados dos estudos apresentados, é possível verificar que para obter um varistor com boa qualidade é necessário aditivar ao SnO_2 :

- Um agente densificante formador de barreira (Ex: CoO , MnO_2 , ZnO)
- Um agente que melhore a condutividade elétrica. (Ex: Nb_2O_5 , Ta_2O_5)
- Um agente que melhore a barreira de potencial (Ex: Cr_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3)

As condições de sinterização também exercem influência sobre as características elétricas. O sistema $\text{SnO}_2.\text{CoO}.\text{Ta}_2\text{O}_5.\text{Cr}_2\text{O}_3$ sinterizado a 1300°C por 1 hora por Santos et

al. (1998) e a 1300°C por 2 horas por Antunes et al. (1998), apresentaram diferentes características elétricas, mostrando que o tempo de sinterização afeta as propriedades elétricas e microestruturais de um sistema com determinada composição.

A atmosfera de sinterização também se apresentou como um fator de importância para as características elétricas e microestruturais das cerâmicas de SnO₂, como mostrados, por exemplo, nos trabalhos de Perazolli et al. (1999), Santos (1999), Tebcherani et al. (1999) e Leite et al. (1999). Nestes estudos verifica-se que uma atmosfera rica em O₂ melhora as características varistoras do sistema cerâmico, enquanto uma atmosfera rica em N₂ promove a degradação destas características.

A taxa de resfriamento influencia as propriedades elétricas dos varistores de SnO₂. Isto pode ser visto com mais detalhes no estudo de Verbi, Leite e Longo (1997), Verbi et al. (1998) e Oliveira et al. (2001).

2.3. Barreira potencial

Alguns modelos têm sido propostos para explicar a barreira de potencial do SnO₂. Um modelo de barreira de potencial proposto por Leite (1990), baseado inicialmente no modelo de Gupta e Carlson (1983), apresenta uma camada intergranular rica em defeitos atômicos com a existência de espécies de oxigênio adsorvidos nos contornos de grãos, que juntamente com as vacâncias do metal, no caso $V_{Zn^{+2}}$, formam as cargas negativas na região de interface do contorno de grãos.

Pianaro et al. (1998) verificaram que a condução elétrica dos varistores é influenciada principalmente pelo campo elétrico e pela temperatura. A emissão termiônica no primeiro caso é dada pelo modelo Schottky e, no segundo, pelo modelo Poole-Frenkel.

Pelo modelo Schottky, a emissão de elétrons ocorre através da barreira de potencial formada nos contornos dos grãos sob ação da temperatura e/ou do campo elétrico.

Pelo modelo de Poole-Frenkel, ocorre a formação de receptores eletrônicos controlado pela difusão através da barreira potencial das cargas, devido a um potencial coulombiano gerado no contorno de grão.

Os modelos Schottky e Poole-Frenkel são representados pelas equações 2.12 e 2.13, respectivamente, retiradas do trabalho de Pariona e Pianaro (2000):

$$J_S = AT^2 \exp[-(\varphi_S - \beta_S \sqrt{E})/kT] \quad (2.12)$$

$$J_F = cE \exp[-(\varphi_F - \beta_F \sqrt{E})/kT] \quad (2.13)$$

onde:

J = densidade de corrente,

A = constante de Richardson

φ = altura de potencial de barreira formado na interface

β = constante

c = constante

As constantes β_F ou β_S estão relacionadas à largura da barreira de potencial formada na interface, segundo a equação a seguir

$$\beta \propto (r\bar{\omega})^{-0,5} \quad (2.14)$$

onde :

r = número de grãos por unidade de comprimento

ϖ = largura da barreira de potencial.

Pelas equações 2.12 e 2.13, Pariona e Pianaro (2000) verificaram que a equação do modelo Schottky é mais influenciada pela temperatura, enquanto a equação do modelo Poole-Frenkel é mais influenciada pela ação de um campo elétrico externo, e que os parâmetros que aparecem na parte pré-exponencial nestas equações exercem menor influência, quando comparados com os parâmetros que aparecem na parte exponencial.

Para o sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, Bueno et al. (1996) propuseram um modelo atômico considerando a presença de espécies adsorvidas e defeitos com cargas negativas (O' , O'' , Cr_{Sn}') estabilizadas por cargas positivas ($\text{Nb}_{\text{Sn}}\bullet$, $\text{V}_{\text{O}}\bullet\bullet$, $\text{V}_{\text{O}}\bullet$) no contorno de grão. A função do Cr_{Sn}' é criar sítios para promoção da adsorção de espécies como o O' e O'' na interface do contorno de grão do SnO_2 , que são os responsáveis pela formação da barreira de potencial elétrico nesta região.

Bueno et al. (1998) propuseram que, para os varistores à base de SnO_2 , não há formação de uma camada intergranular como a dos varistores de ZnO . A formação da barreira de potencial é atribuída a presença de espécies de oxigênio na interface do contorno de grão. Em ambos os tipos de varistores, os defeitos são do tipo Schottky.

3. OBJETIVO

3. OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo, inicialmente, estudar o sistema $\text{SnO}_2 + X\% \text{CoO} + (1-X)\% \text{MnO}_2 + 0,05\% \text{Ta}_2\text{O}_5$, (% mol) onde $X=0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$, realizando a dopagem simultânea dos óxidos de cobalto e manganês, visando analisar um sistema utilizando dois dopantes cuja função seria melhorar a densificação do óxido de estanho. Verificou-se a influência destes dopantes nas características microestruturais e elétricas e, a partir dos resultados, escolheu-se uma composição varistora ótima entre as combinações estudadas. Em seguida, este sistema foi dopado com os óxidos de terras raras La_2O_3 , Nd_2O_3 e Gd_2O_3 , sendo que a introdução dos dois últimos como dopante em sistemas cerâmicos varistores é inédita. Nesta parte, pretendeu-se verificar a influência destes óxidos nas propriedades varistoras do sistema selecionado e se sua utilização para este fim seria viável. Ou seja, a proposta foi verificar variações nas características varistoras, utilizando inicialmente dois agentes densificantes e, em seguida, adicionar um agente que melhore a barreira de potencial, mantendo a concentração do agente condutor constante.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados devem possuir alto teor de pureza, pois pequenas impurezas levam a desvios nas propriedades varistoras. A tabela 4.1 apresenta informações sobre os reagentes utilizados.

Tabela 4.1. Características dos reagentes utilizados.

Reagentes utilizados	Fornecedores	Massa Molecular	Pureza
SnO ₂	Aldrich	150,69	99,9%
CoO	Sigma	74,93	99,9%
MnO ₂	Sigma	86,94	99,9%
Ta ₂ O ₅	Sigma	441,9	99,9%
La ₂ O ₃	Sigma	325,8	99,9%
Nd ₂ O ₃	Sigma	336,5	99,9%
Gd ₂ O ₃	Sigma	362,5	99,9%

O método de preparação dos sistemas varistores utilizado foi o de mistura de óxidos. A figura 4.1 apresenta o procedimento adotado para a obtenção das amostras.

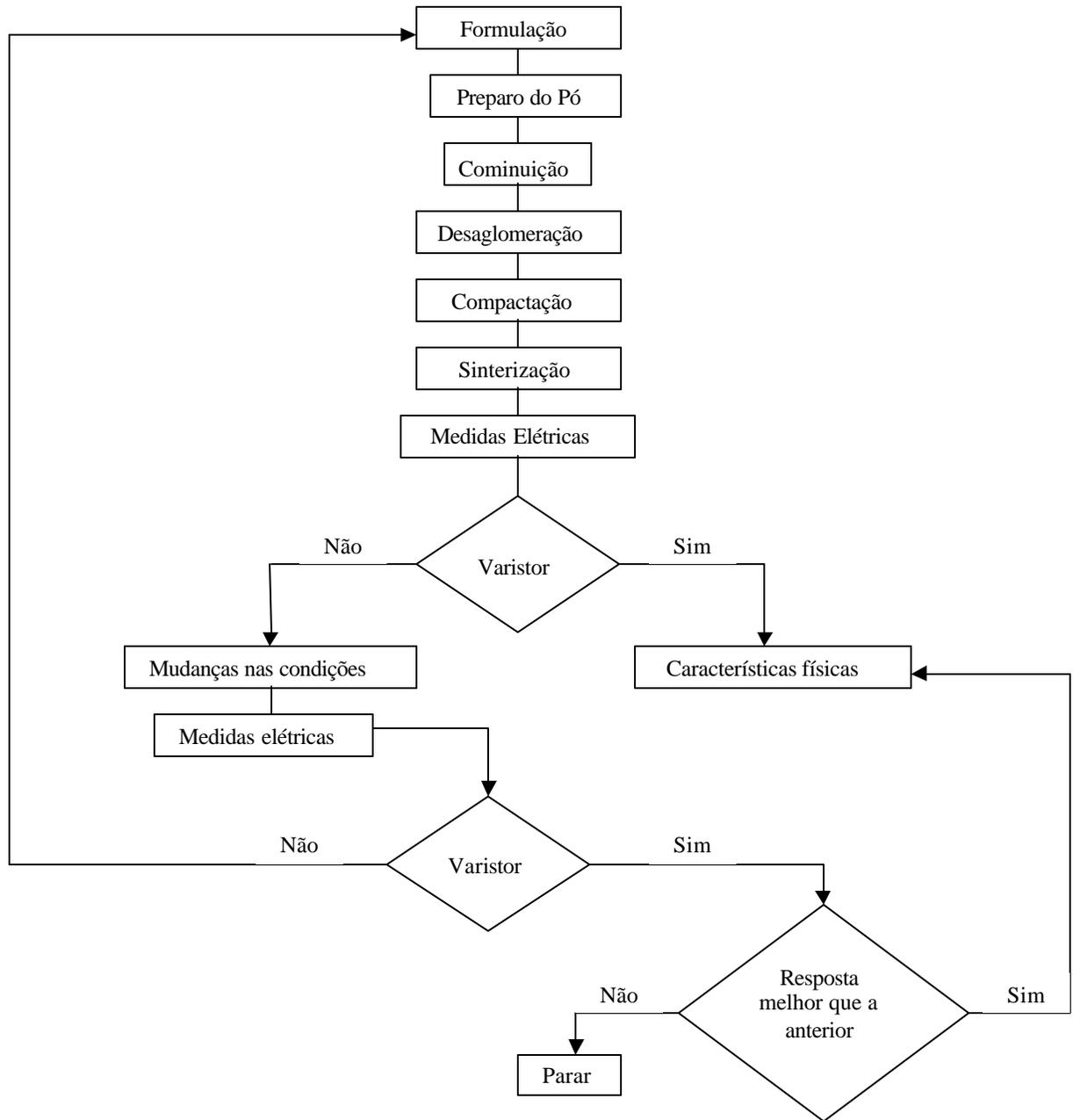


Figura 4.1. Fluxograma do procedimento adotado.

4.1. Preparo do pó

Os pós foram preparados através do método de mistura de óxidos. Depois de formulado o sistema, o pó foi colocado em um frasco, juntamente com esferas de zircônia e imerso em solução de álcool isopropílico P.A.. Foram moídos durante 24 horas para homogeneização dos dopantes em moinho de bolas. Em seguida, o pó foi seco em estufa a 100°C, desagregado em almofariz e granulado em peneira de 200 mesh de malha.

4.2. Conformação das amostras

Foi pesado 0,4g de pó de cada sistema para serem prensados em forma de pastilhas. Foram feitas dez amostras de cada sistema, sendo feita, inicialmente, uma prensagem uniaxial dos pós em moldes de aço com geometria cilíndrica de 12 mm de diâmetro interno. As espessuras dos compactos obtidos foram de aproximadamente 1,0 mm.

Também foram pesados 1,0 g de pó de cada sistema e prensados uniaxialmente em molde de aço com 6 mm de diâmetro interno. No caso, foram feitas duas pastilhas de cada sistema que, posteriormente, foram usadas no dilatômetro.

Todos compactos obtidos foram prensados isostaticamente a 210 MPa durante 1 minuto, com o objetivo de aumentar sua densidade a verde.

4.3. Sinterização

As dez pastilhas prensadas foram sinterizadas em um forno tubular (Lindberg) a 1300°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e resfriamento de 5 °C/min em uma barca fechada com alumina.

Também foram sinterizadas duas pastilhas de cada sistema no dilatômetro com o objetivo de analisar taxa de aquecimento na sinterização.

4.4. Caracterização física

4.4.1. Difração de raios X

Os pós foram caracterizados pela técnica de difração de raios X (Siemens modelo D-5000), com o objetivo de se identificar as fases presentes e verificar a existência de fases secundárias.

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:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

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 a direção do feixe de raios X incidente, através da rotação da amostra a uma velocidade pré-determinada. Depois de obtido o

registro dos planos cristalográficos, uma análise comparativa fornece as fases presentes no material.

4.4.2. Dilatometria

O dilatômetro mede as variações dimensionais de uma amostra em função da temperatura. As análises dilatométricas foram utilizadas para verificar a temperatura de máxima retração linear, a taxa de retração linear e densificação da amostra. O dilatômetro utilizado foi um Modelo 402E NETZSCH. A atmosfera usada foi de ar sintético e a taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

4.4.3. Densidade de Arquimedes

Análises de densidades pelo método de Arquimedes foram feitas com o objetivo de verificar a real densificação das amostras sinterizadas no dilatômetro e no forno tubular em relação à densidade teórica do SnO₂, 6,95 g/cm³. A análise foi realizada em todas as pastilhas.

4.4.4. Microscopia eletrônica de varredura

A análise em microscópio eletrônico de varredura (TOPCOM SM-300) foi feita após as amostras terem sido lixadas, polidas e atacadas termicamente numa temperatura 50°C abaixo da temperatura de sinterização por 15 minutos. Essa análise teve por objetivo, visualizar a microestrutura das amostras e medir o tamanho médio de grão, utilizando o método dos interceptos (Mendelson, 1969). Foram utilizadas, no mínimo, 2 amostras de cada sistema.

4.4.5. Microscopia eletrônica de transmissão

As amostras foram preparadas utilizando-se um cortador sônico da marca SBT modelo Sonicut 380 para se obter um disco de 3 mm de diâmetro. Em seguida, foram polidas em uma máquina polidora da marca SBT até uma espessura de aproximadamente 60 μm . As amostras polidas foram então afinadas por um afinador da marca SBT modelo 515 até uma espessura de aproximadamente 30 μm em suas regiões centrais. Essas amostras tratadas foram, em seguida, colocadas em um afinador iônico da marca BAL-TEC modelo RES 010 através de bombardeamento com feixe de argônio ionizado até a obtenção de um buraco na região central das amostras. Após esses procedimentos de preparação, as amostras foram revestidas por uma fina camada de carbono em um aparelho de deposição por feixe de argônio da marca BAL-TEC para aumentar a condutividade elétrica das amostras.

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio da marca Philips, modelo SEM 200.

As distâncias interplanares foram calculadas utilizando-se a relação:

$$rd = l\lambda$$

onde r é a distância entre dois pontos observados na rede de difração obtida das análises de MET, d é a distância interplanar, l é uma constante relativa à medida e λ é o comprimento de onda utilizado pelo microscópio.

4.5. Caracterização elétrica

Uma fonte de tensão estabilizada (Keithley Modelo 237) e dois multímetros digitais (Fluke 8050 A) foram utilizados para determinação das características IxV, em corrente contínua, em temperatura ambiente.

Foram utilizadas dez amostras de cada sistema que foram lixadas e polidas (lixa nº 600 em presença de acetona) para a obtenção de uma superfície totalmente plana. Em seguida, as amostras foram recobertas com uma solução de secagem rápida de prata (eletrodo) para serem utilizadas para as medidas elétricas.

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

$$E = \frac{V}{d} \quad (4.2)$$

$$J = \frac{I}{A} \quad (4.3)$$

Onde :

d = espessura da amostra

A = área do eletrodo depositado na superfície da amostra.

Os valores dos coeficientes de não-linearidade (α) foram obtidos por regressão linear dos pontos acima de 1 mA.cm^{-2} , em escala logarítmica. O campo elétrico de ruptura (E_r) foi obtido como sendo o campo elétrico referente à densidade de corrente igual a 1 mA.cm^{-2} .

A corrente de fuga foi determinada como o valor da corrente no ponto onde a tensão atingis se 70% da tensão de ruptura apresentada pela amostra.

A voltagem efetiva por barreira foi determinada usando as equações 4.4 a 4.6. A tensão de ruptura é proporcional ao número médio de barreiras elétricas formadas (n), que é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão (d_m), característico de cada sistema, e a tensão exibida por barreira (V_r).

$$E_r = n.V_r \quad (4.4)$$

$$n = \frac{1}{d_m} \quad (4.5)$$

$$E_r = \frac{V_r}{d_m} \quad (4.6)$$

Um fluxograma do procedimento adotado é mostrado na Figura 4.1.

4.6. Espectroscopia de impedância

Espectroscopia de impedância foi adotada no estudo das propriedades elétricas do sistema cerâmico que apresentou melhores características varistoras. Foram utilizadas duas amostras deste sistema.

Através dessa técnica pode-se obter informações sobre a contribuição do grão e do contorno de grão nas características elétricas do sistema analisado.

A impedância pode ser representada na forma de vetores, como mostra a equação abaixo:

$$Z = Z' + jZ''$$

Onde Z' é a parte real da impedância e Z'' é a parte imaginária

Os diagramas de impedância consistem na sua representação no plano complexo. Os diagramas de Nyquist são representados pelo oposto da parte imaginária da impedância em função da parte real para cada frequência. Eles apresentam curvas características de associações de circuitos elétricos submetidos a uma diferença de potencial senoidal. Deste modo, a resposta elétrica em termos de impedância pode ser modelada a partir de um circuito elétrico equivalente ou associação de circuitos.

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas com o auxílio de um analisador de resposta em frequência (HP 4197-A), nas temperaturas de 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400°C. Para realizar as medidas elétricas utilizou-se um porta-amostras adequado feito por Almeida et al. (1995), acoplado a um forno elétrico tipo mufla (EDG modelo EDGCOM 3 P). O intervalo de frequência utilizado foi de 100Hz a 15MHz e o potencial ac foi de 1V. Os resultados foram analisados e tratados pelo programa EQUIVCRT de Boukamp (1986), mas não foi possível obter uma análise coerente devido ao perfil apresentado pelos resultados experimentais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SISTEMA $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{MnO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$

Inicialmente serão apresentados e discutidos apenas os resultados obtidos para o sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{MnO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$. Quando finalizada essa parte, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a dopagem dos óxidos de terras-raras no melhor sistema varistor encontrado nesta parte do estudo.

Os sistemas estudados estão apresentados na tabela 5.1, com a respectiva nomenclatura adotada.

Tabela 5.1. Nomenclatura utilizada para os sistemas estudados.

Sistema	Nomenclatura
$98,95\%\text{SnO}_2+1,0\%\text{CoO}+0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$	SCT
$98,95\%\text{SnO}_2+0,75\%\text{CoO}+0,25\%\text{MnO}_2+0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$	S7C2MT
$98,95\%\text{SnO}_2+0,5\%\text{CoO}+0,5\%\text{MnO}_2+0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$	S5C5MT
$98,95\%\text{SnO}_2+0,25\%\text{CoO}+0,75\%\text{MnO}_2+0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$	S2C7MT
$98,95\%\text{SnO}_2+1,0\%\text{MnO}_2+0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$	SMT

5.1.1. Difração de raios -X

As análises de difração de raios-X indicaram que não houve formação de outras fases além da cassiterita do SnO_2 , como pode ser visto na Figura 5.1. A quantidade de aditivos usada é muito pequena e outra fase pode não ter sido detectada devido ao limite de detecção do difratômetro. Contudo, o efeito destes aditivos como densificante é uma indicação de formação de solução sólida com a matriz do SnO_2 , principalmente na região superficial, como apresentado por Gouvea et al. (1996).

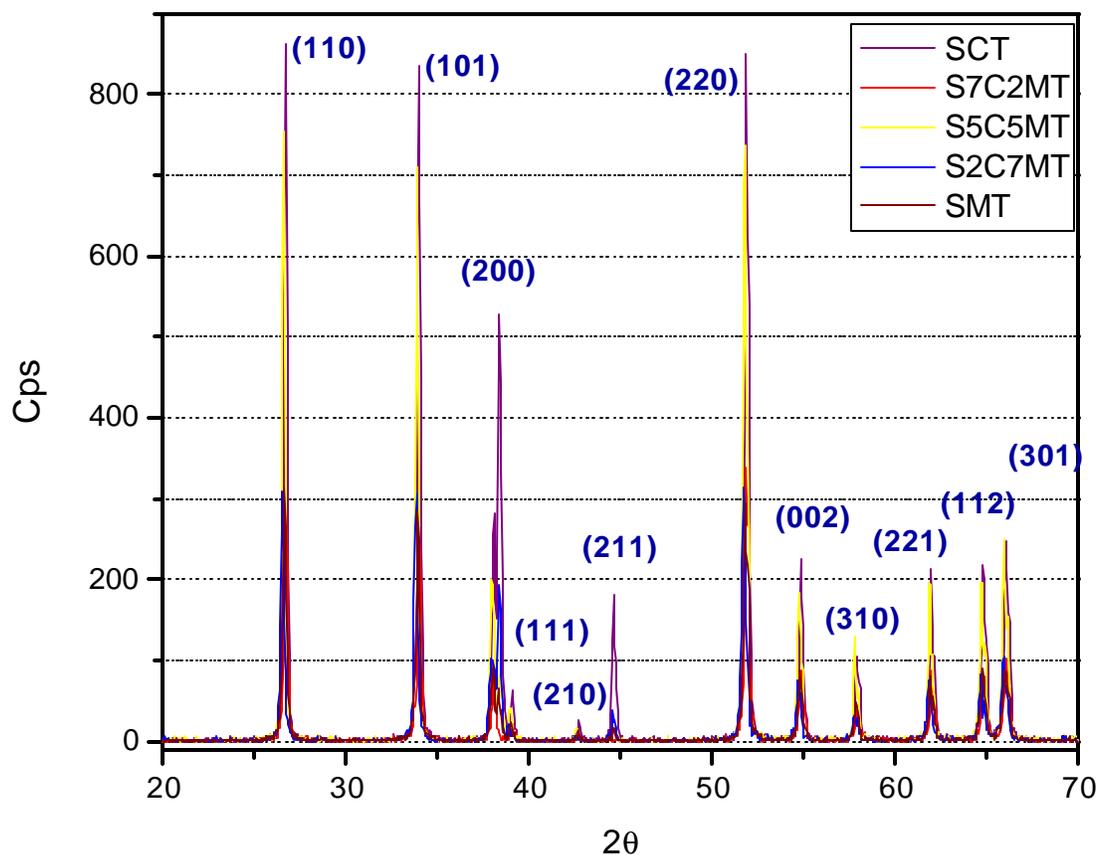


Figura 5.1. Perfis de difração de raios X para os pós dos sistemas cerâmicos.

5.1.2. Medida das densidades

As densidades foram obtidas pelo método de Arquimedes e relacionadas com a densidade teórica do SnO_2 ($\rho_{\text{teórico}} = 6,95 \text{ g/cm}^3$). Os resultados estão na tabela 5.2.

Tabela 5.2. Relação de densidades obtidas para os sistemas sinterizados no forno.

Sistemas	$\rho_{\text{relativa}} (\%)$
SCT	97
S7C2MT	98
S5C5MT	98
S2C7MT	98
SMT	98

Os sistemas apresentaram boa densificação. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos por Cerri et al. (1996), Pianaro et al. (1997), Antunes et al. (1998) e Santos et al. (1998) em sistemas análogos apresentados na Tabela 2.1.

5.1.3. Dilatometria

Foram feitos ensaios dilatométricos com todos os sistemas, em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A figura 5.2 mostra a variação da retração linear com a temperatura e a figura 5.3, a variação da taxa de retração linear com a temperatura.

Utilizando o método de Arquimedes, também foram medidas as densidades das pastilhas sinterizadas nestes ensaios. Os resultados podem ser vistos na tabela 5.3.

Observa-se que os valores são menores aos obtidos para as amostras sinterizadas no forno tubular utilizando uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, que estão na tabela 5.2.

Tabela 5.3. Densidades obtidas pelo método de Arquimedes para os sistemas sinterizados em dilatômetro.

Sistemas	Densidade relativa (%)
SCT	96
S7C2MT	95
S5C5MT	94
S2C7MT	92
SMT	90

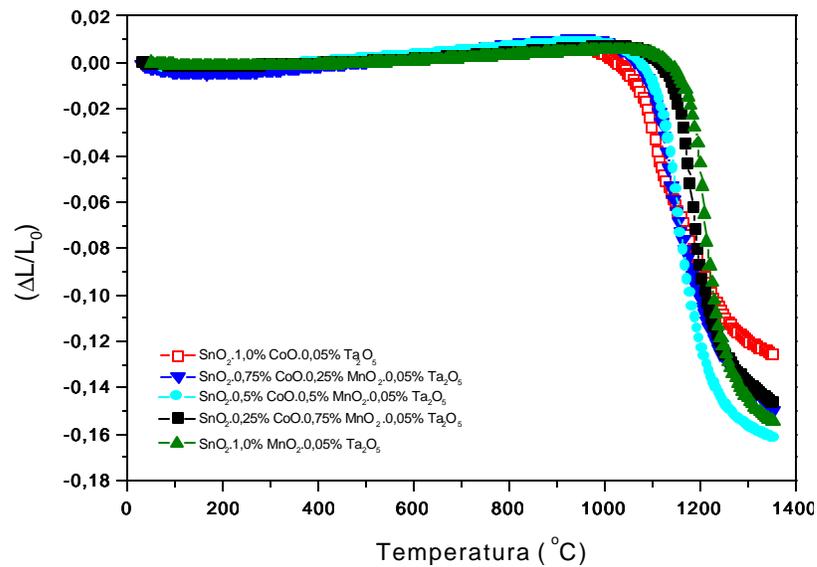


Figura 5.2. Gráfico de retração linear x temperatura dos ensaios dilatométricos com taxa de aquecimento igual a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

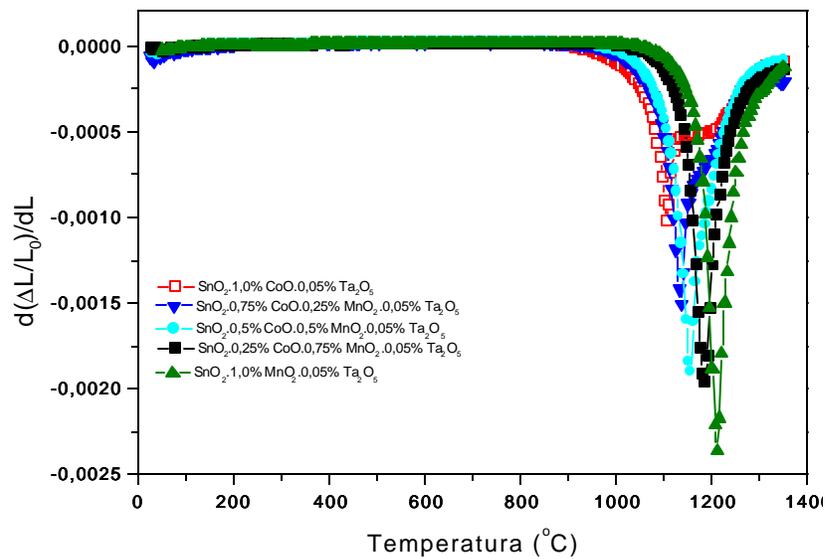


Figura 5.3. Gráfico de taxa de retração linear x temperatura dos ensaios dilatométricos com taxa de aquecimento igual a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

As diferenças nas densidades das amostras sinterizadas no forno tubular, apresentadas na tabela 5.2, e no dilatômetro, apresentadas na tabela 5.3, devem ser atribuídas ao tempo de isoterma, que não foi aplicado nos ensaios dilatométricos e à taxa de resfriamento, que foi controlada nas amostras sinterizadas no forno.

Analisando as figuras 5.2 e 5.3 pode-se notar que a quantidade de manganês adicionada influenciou no processo de sinterização. Por exemplo, a temperatura de início de densificação foi por volta de 955°C para o sistema S5C5MT e por volta de 1060°C , para o sistema S2C7MT. Pelos resultados, é possível afirmar que quando o CoO e o MnO_2 estão em concentrações equivalentes, o mecanismo de densificação do CoO inicia o processo, predominando sobre o do MnO_2 . Porém, quando presente em maior concentração, o mecanismo de densificação do MnO_2 prevalece. Isto está de acordo com as equações 2.1 a 2.4.

Os valores de máxima retração linear obtida a 1300°C é de 13,8% e 15,6%, para os sistemas S2C7MT e S5C5MT, respectivamente. Contudo, a temperatura de máxima taxa de retração linear foi 1200°C para o sistema S2C7MT e 1155°C para o sistema S5C5MT. Estes resultados indicam que a quantidade de CoO e MnO₂ adicionada ao SnO₂ exerce influência nos processos de sinterização. Concentrações maiores de cobalto promovem a densificação do SnO₂ em temperaturas menores, reforçando a observação de que o mecanismo de sinterização do CoO inicia a sinterização, predominando sobre o do MnO₂.

O processo de densificação depende da concentração de vacâncias de oxigênio [V_{O}^{**}]. Assim, o estado de oxidação tanto do cobalto como do manganês são fundamentais para o processo de sinterização. Ou seja, o manganês intensifica a densificação para temperaturas acima de 1100°C, enquanto o cobalto intensifica a partir de 950°C.

Baseando-se na proposta de Lange (1989), que sugere que os mecanismos de densificação controlam a sinterização até a taxa de máxima retração linear e, que acima deste valor, a sinterização é controlada por mecanismos não densificantes, como o crescimento de grão, é possível afirmar que para os sistemas dopados com maior quantidade de MnO₂ e menos de CoO, a transição dos mecanismos densificantes para não-densificantes é mais crítica. De acordo com Cerri et al. (1996), o CoO promove uma redução na máxima taxa de retração, sugerindo que os mecanismos não-densificantes aparentemente dominam em temperaturas menores quando comparados ao MnO₂. Porém, pela figura 5.2, o sistema S5C5MT apresentou a melhor retração linear de todos utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min. Isso poderia indicar que as conclusões de Cerri et al. (1996) e Lange (1989) não estariam de acordo quando a taxa de aquecimento fosse baixa, pois o CoO estaria por mais tempo em uma faixa de temperatura na qual ocorreriam mudanças no seu estado de oxidação, como mostram as equações 2.3 e 2.4. Isto sugere a

possibilidade de que a taxa de aquecimento possa ser mais bem selecionada, conhecendo-se as reações de oxi-redução, para escolha do mecanismo a ser determinante na sinterização.

Comparando os resultados obtidos nos sistemas sinterizados no dilatômetro com os sistemas sinterizados no forno tubular, é possível sugerir que a utilização de uma barca fechada possa ter melhorado a concentração de oxigênio na atmosfera interna desta, intensificando a reação 2.3 e inibindo as demais. A liberação de oxigênio pela redução do manganês, tornando a atmosfera no interior da barca rica em oxigênio, pode ter facilitado a oxidação do cobalto. Em seguida, uma redução do cobalto seguida de uma nova redução do manganês, mostradas nas equações 2.2 e 2.4, liberou mais oxigênio na atmosfera, tendo facilitado a captura deste nas reações inversas durante o resfriamento.

Isto leva a uma suposição que quando adicionados juntos ao SnO_2 , o CoO e o MnO_2 se interagem na sinterização. Nesse caso, a predominância de mecanismos densificantes e não-densificantes poderá depender, principalmente, da concentração de oxigênio gerada durante as reações de oxi-redução destes dopantes. Além de depender das taxas de aquecimento e, possivelmente, de resfriamento e do tempo de sinterização. Sinterizações mais longas podem gerar tamanhos de grãos maiores.

5.1.4. Microestrutura e Microanálise

Os cinco sistemas foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de obter imagens da microestrutura e calcular o tamanho médio de grão.

As micrografias obtidas são mostradas nas figuras 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8.

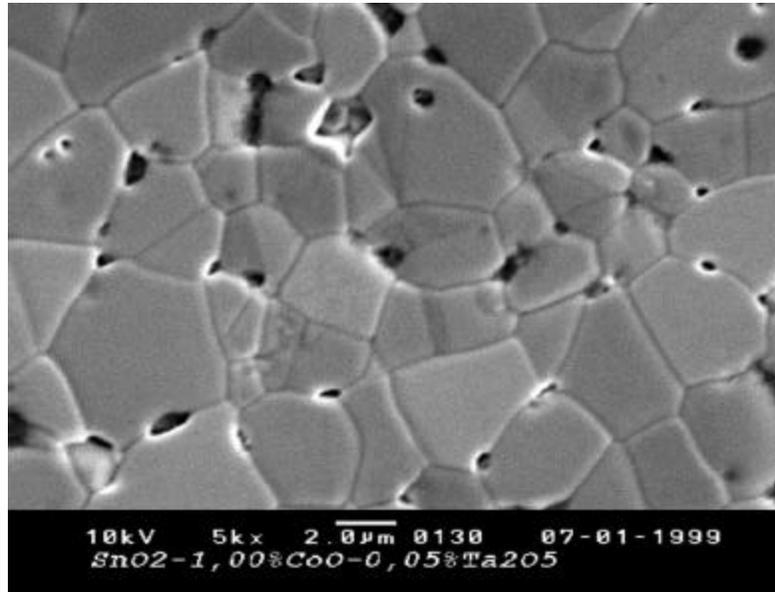


Figura 5.4. Micrografia característica do sistema SnO₂.1,0%CoO.0,05%Ta₂O₅.

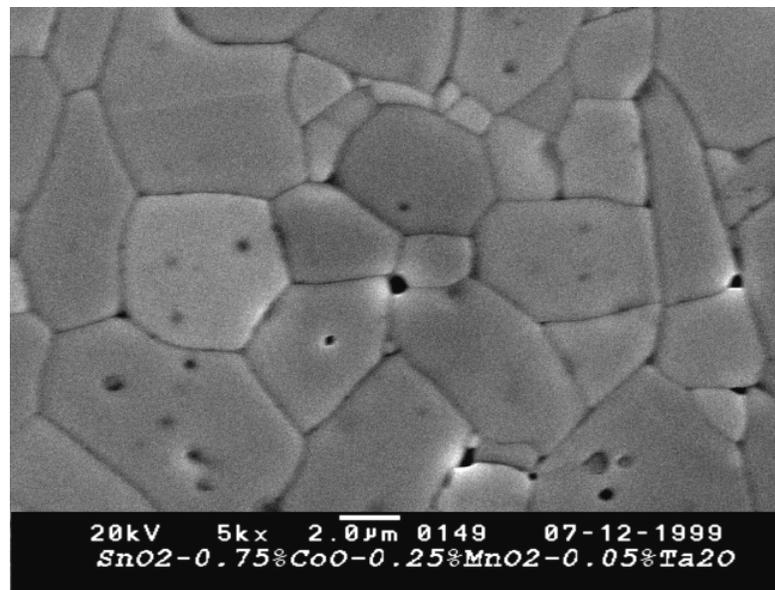


Figura 5.5. Micrografia característica do sistema SnO₂.0,75%CoO.0,25%MnO₂.
0,05%Ta₂O₅.

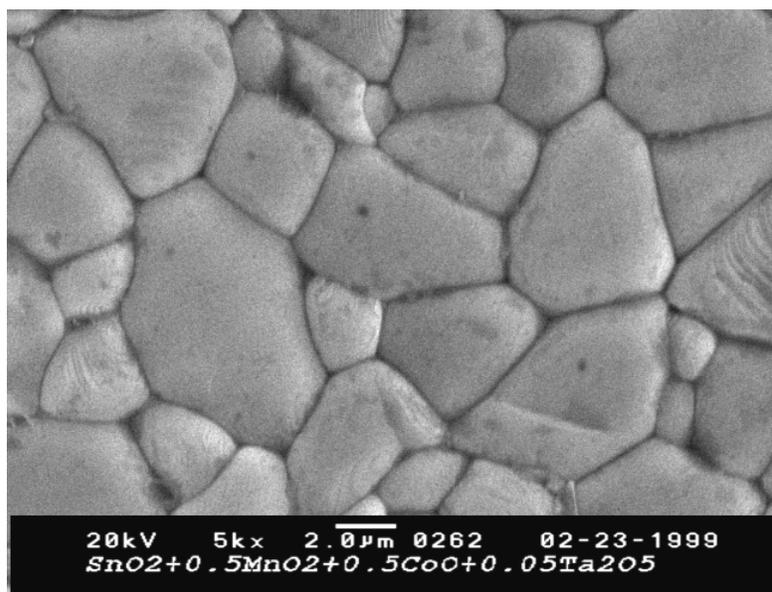


Figura 5.6. Micrografia característica do sistema SnO₂.0,5%CoO.0,5%MnO₂.0,05%Ta₂O₅.

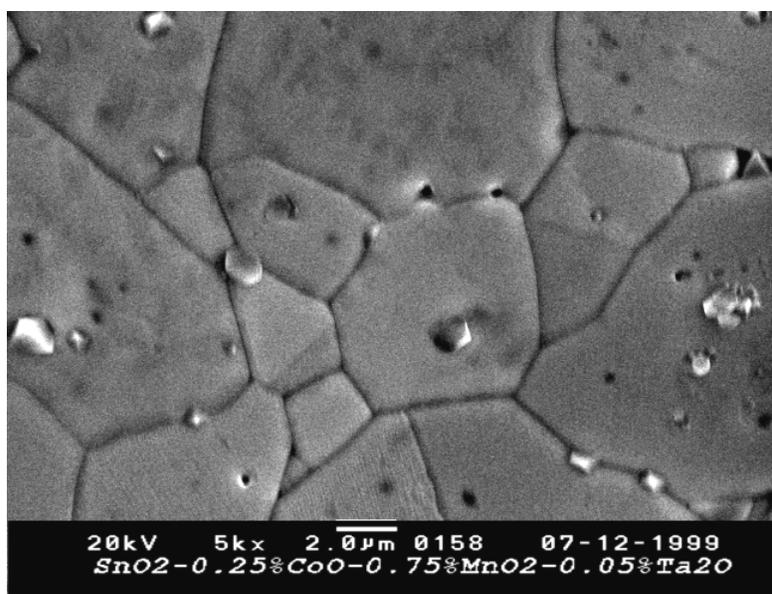


Figura 5.7. Micrografia característica do sistema SnO₂.0,25%CoO.0,75%MnO₂.0,05%Ta₂O₅.

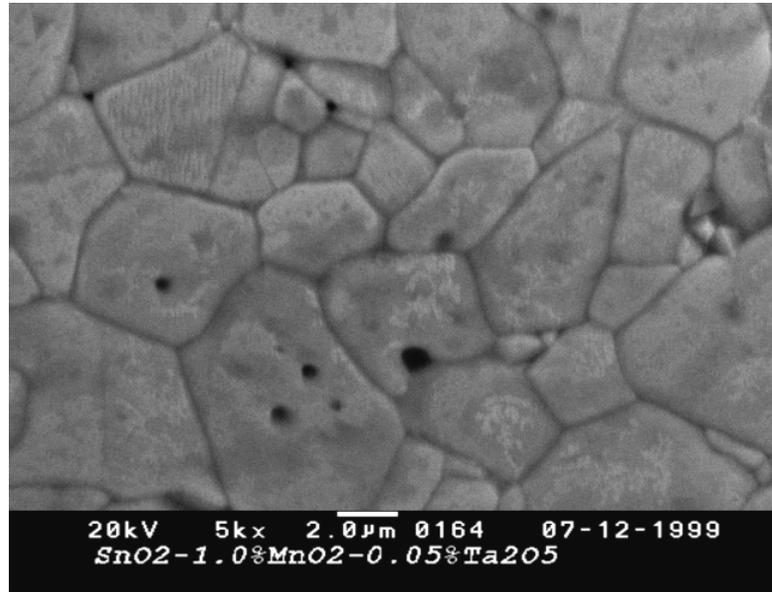


Figura 5.8. Micrografia característica do sistema $\text{SnO}_2.1,0\%\text{MnO}_2.0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$.

A tabela 5.4 apresenta o tamanho médio de grão obtido pelo método dos interceptos para cada sistema analisado.

Tabela 5.4. Tamanho médio de grão de cada sistema.

Composição do sistema	Tamanho médio de grão (m)
SCT	$5,71 \pm 0,88$
S7C2MT	$4,21 \pm 0,61$
S5C5MT	$4,29 \pm 1,37$
S2C7MT	$5,39 \pm 0,77$
SMT	$3,70 \pm 0,69$

Pelas micrografias, não se observa a presença de fase secundária, estando de acordo com os dados obtidos por difração de raios X apresentada na figura 5.1. Os sistemas apresentaram uma distribuição heterogênea de tamanhos de grãos. A figura 5.7 apresenta segregação de manganês e cobalto, próximos aos contornos de grãos, que foi verificada através das análises de EDX, e que possivelmente foi originada pelo ataque térmico feito na amostra. O espectro de raios X é apresentado na figura 5.9.

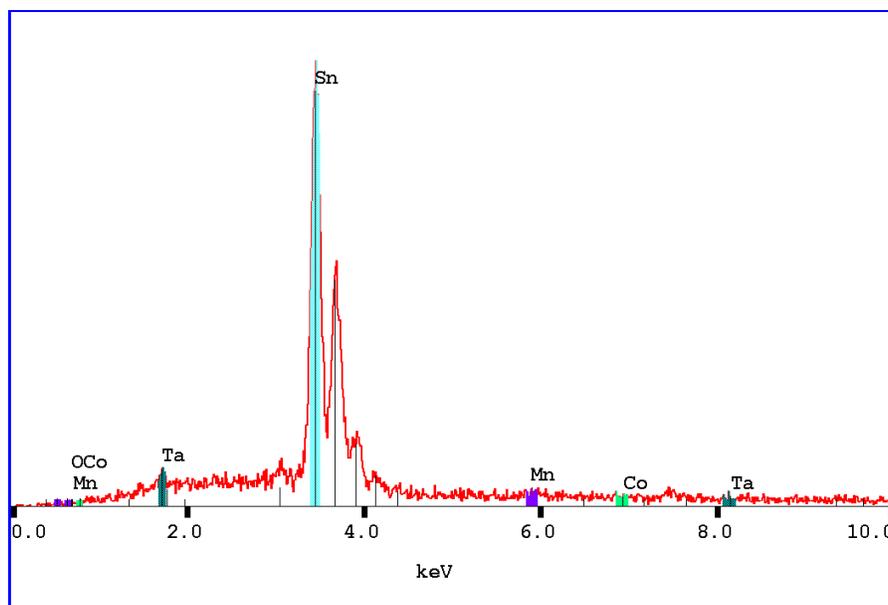


Figura 5.9. Espectro de raios -X do sistema S2C7MT.

Fazendo um mapeamento pontual, verificou-se que a distribuição dos dopantes CoO e MnO₂ não foi totalmente homogênea, tendo variações nas concentrações dos dopantes em alguns pontos da amostra. Diferenças nas concentrações dos dopantes foram verificadas em regiões com 0,25 μm entre elas. A concentração é maior próximo aos contornos dos grãos, havendo algumas áreas com segregações, que possivelmente foram originadas como resultado do ataque térmico realizado.

Pelo estudo de Gouvea et al. (1996), cátions de manganês estão localizados em uma fina camada segregada ao redor das partículas de SnO₂. Em outro trabalho, Gouvea et al. (1998) sugere que à medida que se aumenta a quantidade de manganês, ocorre um decréscimo no tamanho médio de partículas de SnO₂ sintetizados. Neste trabalho, foram encontradas diferenças no tamanho médio de grão à medida que se adicionou MnO₂. Possivelmente, a combinação de CoO com MnO₂ promoveu uma maior ocorrência dos mecanismos densificantes sugeridos por Lange (1989) e uma menor ocorrência de mecanismos não-densificantes como o crescimento de grão em alguns sistemas.

5.1.5. Medidas de campo elétrico versus densidade de corrente

Foram realizadas medidas de tensão-corrente para determinação do coeficiente de não-linearidade (α) e campo elétrico de ruptura (E_r). Todos apresentaram comportamento varistor como pode ser visto na figura 5.10, exceto o sistema SMT, que se mostrou resistivo, não sendo possível verificar o comportamento deste sistema com o equipamento utilizado nas medidas, como descrito no item 4.5. Na tabela 5.5 são mostrados os valores de α , E_r e V_r médios obtidos.

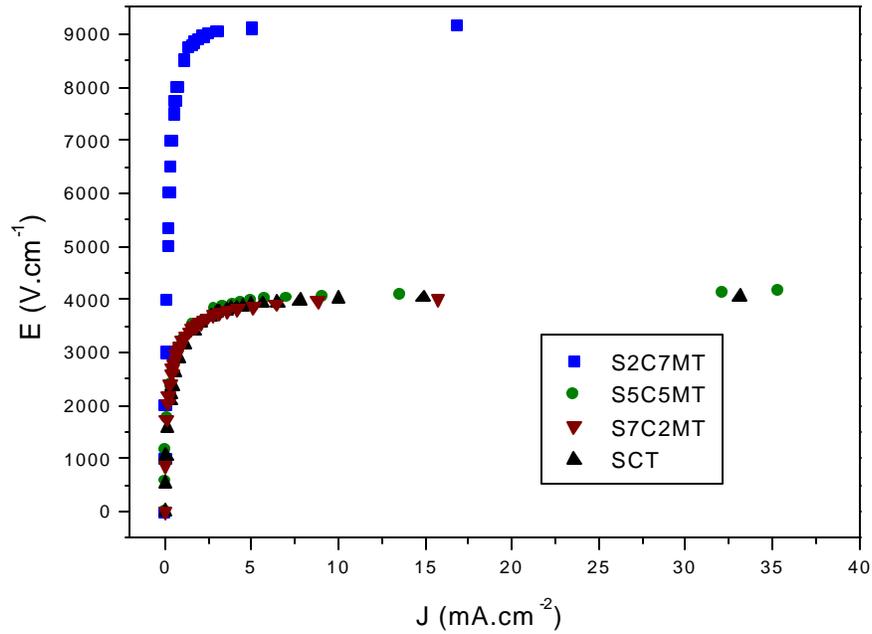
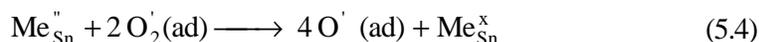
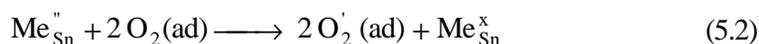
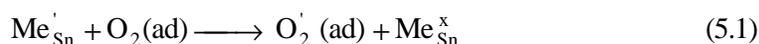


Figura 5.10. Gráfico de campo elétrico versus densidade de corrente.

Tabela 5.5. Valores médios do coeficiente de não-linearidade e do campo elétrico de ruptura obtidos.

Sistema	α	E_r ($V.cm^{-1}$)	Corrente de fuga (mA)	V_r (V/barreira)
SCT	10	3160	0,10	1,8
S7C2MT	12	3300	0,12	4,0
S5C5MT	20	3800	0,30	1,6
S2C7MT	54	8500	0,14	4,5
SMT	-----	-----	-----	-----

Considerando a microestrutura do varistor de SnO₂, uma barreira elétrica do tipo Schottky pode ser atribuída como a mais provável de ocorrer no contorno de grão do SnO₂, como apresentado no modelo da Figura 1.2. Doadores carregados positivamente estão em ambos os lados do contorno de grão e são compensados por receptores negativamente carregados na interface do grão. O oxigênio pode ser o responsável pela formação da barreira Schottky, como sugerido por Bueno et al (1996), Rantala, Lantto e Rantala (1998) e Leite et al (1999). Baseando-se nas considerações desses autores, nas quais o oxigênio pode ser adsorvido na interface e reagir com os defeitos negativos, as seguintes equações abaixo foram propostas:



onde Me = Mn ou Co.

Neste caso, o cobalto absorve oxigênio durante o aquecimento enquanto o manganês facilita a oxidação do cobalto suprindo-o de oxigênio. Acima de 950°C, Co inibe a redução do Mn, que ocorre aproximadamente a 1100°C, devido à liberação de oxigênio, como apresentado nas equações 2.1 a 2.4.

Mn(TaO₃)₂ e Co(TaO₃)₂ provavelmente são formados durante o resfriamento, inibindo a oxidação de Mn⁺² para Mn⁺³ a 1100°C e de Co⁺² para Co⁺³ a 950°C, desde que menos oxigênio esteja disponível para esta reação. Então, de acordo com as equações 5.1 a 5.4, o oxigênio, adsorvido na interface do contorno de grão, pode permutar cargas com o defeito negativo. Similarmente, a transferência de uma carga negativa para o oxigênio

adsorvido na interface dos contornos de grãos do SnO_2 será mais favorável que a redução do manganês a 580°C .

Como consequência, barreiras mais intensas e mais estreitas deveriam ser observadas com a adição de manganês, direcionando a um aumento do coeficiente de não-linearidade e do campo elétrico de ruptura.

Um modelo atômico semelhante ao proposto por Bueno et al. (1998) pode ser considerado para o sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{MnO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$. A possível presença de espécies adsorvidas e defeitos com cargas negativas (O' , O'' , Me_{Sn}') estabilizadas por cargas positivas ($\text{Ta}_{\text{Sn}}\bullet$, $\text{V}_{\text{O}}\bullet\bullet$, $\text{V}_{\text{O}}\bullet$) na camada de depleção da região do contorno de grão. A função do Co_{Sn}' e Mn_{Sn}' é criar sítios para promoção da adsorção de espécies como o O' e O'' na interface do contorno de grão do SnO_2 , que são os responsáveis pela formação da barreira de potencial elétrico nesta região.

Pela tabela 5.5 pode ser visto que à medida que se aumenta a quantidade de MnO_2 no sistema, o coeficiente de não-linearidade e o campo elétrico de ruptura aumentam. Isto ocorre devido à microestrutura desenvolvida. O óxido de manganês segrega no contorno de grão aumentando a resistividade do sistema e decrescendo a mobilidade do contorno de grão para o seu crescimento. Como comentado anteriormente, Gouvea et al. (1996) mostraram que os cátions de manganês estão localizados em uma fina camada segregada ao redor das partículas de SnO_2 . Pelo estudo de Gouvea et al. (1998), à medida que se aumenta a quantidade de manganês, ocorre um decréscimo no tamanho médio de grão e um aumento no campo elétrico de ruptura. O aumento no campo elétrico de ruptura foi verificado neste estudo, porém houve pouca diferença no tamanho médio de grão à medida que se adicionou MnO_2 , exceto pelo sistema SMT, com 1,0% de MnO_2 , cujo tamanho de grão foi de $3,7 \mu\text{m}$. Possivelmente, a combinação de CoO com MnO_2 promoveu uma maior

ocorrência dos mecanismos densificantes sugerido por Lange (1989) e uma menor ocorrência de mecanismos não densificantes como o crescimento de grão em alguns sistemas.

Como o sistema S2C7MT apresentou o melhor comportamento varistor, foram sinterizadas novas pastilhas a 1300°C por 4 h visando diminuir o valor do campo elétrico de ruptura e verificar se o α não sofreria alterações. O coeficiente de não linearidade médio foi de 7,5 e o campo elétrico de ruptura médio foi de 2100V.cm⁻¹. Comparando com a sinterização feita anteriormente, 1300°C por 1h, esses dois parâmetros tiveram seus valores reduzidos após a sinterização por 4h. A figura 5.11 apresenta o comportamento elétrico do sistema das duas sinterizações.

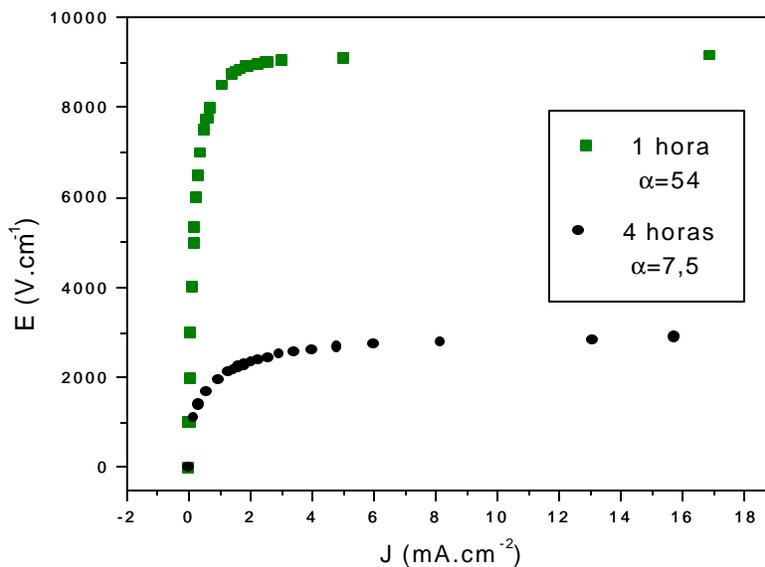


Figura 5.11. Gráfico de campo elétrico versus densidade de corrente para o sistema S2C7MT sinterizado a 1300°C em tempos diferentes.

Essa diferença nas características elétricas provavelmente se deve ao tempo de ocorrência das reações 2.1 a 2.9, 2.11 e 5.1 a 5.4. Como a atmosfera de sinterização permaneceu isolada do ambiente externo por estar ocorrendo em uma barca selada com alumina, a quantidade de oxigênio que permanecia na atmosfera era limitada, facilitando a ocorrência de algumas reações e inibindo outras durante o tempo de isoterma e, em seguida, durante o resfriamento, que é uma etapa importante na formação dos defeitos originários das características varistoras (Oliveira et al. 1996).

Uma outra possibilidade, seria a perda de manganês para a atmosfera, visto que este elemento se difundiria para o ar, podendo ter reagido com a alumina da barca selada. Porém, são necessários mais estudos para verificar essa possibilidade.

5.1.6. Espectroscopia de impedância

Como o sistema S2C7MT apresentou o melhor comportamento de varistor nas medidas de tensão-corrente, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância complexa neste sistema a 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400°C.

A figura 5.12 mostra a variação do comportamento elétrico da amostra conforme a variação da temperatura. As figuras 5.13 a 5.21 apresentam o diagrama de Nyquist para diferentes temperaturas, ressaltando a mudança no comportamento à medida que se aumenta a temperatura. Pode ser visto que, aparentemente, para cada temperatura o sistema apresenta mais de um semicírculo.

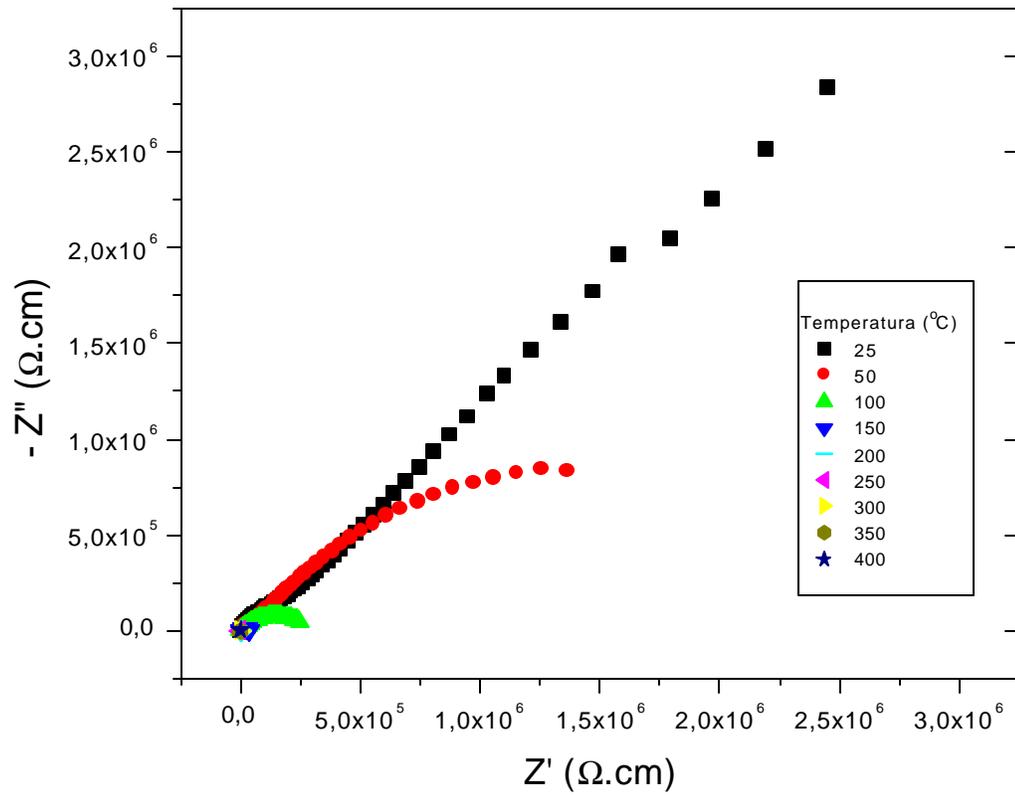


Figura 5.12. Diagrama de $-Z''$ x Z' para o sistema S2C7MT.

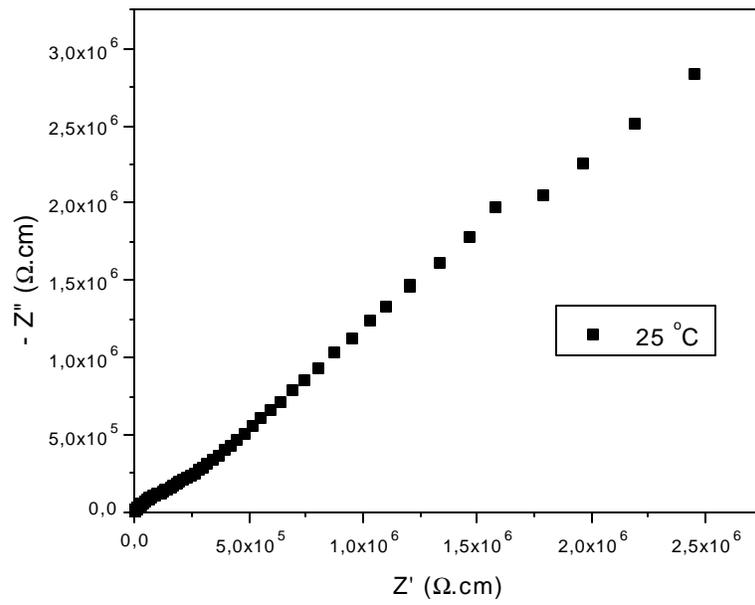


Figura 5.13. Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 25°C.

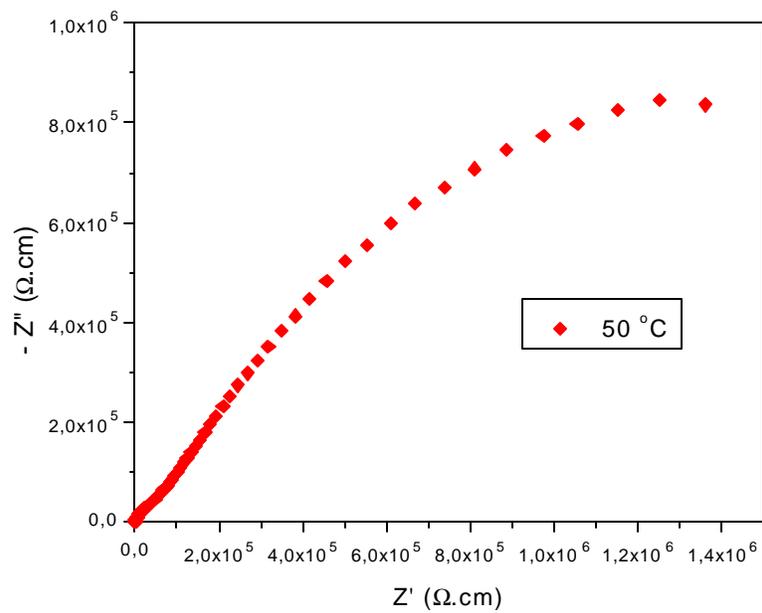


Figura 5.14. Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 50°C.

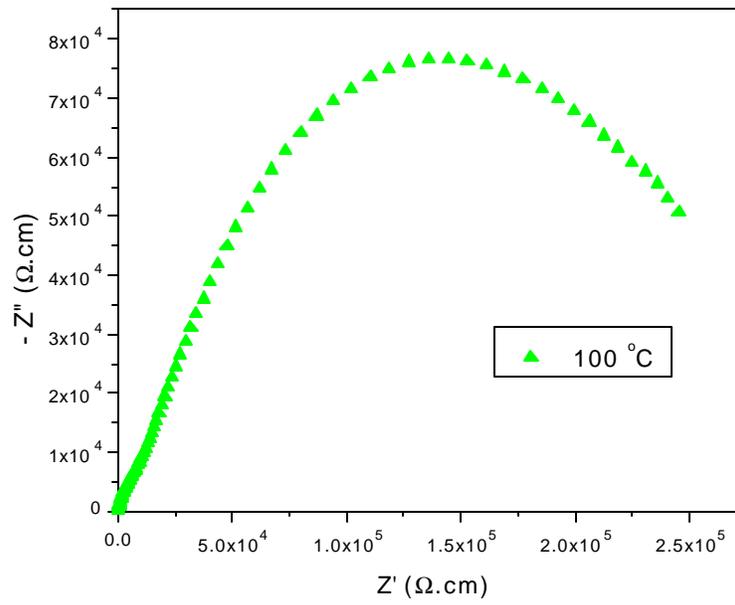


Figura 5.15. Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 100°C.

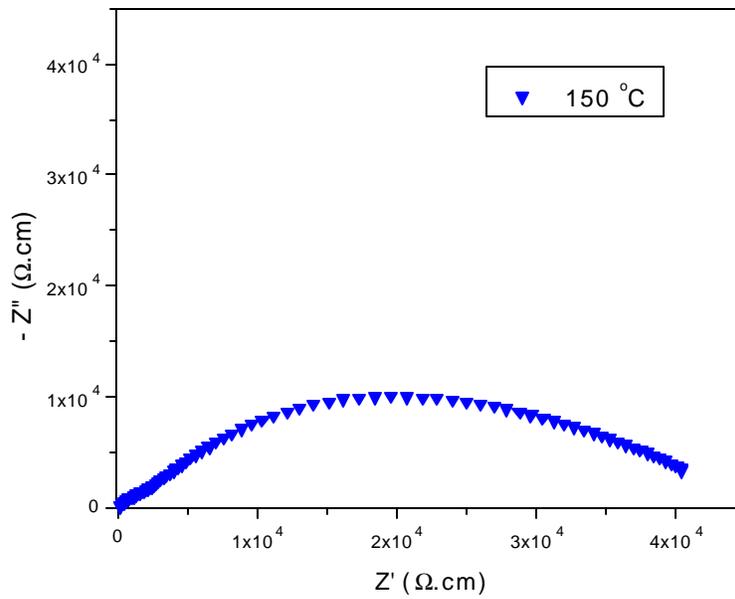


Figura 5.16. Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 150°C.

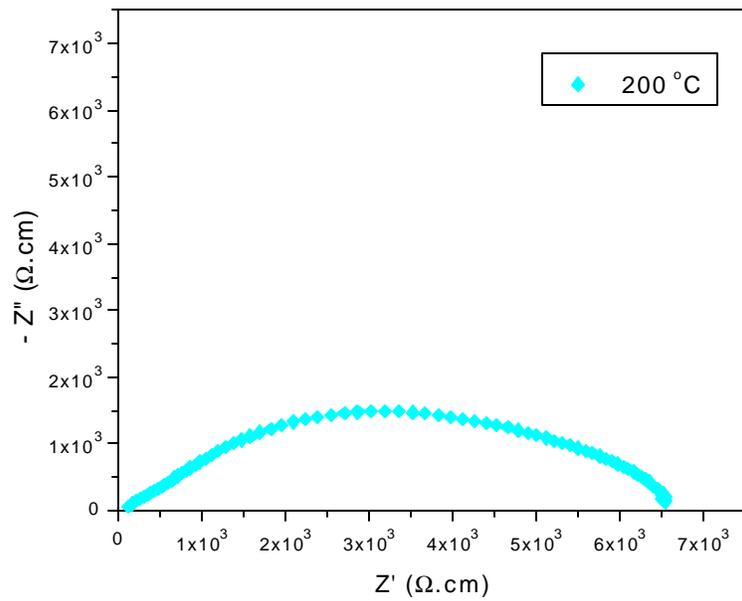


Figura 5.17. Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 200°C.

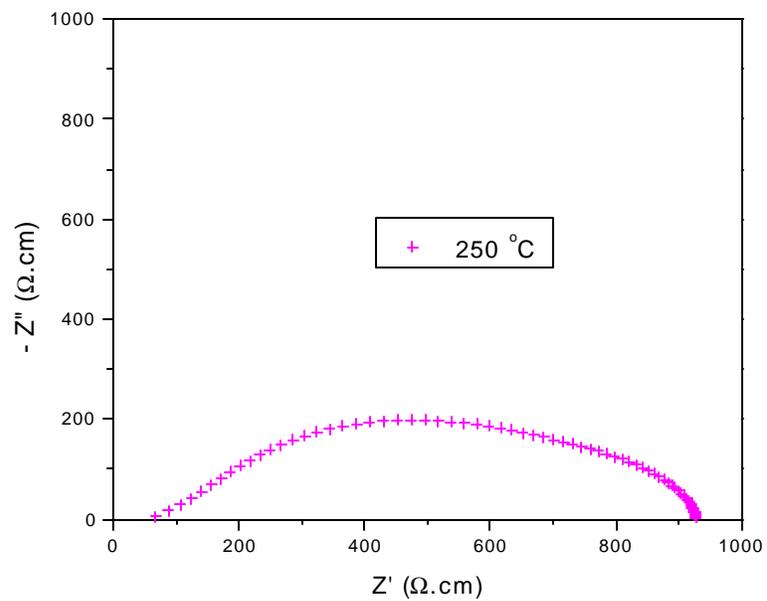


Figura 5.18. Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 250°C.

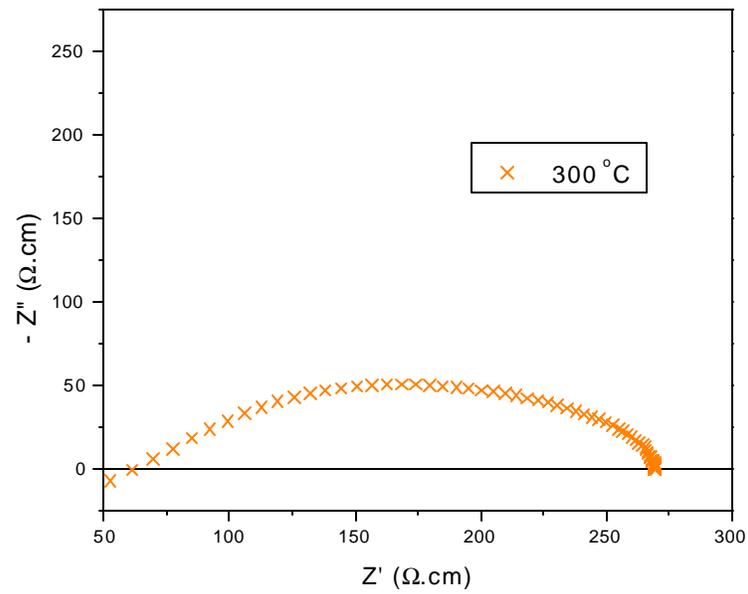


Figura 5.19. Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 300°C.

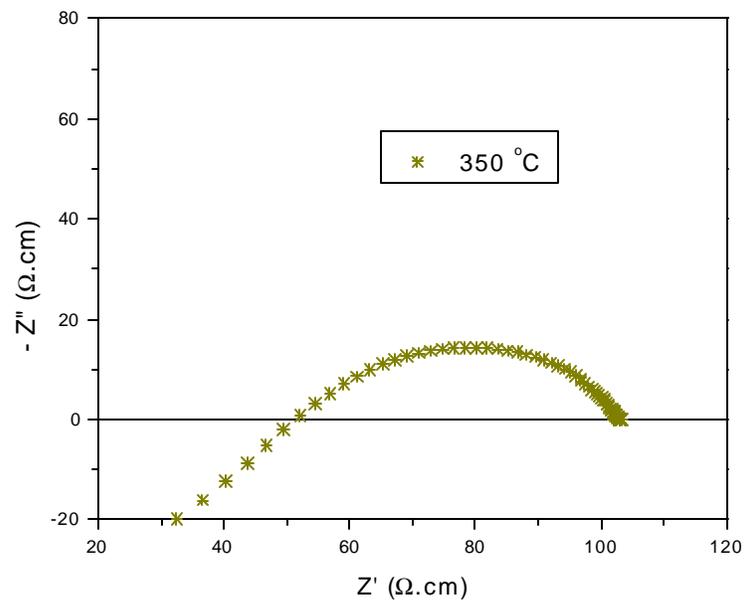


Figura 5.20. Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 350°C.

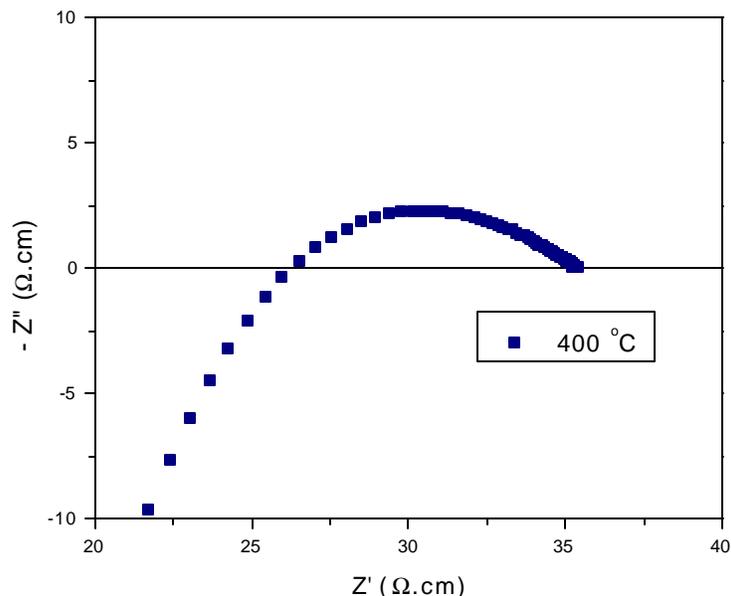


Figura 5.21. Diagrama de Z'' x Z' para o sistema S2C7MT a 400°C.

Diferente da proposta de Bueno et al. (1996), onde o sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ apresentaram duas constantes de tempo, o sistema S2C7MT aparentemente apresenta três constantes de tempo em temperaturas até 300 °C. Um esquema dessa suposição é apresentado na figura 5.22. A resistividade da amostra decresce acentuadamente a partir de 300°C, temperatura acima da qual pode-se notar a acentuada presença de indutância que ocorre devido equipamento ao utilizado, ao eletrodo utilizado e ao porta-amostras.

Foi proposto por Bueno et al. (1998) que as respostas elétricas dos sistemas cerâmicos à base de SnO_2 podem ser representadas por um circuito equivalente composto por dois circuitos RC em série, com as respectivas resistências (R) em paralelo com cada capacitor (C). No caso do sistema S2C7MT, a representação poderia ser de um circuito

equivalente composto por três capacitores em série. O esquema do circuito é apresentado na figura 5.23.

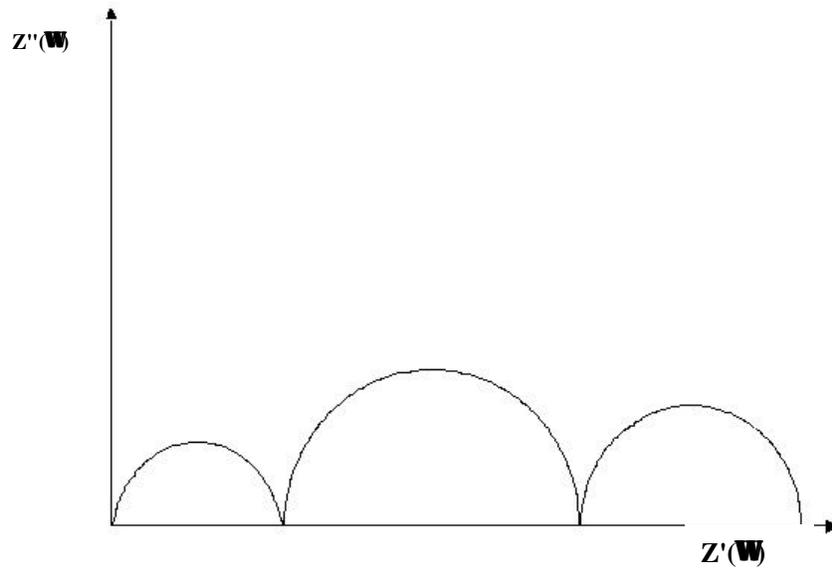


Figura 5.22. Modelo do perfil do diagrama $Z' \times Z''$ para o sistema S2C7MT.

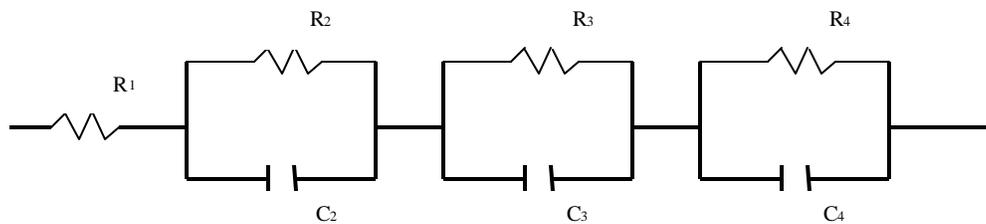


Figura 5.23. Modelo do circuito representativo para o sistema S2C7MT.

Em um estudo do sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ feito por Souza et al. (1999), foram consideradas duas constantes de tempo. Para o sistema analisado, S2C7MT, é introduzida uma proposta para análises das três constantes de tempo, onde o primeiro semicírculo representa a resistência do grão, o segundo, e maior, semicírculo representa a existência de uma segunda fase entre os grãos, que não foi identificada pelas análises de raios X devido ao seu limite de detecção, e o terceiro semicírculo, à resistência do contorno de grão.

Essa provável segunda fase poderia ter Co_2SnO_4 , como estudado por Varela et al. (1999), ou uma fase similar, MnSnO_4 , ou mesmo uma combinação dos dois poderia ter se formado durante a sinterização. Como o manganês segrega em uma pequena camada ao redor das partículas de SnO_2 (Gouvêa et al. 1996), uma reação entre os óxidos MnO_2 e CoO no sítio do SnO_2 poderia acontecer no aquecimento ou no resfriamento, como mostra as reações 2.1 a 2.4.

5.2. Sistemas dopados com terras-raras

Nesta etapa, o sistema que apresentou as melhores características varistoras, S2C7MT, foi dopado com terras-raras.

Os seguintes sistemas foram estequiometricamente calculados e tiveram os seus pós preparados:

1. $(98,95-Y)\% \text{ SnO}_2 + 0,25\% \text{ CoO} + 0,75\% \text{ MnO}_2 + 0,05\% \text{ Ta}_2\text{O}_5 + Y\% \text{ La}_2\text{O}_3$
2. $(98,95-Y)\% \text{ SnO}_2 + 0,25\% \text{ CoO} + 0,75\% \text{ MnO}_2 + 0,05\% \text{ Ta}_2\text{O}_5 + Y\% \text{ Nd}_2\text{O}_3$
3. $(98,95-Y)\% \text{ SnO}_2 + 0,25\% \text{ CoO} + 0,75\% \text{ MnO}_2 + 0,05\% \text{ Ta}_2\text{O}_5 + Y\% \text{ Gd}_2\text{O}_3$

Onde $Y=0,05$ e $0,10$, em % molar.

O método de preparação e procedimento dos ensaios é o mesmo descrito na seção 4. Além de todas as análises feitas anteriormente, nesta etapa foram feitas microanálise de raios X (EDX), para verificar a distribuição da concentração dos dopantes nas amostras sinterizadas.

Os sistemas com a quantidade de terras-raras de 0,10% em mol mostraram-se extremamente resistivos, não sendo possível obter suas características elétricas. Deste modo, os estudos destes sistemas foram abandonados de acordo com o procedimento adotado descrito na Figura 4.1.

Em seguida serão apresentados os resultados obtidos com o estudo dos sistemas apresentados na tabela 5.6.

Tabela 5.6. Nomenclatura utilizada para os sistemas estudados.

Sistema	Nomenclatura
98,90%SnO ₂ +0,25%CoO+0,75%MnO ₂ +0,05%Ta ₂ O ₅ +0,05%La ₂ O ₃	S2C7MTL
98,90%SnO ₂ +0,25%CoO+0,75%MnO ₂ +0,05%Ta ₂ O ₅ +0,05%Nd ₂ O ₃	S2C7MTN
98,90%SnO ₂ +0,25%CoO+0,75%MnO ₂ +0,05%Ta ₂ O ₅ +0,05%Gd ₂ O ₃	S2C7MTG

5.2.1. Difração de raios -X

A análise por difração de raios-X, cujo resultado é apresentado na figura 5.24, mostrou que não houve formação de outras fases com a adição dos óxidos de terras-raras ao sistema cerâmico, além da fase cassiterita do SnO₂. A quantidade de aditivos usados foi muito pequena e outra fase poderia não ser detectada devido ao limite de detecção do difratômetro de raios-X.

Comparando o sistema S2C7MTN com os outros, pode-se notar um pequeno deslocamento de alguns picos, sugerindo que este dopante pode estar modificando alguns parâmetros na rede do SnO₂.

5.2.2. Análise das densidades

As densidades foram obtidas pelo método de Arquimedes e relacionadas com a densidade teórica do SnO₂. Os resultados encontrados estão na tabela 5.7.

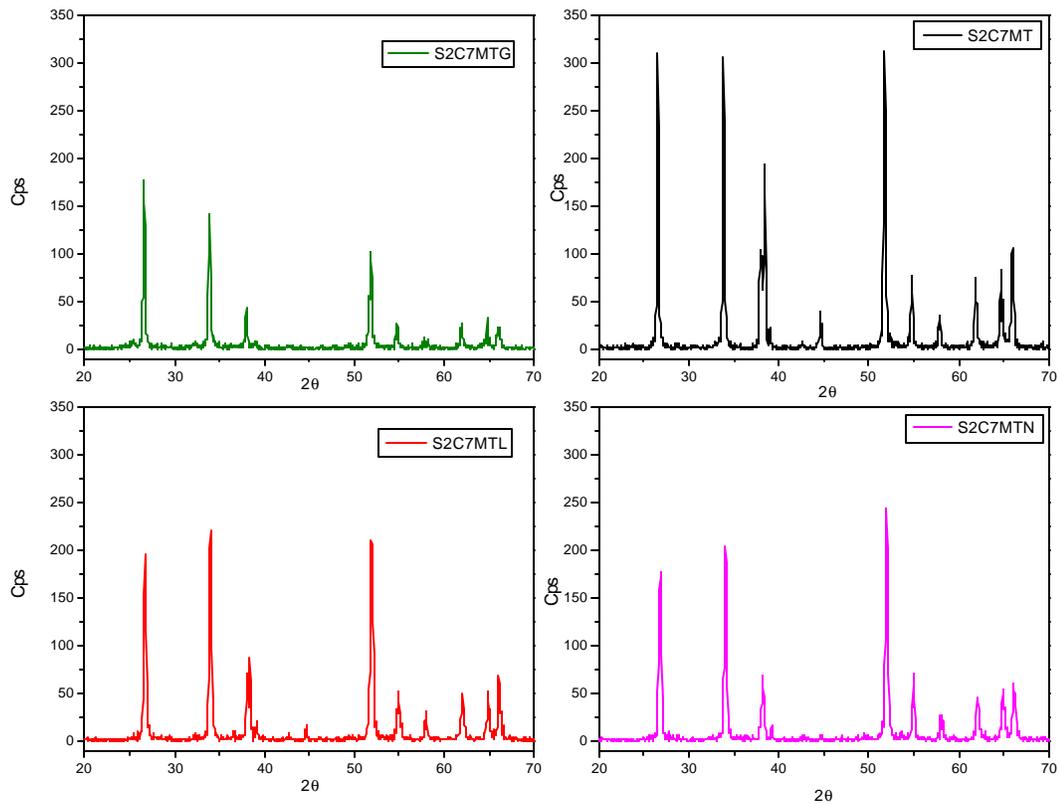


Figura 5.24. Perfil de difração de raios X dos pós dos sistemas cerâmicos.

Tabela 5.7: Relação de densidades obtidas para os sistemas sinterizados em forno.

Sistemas	ρ relativa (%)
S2C7MTL	95
S2C7MTN	98
S2C7MTG	96

A adição de La_2O_3 ou de Gd_2O_3 promoveram uma queda na densidade do sistema S2C7MT de 98% para 95% e 96%, respectivamente, em relação à densidade teórica, enquanto a adição de 0,05% de Nd_2O_3 não interferiu nesta característica do sistema. O efeito dos óxidos terras-raras no sistema parece ter o mesmo efeito da adição de Cr_2O_3 , quando adicionado em outros sistemas varistores, como mostrado por Bueno et al. (2000).

5.2.3. Dilatometria

Os ensaios dilatométricos foram realizados com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Pela figura 5.25 pode-se notar que a adição de La_2O_3 não alterou a retração do sistema S2C7MT que foi de 14%, porém a dopagem com Nd_2O_3 aumentou a retração linear de 14 para 15% e com Gd_2O_3 , para 16%.

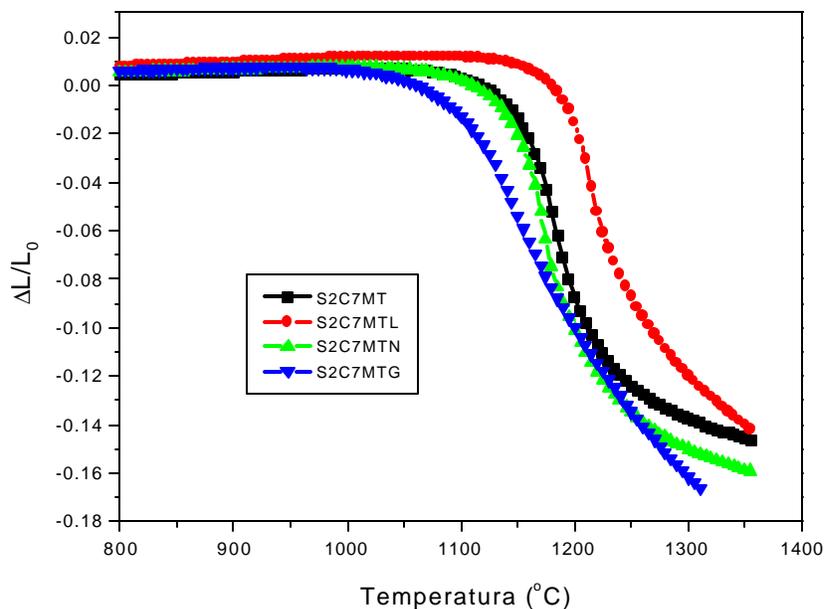


Figura 5.25. Gráfico de retração linear x temperatura.

A curva do sistema S2C7MTG apresentou um perfil diferente das outras, sendo mais linear. Se compararmos com a hipótese de Lange (1989), é possível afirmar que neste caso mecanismos densificantes estão atuando bem mais do que os não densificantes.

A temperatura de início de sinterização foi maior para o sistema S2C7MTL e menor para o sistema S2C7MTG. Provavelmente, isto se deve ao valor raio atômico do gadolínio, 107,8 pm, estar mais próximo ao valor do raio atômico do estanho, 83 pm, fato que altera menos a estrutura do estanho do que a introdução do lantânio, 117,2, e do neodímio, 112,3 pm (WEBELEMENTS). A temperatura de início de sinterização do sistema S2C7MTN foi à mesma do sistema S2C7MT. Esses resultados estão apresentados na tabela 5.8.

Na figura 5.26 pode ser visto o gráfico de taxa de retração linear com a temperatura, onde nota-se que a adição de Gd_2O_3 reduziu a taxa de retração, enquanto a adição de Nd_2O_3 aumentou em relação ao sistema original apresentado na figura 5.3.

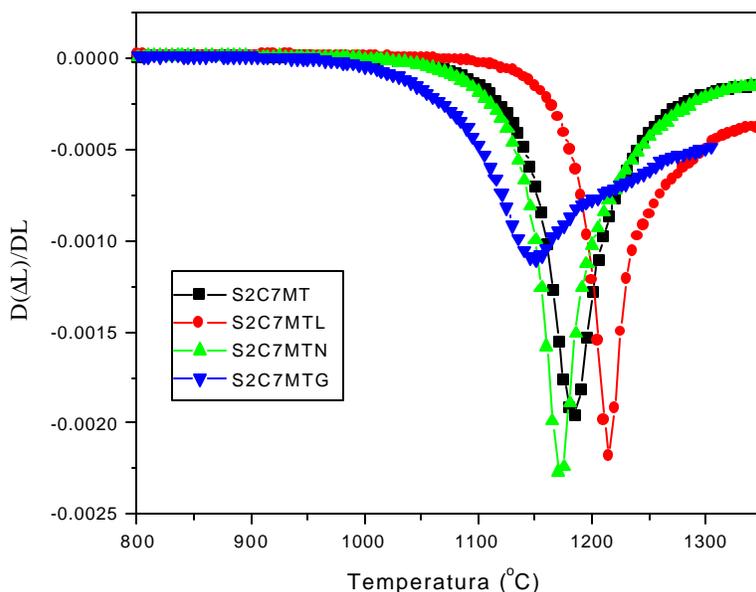


Figura 5.26. Gráfico de taxa de retração linear x temperatura.

Tabela 5.8. Propriedades obtidas durante os ensaios de dilatométrica.

Sistema	Temperatura de início da sinterização	Temperatura de máxima retração linear (°C)	Temperatura de máxima taxa de retração linear(°C)	Máxima retração linear (%)	Máxima taxa de retração linear (%)
S2C7MT	1100	1355	1185	14,2	0,20
S2C7MTL	1160	1355	1215	14,6	0,22
S2C7MTN	1080	1355	1170	15,9	0,23
S2C7MTG	1055	1310	1150	16,7	0,11

Em relação ao sistema S2C7MT, a adição de La_2O_3 promoveu aumentos nas temperaturas de início de sinterização e de máxima taxa retração linear, e um pequeno aumento na máxima taxa de retração linear, não alterando as outras características.

A adição de Nd_2O_3 reduziu as temperaturas de início de sinterização e de máxima taxa de retração linear em relação às temperaturas apresentadas pelo sistema S2C7MT, porém, manteve a temperatura de máxima retração igual à deste sistema. Também promoveu um aumento da máxima retração e da taxa de retração linear.

O sistema S2C7MTG foi o que mais apresentou diferença em relação às propriedades do sistema S2C7MT, e também em relação à adição dos outros óxidos de terras-raras. Com exceção da máxima retração linear, todas as outras propriedades sofreram uma redução nos seus valores quando comparados com o sistema S2C7MT. Provavelmente, se deve ao fato de que o gadolínio possui o valor do raio atômico mais próximo do estanho e dos outros elementos presentes, além de ser um elemento que absorve mais oxigênio do ar do que os outros dois lantanídeos.

5.2.4. Microestrutura e microanálise

As micrografias são mostradas nas figuras 5.27 a 5.29. Os tamanhos médios de grão obtidos pelo método dos interceptos para os sistemas são apresentados na tabela 5.9. Não foram detectadas segundas fases nos sistemas e apenas uma pequena quantidade de manganês foi segregado nos contornos de grão.

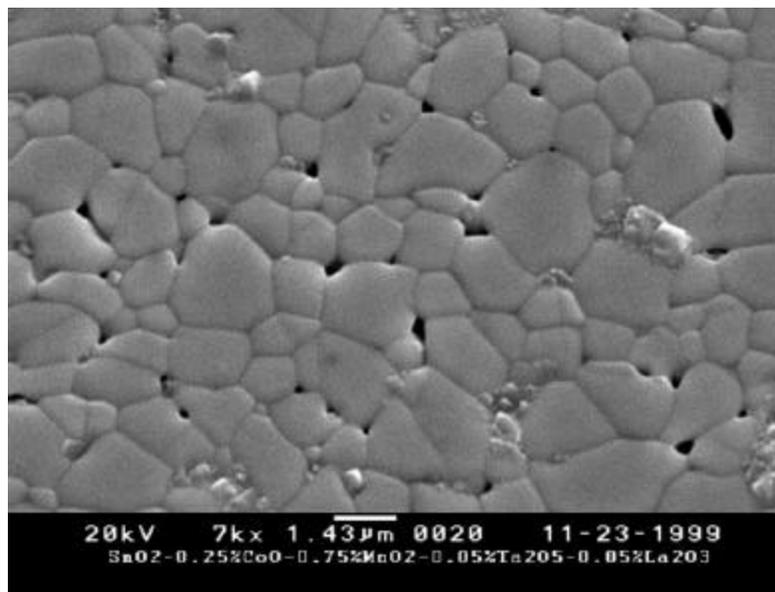


Figura 5.27. Micrografia característica do sistema S2C7MTL.

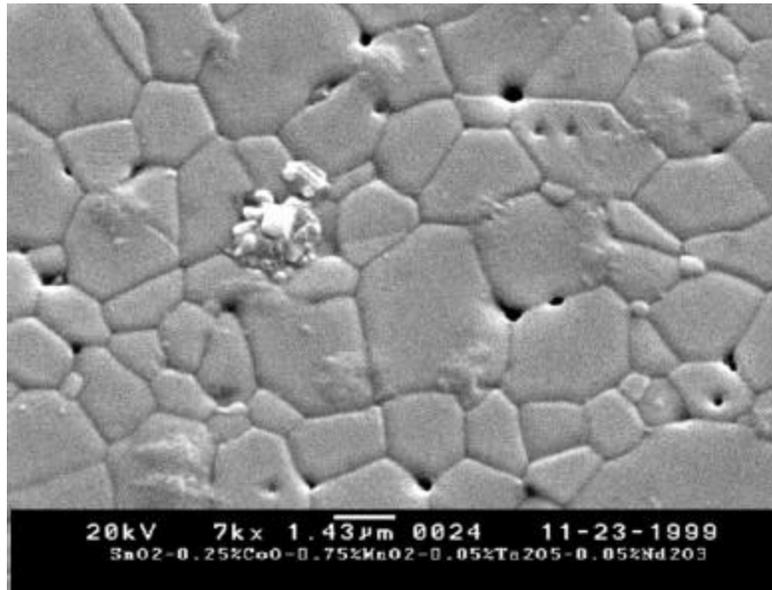


Figura 5.28. Micrografia característica do sistema S2C7MTN.

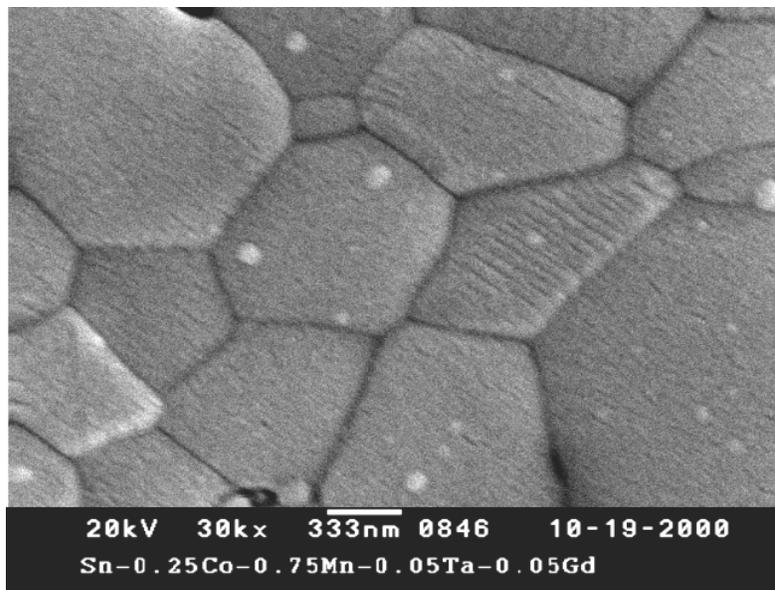


Figura 5.29. Micrografia característica do sistema S2C7MTG.

Tabela 5.9. Tamanho médio de grão dos sistemas dopados com terras-raras.

Sistema	Tamanho médio de grão (nm)
S2C7MT	$5,39 \pm 0,77$
S2C7MTL	$1,30 \pm 0,12$
S2C7MTN	$2,69 \pm 0,60$
S2C7MTG	$0,88 \pm 0,10$

A adição de terras-raras promoveu uma redução no tamanho médio de grão S2C7MT, com maior ênfase para o Gd_2O_3 .

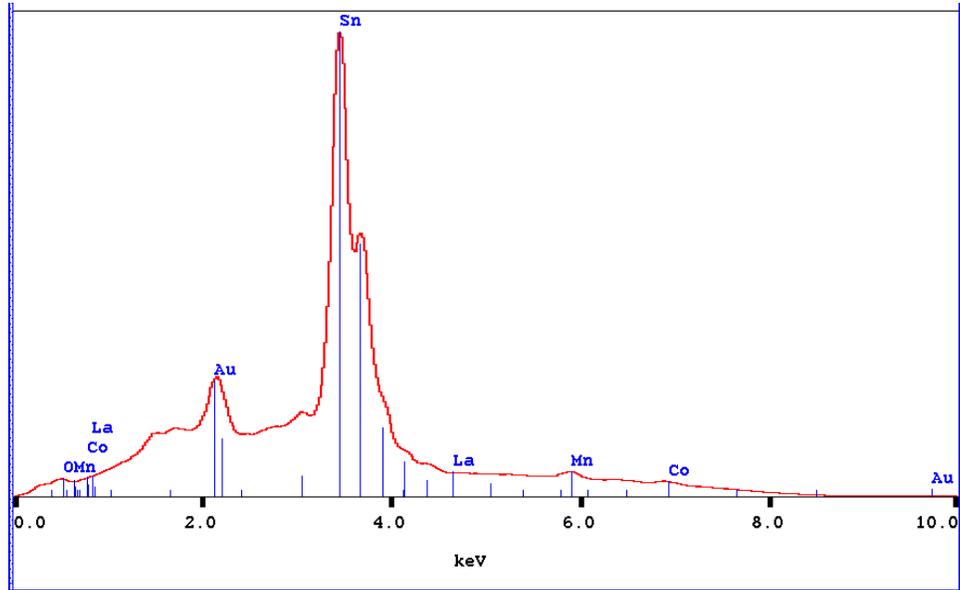
Comparando-se os resultados da microscopia juntamente com os resultados obtidos na dilatometria com a hipótese de Lange (1989), é possível afirmar que a adição dos óxidos de lantanídeos aumentaram a atuação dos não-densificantes. Provavelmente, os mecanismos densificantes foram mais atuantes na sinterização em forno tubular devido ao tempo de sinterização e a taxa de resfriamento aplicada. Isto pode ter levado à redução do tamanho médio de grão, principalmente na adição do óxido de gadolínio.

Nesta parte, os óxidos de terras-raras promoveram um comportamento semelhante à adição de Cr_2O_3 a sistemas análogos, como pode ser visto nos trabalhos de Pianaro et al. (1995) e Antunes et al. (1998), que aparentemente está presente na região do contorno de grão e pode alterar a barreira de potencial no contorno de grão, afetando as propriedades varistoras do sistema.

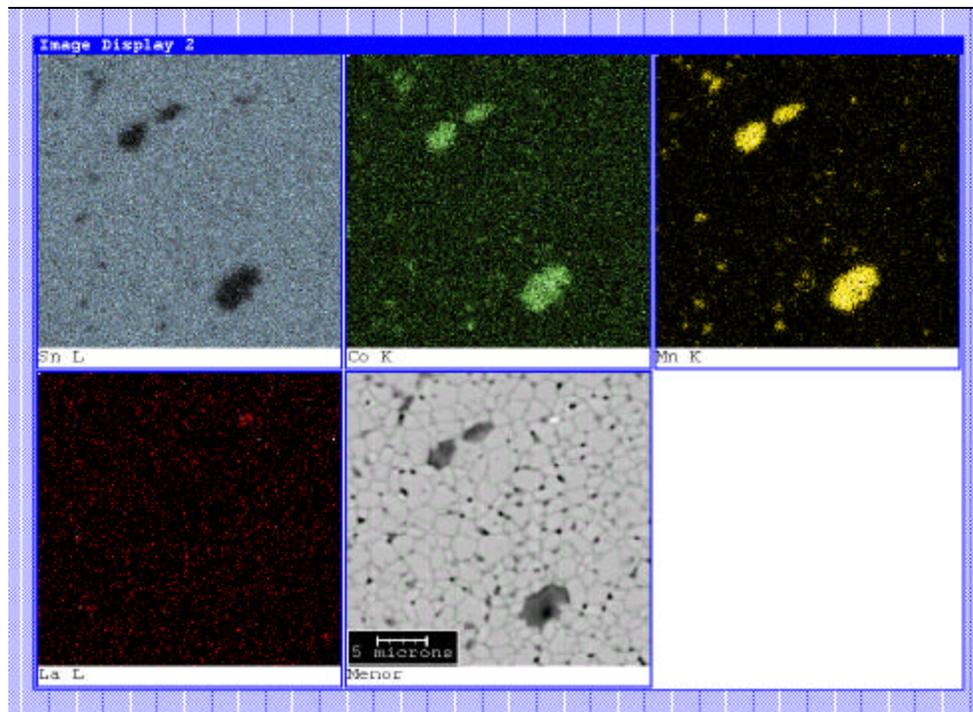
As análises de EDX foram feitas com os sistemas S2C7MTL e S2C7MTN e os resultados são apresentados nas figuras 5.30 e 5.31, onde foram mapeadas as superfícies da

amostra. A figura 5.32 apresenta o espectro de raios-X da superfície da amostra do sistema S2C7MTG, cujo resultado foi semelhante ao dos outros dois sistemas.

Os óxidos de terras-raras tiveram uma distribuição não homogênea pela superfície da amostra, sendo encontrados em quantidades maiores em alguns pontos do que em outros. Os outros dopantes tiveram distribuição semelhante à apresentada pelo sistema S2C7MT, sendo que os dopantes CoO e MnO₂ se encontram distribuídos por toda estrutura, porém com maiores concentrações nos contornos de grãos.

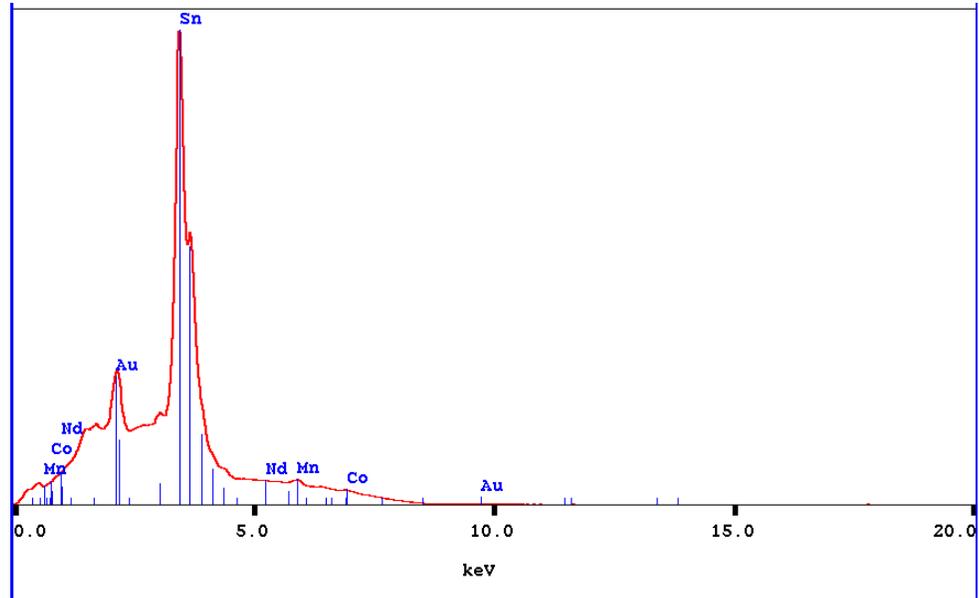


(a)

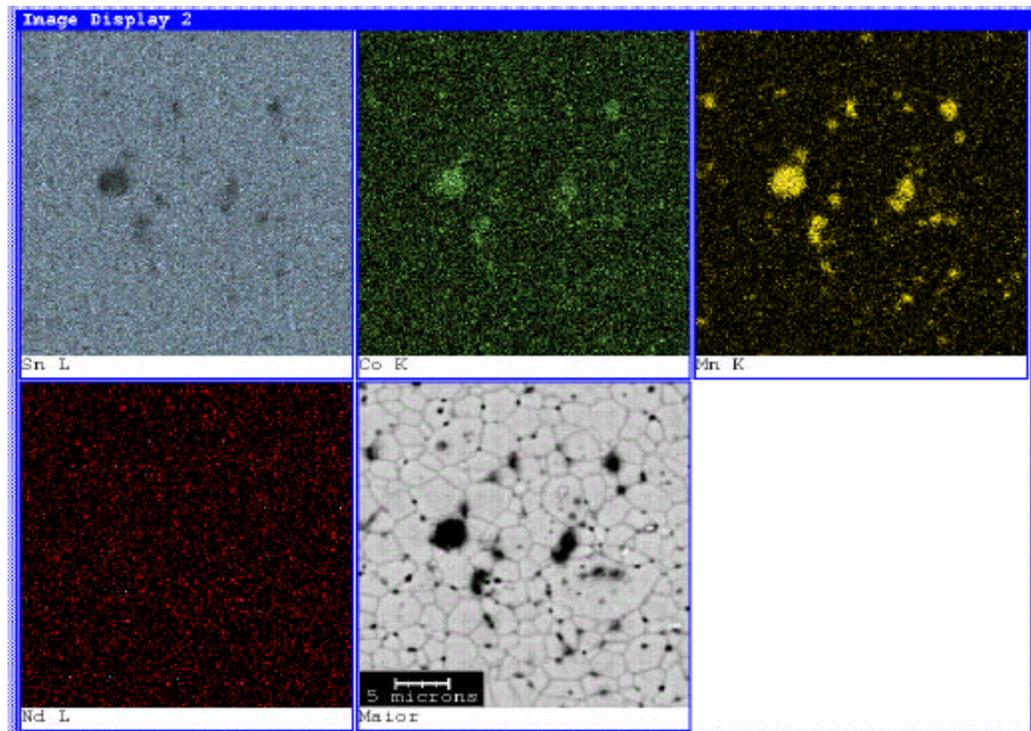


(b)

Figura 5.30. Espectroscopia dispersiva de raios-X para o sistema S2C7MTL (a) Espectro de raios-X do sistema (b) Mapeamento da superfície do material.



(a)



(b)

Figura 5.31. Espectroscopia dispersiva de raios-X para o sistema S2C7MTN (a) Espectro de raios-X do sistema (b) Mapeamento da superfície do material.

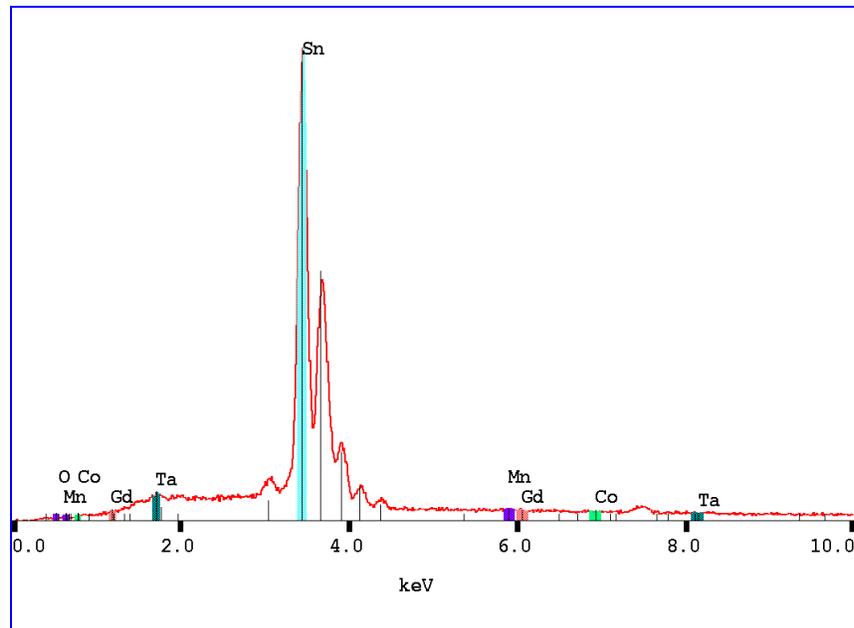


Figura 5.32. Espectro de raios -X do sistema S2C7MTG.

5.2.5. Medidas de campo elétrico versus densidade de corrente

Foram realizadas medidas de tensão-corrente para determinação do coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e tensão por barreira (V_r), utilizando as equações 1.2 a 1.4, cujos resultados são mostrados na tabela 5.10 e na figura 5.33.

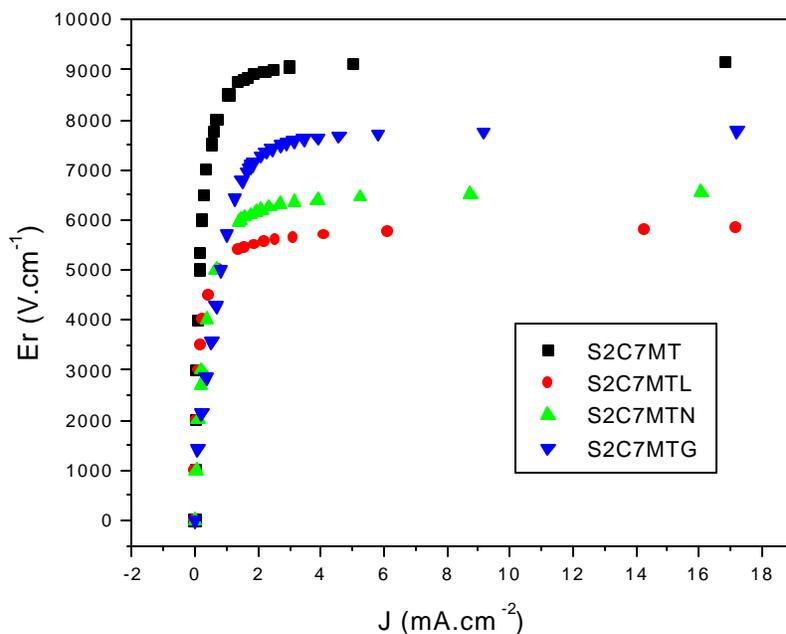


Figura 5.33. Gráfico de campo elétrico versus densidade de corrente.

Tabela 5.10. Valores do coeficiente de não-linearidade, campo elétrico de ruptura, corrente de fuga e tensão por barreira.

Sistema	α	E_r ($V.cm^{-1}$)	Corrente de fuga (mA)	V_r (V/barreira)
S2C7MTL	31	5400	0,10	0,7
S2C7MTN	22	5950	0,23	1,2
S2CM7TG	21	7500	0,16	0,6

Tanto o campo elétrico de ruptura como o coeficiente de não-linearidade tiveram seus valores reduzidos com a adição das terras-raras, em relação ao sistema S2C7MT ($E_r=8500V.cm^{-1}$, $\alpha = 54$). Provavelmente, a adição desses óxidos causou uma reação

competitiva com os dopantes CoO e MnO₂, principalmente quando estes estão na forma de Co₂O₃ e Mn₂O₃, como mostrados nas reações 2.1 a 2.9, pois esses óxidos de terras-raras mudam de valência somente após 2200 °C (Dict. of Inorg. Comp, 1998).

Pela drástica redução nos valores de tensão por barreiras, pode-se supor que nem todas as barreiras no sistema S2C7MT eram efetivas. A adição dos óxidos de terras-raras promoveu a quebra dessas barreiras, reduzindo as características varistoras do sistema.

A adição dos óxidos de terras-raras alterou os valores da corrente de fuga em relação ao valor apresentado pelo sistema S2M7T, 14 mA. A adição de La₂O₃ promoveu uma redução desse valor para 0,10 mA, enquanto as dopagens com Nd₂O₃ e Gd₂O₃ apresentaram os valores de corrente de fuga de 0,23 e 0,16 mA, respectivamente. Ou seja, para essa característica, houve uma maior influência do óxido de neodímio.

É possível que parte do CoO e/ou MnO₂ tenham permanecido na forma Co₂O₃ e/ou Mn₂O₃ após a sinterização. Deste modo, além de agentes densificantes, estes óxidos estariam também desempenhando o papel de agentes que melhoram a barreira de potencial, e a adição dos óxidos de terras-raras pode ter promovido um aumento na concentração dos agentes influentes na barreira de potencial. Este aumento de concentração poderia ter reduzido o valor do campo elétrico de ruptura e do coeficiente de não-linearidade.

Embora Nd₂O₃ e Gd₂O₃ ainda não tenham sido estudados na finalidade de agentes modificadores da barreira de potencial, o La₂O₃ se mostrou um dopante atuante nesta função, como pode ser visto nos trabalhos de Oliveira et al. (2001) e Antunes et al. (2001). Porém, em ambos os casos, havia somente um agente densificante, CoO, e os sistemas foram sinterizados a 1300°C por 2 horas, levando a crer que além da formulação do sistema cerâmico, as condições de sinterização influenciam no processo.

A presença de Co_2O_3 e/ou Mn_2O_3 podem ter reduzido a ação dos óxidos de terras-raras, levando a crer que um sistema com dois agentes densificantes que podem, também, exercer a função de agente que melhora a barreira de potencial não necessita da adição de um elemento específico para esta função.

Pelos resultados, a adição dos óxidos de terras-raras promoveu mudanças nas propriedades do sistema $\text{SnO}_2\text{.CoO.MnO}_2\text{.Ta}_2\text{O}_5$ que seriam possíveis apenas alterando as concentrações dos dopantes CoO e MnO_2 , pois alguns sistemas apresentaram resultados semelhantes ao sistema com terras-raras. Uma alteração da concentração de Ta_2O_5 também poderia apresentar mudanças nas propriedades deste sistema, como mostrado por Santos (1999).

Analisado os ensaios pelo ponto de vista econômico, a adição de terras-raras é desnecessária, já que se pode obter propriedades semelhantes alterando a quantidade dos outros dopantes, sendo possível obter varistores mais baratos.

5.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Nesta etapa, foram analisados os sistemas S2C7MT, S2C7MTL e S2C7MTN visando realizar um estudo das composições em microrregiões e buscando identificar os elementos presentes nesta.

A figura 5.34 apresenta uma imagem digitalizada da microestrutura do sistema S2C7MT com os espectros de EDX dos respectivos pontos analisados. Os átomos de estanho e tântalo estiveram presentes em toda a matriz do sistema S2C7MT. Embora tenha sido adicionado em pequena quantidade, o tântalo se distribuiu uniformemente por toda a amostra. Cobalto e manganês foram encontrados nos pontos triplos analisados e, em maior

quantidade em micro-precipitados nos contornos de grãos. Este resultado se mostra coerente com os trabalhos de Varela et al. (1999), que detectaram a presença de uma fase secundária Co_2SnO_4 precipitada no contorno de grão em cerâmicas de SnO_2 dopadas com CoO e de Bueno et al. (2001), que verificou contornos de grãos ricos em manganês e oxigênio no sistema $\text{SnO}_2\text{-MnO}$. Essa segregação formada nos contornos de grãos pode ser responsável pela formação das barreiras elétricas que originam o comportamento varistor.

O sistema S2C7MTL apresentou diferenças na distribuição dos dopantes com relação ao sistema S2C7MT. Além do estanho e do tântalo, foram encontradas pequenas quantidades de cobalto e manganês por toda a matriz. Nos pontos triplos e os contornos de grãos, a quantidade de cobalto e manganês encontrada foi menor do que a quantidade encontrada no sistema S2C7MT. Os gráficos obtidos pela análise de EDX juntamente com uma imagem digitalizada obtida por MET para o sistema S2C7MTL são apresentados nas figuras 5.35.

O lantânio também se distribuiu irregularmente pela amostra. Nos pontos onde o lantânio era encontrado, o cobalto estava presente em quantidades bem menores do que nos pontos onde o lantânio não era detectado, ou simplesmente não existia cobalto nesses pontos. Provavelmente, isto se deve ao fato do valor do raio iônico do lantânio, 117,2 pm, estar próximo ao valor do raio iônico do cobalto 126 pm. Nesses pontos, o lantânio substitui o cobalto da composição dos micro-precipitados, o que pode causar a redução dos defeitos criadores da barreira de potencial. Sendo o lantânio mais eletropositivo que o cobalto, ele retira mais oxigênio liberado das barreiras efetivas, reduzindo a característica varistora deste.

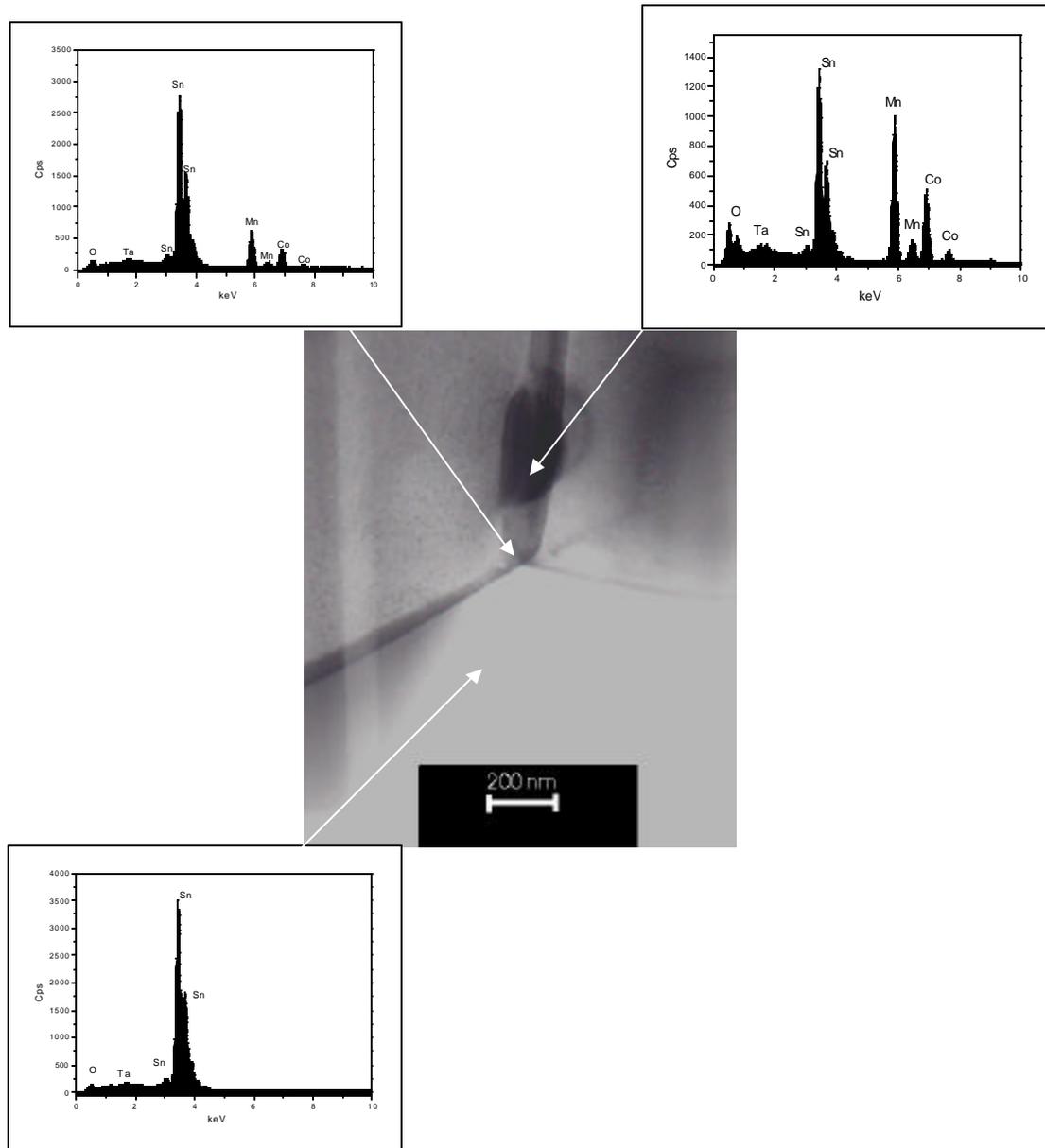


Figura 5.34. Imagem digitalizada da estrutura do sistema S2C7MT com espectros de EDX com as composições encontradas na matriz (abaixo), no ponto triplo (acima a esquerda) e no micro-precipitado no contorno de grão (acima a direita).

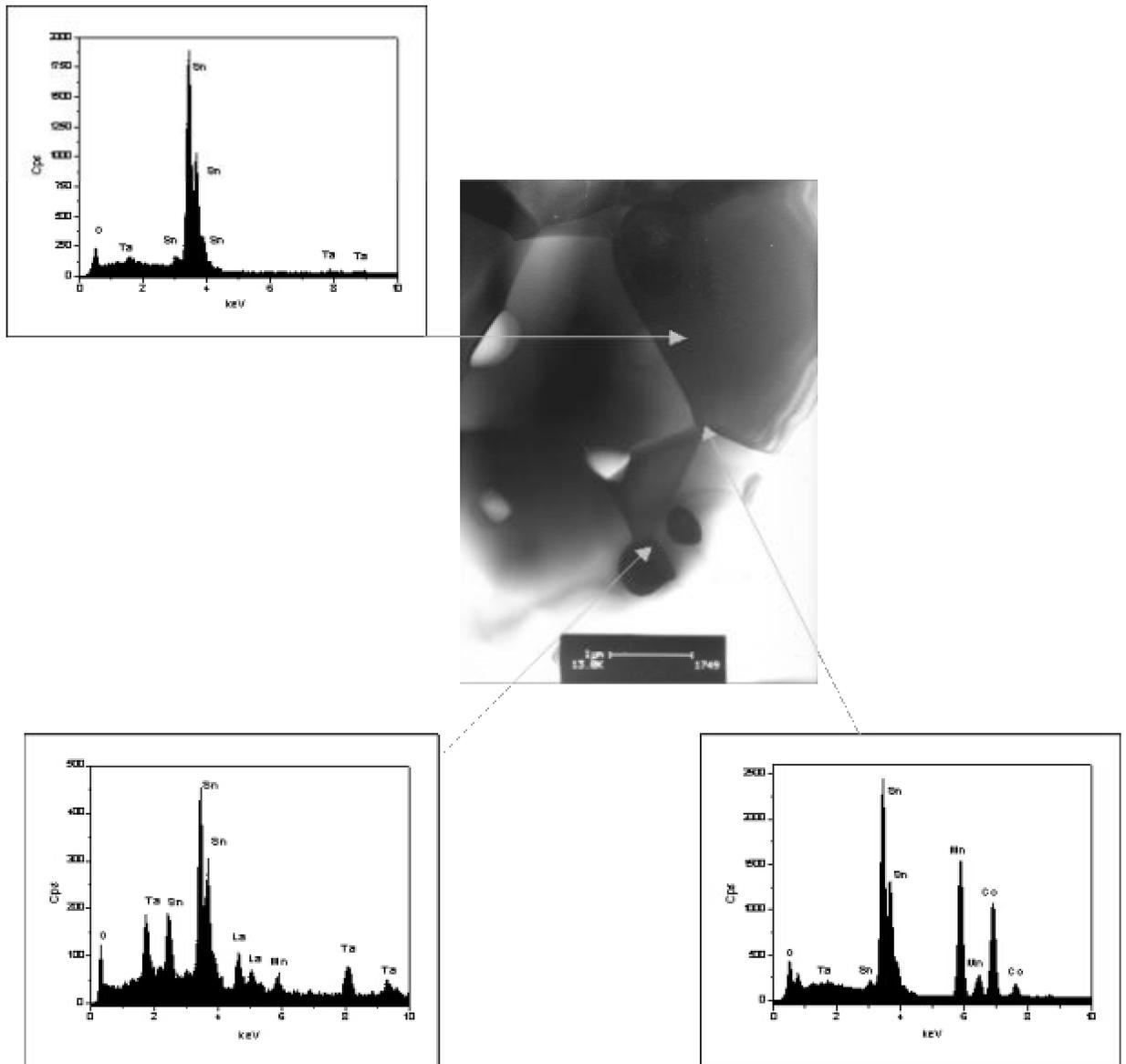


Figura 5.35. Imagem digitalizada da estrutura do sistema S2C7MTL com espectros de EDX com as composições encontradas na matriz (acima), em uma região mais escura (abaixo a direita) e em um micro-precipitado (abaixo a esquerda).

O sistema S2C7MTN apresentou uma matriz com composição variada, tendo em algumas partes uma matriz bem parecida com a do sistema S2C7MT, tendo apenas estanho e tântalo, porém em outras, o cobalto e o manganês também estavam presentes.

Cobalto e manganês também foram detectados nos contornos de grão, em maior quantidade, e nos pontos triplos. O neodímio foi encontrado somente em micro-precipitados nos contornos de grãos. Os gráficos obtidos pela análise de EDX e uma imagem digitalizada obtida por MET são apresentados nas figuras 5.36.

Os micro-precipitados formados por cobalto e manganês provavelmente são os responsáveis pela formação das barreiras efetivas. A adição dos óxidos de terras-raras destruiu essas barreiras, retirando o oxigênio para compensar a diferença de cargas.

O neodímio e, principalmente, o lantânio causaram um efeito nocivo às características varistoras do sistema cerâmico. A formação dos micro-precipitados ricos em cobalto e manganês no contorno de grão mostrou-se essencial para a obtenção das características varistoras.

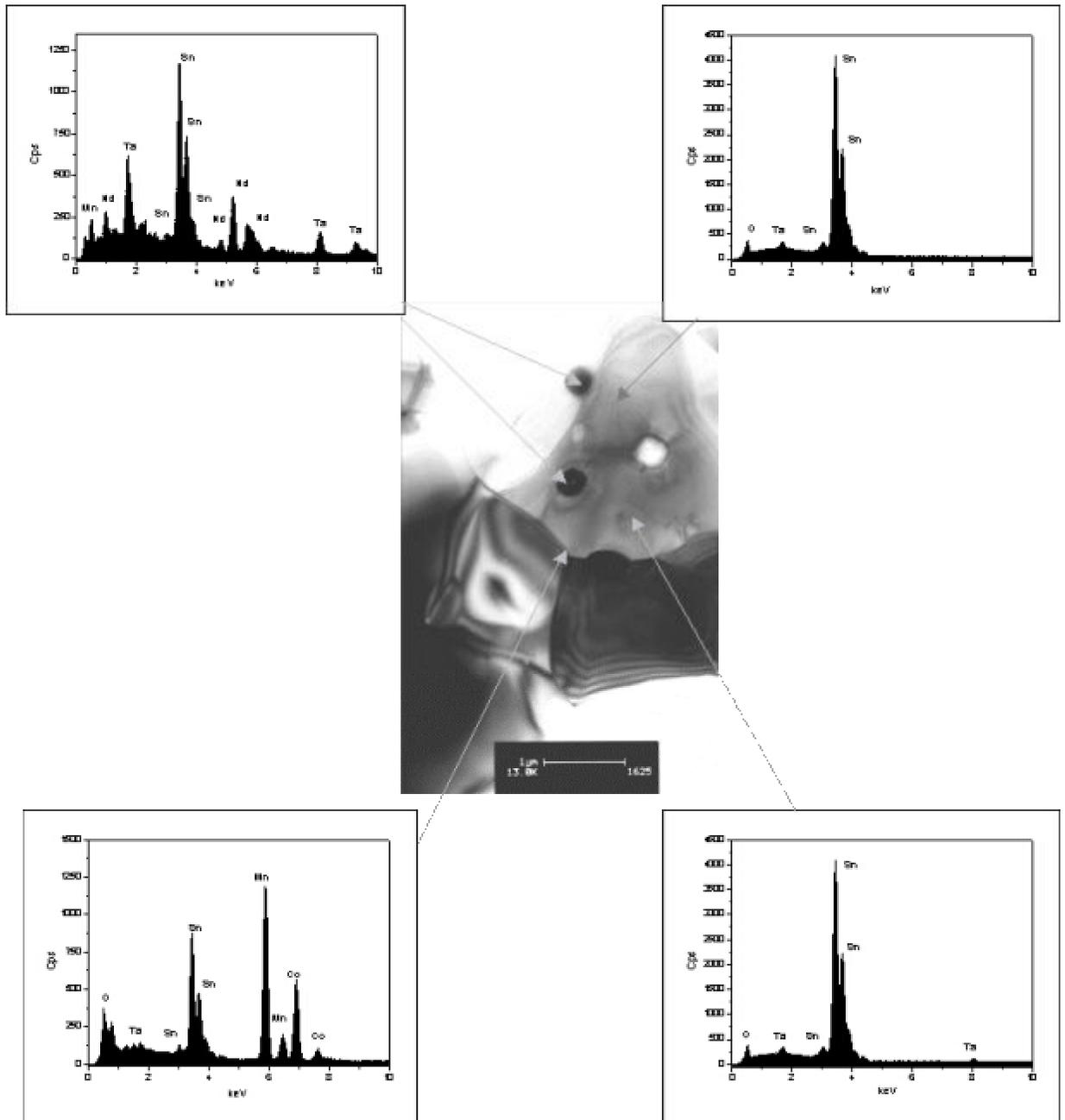


Figura 5.36. Imagem digitalizada da estrutura do sistema S2C7MTN com espectros de EDX com as composições encontradas na matriz (acima e abaixo à direita), no ponto triplo (abaixo a esquerda) e em um micro-precipitado (acima à esquerda).

6. CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

A adição conjunta de CoO e MnO₂ ao óxido de estanho mostrou-se eficiente na formulação de um sistema cerâmico varistor. O sistema SnO₂+0,25%CoO+0,75%MnO₂+0,05%Ta₂O₅ apresentou o melhor comportamento varistor entre os sistemas analisados.

Analisando os diagramas de impedância, o sistema varistor SnO₂+0,25%CoO+0,75%MnO₂+0,05%Ta₂O₅ possivelmente apresenta três constantes de tempo, sendo a primeira associada à resistência do grão, a segunda possivelmente associada a uma segunda fase detectada por MET e EDX e, a terceira, a resistência do contorno de grão. Porém, são necessários mais estudos para verificar essa hipótese.

A adição dos óxidos de terras-raras ao sistema SnO₂+0,25%CoO+0,75%MnO₂+0,05%Ta₂O₅ proporcionou uma redução nos valores do coeficiente de não-linearidade e do campo elétrico de ruptura, no tamanho médio de grão. Também promoveu alterações no comportamento da cerâmica durante a sua sinterização.

Foram encontrados micro-precipitados nos contornos de grãos dos sistemas analisados por MET e EDX. Esses micro-precipitados segregados são ricos em manganês e cobalto e, provavelmente, são os responsáveis pela formação de barreiras elétricas que originam o comportamento varistor. A adição dos óxidos de terras-raras interferiu na

barreira, reduzindo a quantidade de defeitos promovidos pelos outros dopantes. O lantânio causou o efeito mais nocivo a barreira.

A dopagem do sistema cerâmico $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{MnO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ com os óxidos de terras-raras La_2O_3 , Nd_2O_3 e Gd_2O_3 ao não melhorou as suas propriedades varistoras, não justificando a sua adição. É possível encontrar propriedades semelhantes a do sistema dopado com terras-raras apenas variando as quantidades dos dopantes CoO e MnO_2 , o que seria economicamente mais viável.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, E.; PEREIRA, E.C.; LONGO E.; BULHÕES, L.O.S.; PIANARO, S.A.; VARELA, J.A. Construção e análise do desempenho de um porta-amostra para medidas elétricas a altas temperaturas. *Quím. Nova*, São Paulo, v.18, n.3, p.301-302, 1995.

ANTUNES, A.C. *Influência de dopantes nas características varistores do SnO₂*. 1997. Tese (Doutorado em Química)-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

ANTUNES, A.C.; PINHEIRO, L.A.; PIANARO, S.A., ANTUNES S.R.M.; LONGO E.; VARELA, J.A. Influência da adição de La₂O₃ no sistema varistor SnO₂.Nb₂O₅.CoO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41., 1997, São Paulo. *Anais...*São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1997. v.1, p. 82-84.

ANTUNES, A.C.; ANTUNES, S.R.M.; PIANARO, S.A., ROCHA, M.R., LONGO E.; VARELA, J.A. Nonlinear electrical behavior of the SnO₂.CoO.Ta₂O₅ system. *J. Mat. Sci. Lett.*, London, v.17, n.7, p577-579, 1998.

ANTUNES, A.C.; ANTUNES, S.R.M.; PIANARO, S.A., LONGO E.; VARELA, J.A. Effect of Ta₂O₅ doping on the electrical properties of 0.99SnO₂.0.01CoO ceramic. *J. Mat. Sci.*, London, v.35, p.1453-1458, 2000.

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

BUENO, C.R.E.; PERAZOLLI, L.; SILVA, G.C.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Sinterização de ZnO dopado com óxido de cobalto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 38., 1994, Blumenau. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1994. v.1, p.204-209.

BUENO, P.R.; PIANARO, S.A.; PEREIRA, E.C. ; BULHÕES, L.O.S.; LONGO, E. VARELA, J.A. Análise das propriedades elétricas de cerâmicas de dióxido de estanho dopadas com diferentes concentrações de TiO_2 . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 39., 1995, Águas de Lindóia. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1995. v.2, p.672-677.

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

BUENO, P.R.; PIANARO, S.A.; PEREIRA ; BULHÕES, L.O.S.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Investigation of the electrical properties of SnO_2 varistor system using impedance spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, New York, v.84, n.7, p. 3700-3705, 1998.

BUENO, P.R.; OLIVEIRA, M.M.; CASSIA-SANTOS, M.R.; LONGO, E.; TEBCHERANI, S.M.; 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.

BUENO, P.R.; LEITE, E.R.; OLIVEIRA, M.M.; ORLANDI, M.O.; LONGO, E. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: a potential barrier formation mechanism. *Appl. Phys. Lett.*, Melville, v.79, n. 1, p. 48-50, 2001.

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

CERRI, J.A.; LEITE, E.R.; GOUVÊA, D.; LONGO, E. Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, Easton, v.79, n.3, p.799-804, 1996.

- CLARKE, D.R. Varistor ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, Easton, v.82, n.3, p.485-502, 1999.
- DICTIONARY of inorganic compounds. London: Chapman & Hall, 1992. v.3, p.3828.
- GOODMAN, J.T.; GREGG, S.J. The production of active solids by thermal decomposition. Part XI. The heat treatment of precipitated stannic oxide. *J. Chem. Soc.*, London, p.1162-1167, 1960.
- GOUVEA, D.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; SMITH, A.; BONNET, J.P. Chemical synthesis of homogeneous SnO₂ powders doped with manganese. *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.*, Montrouge, v.30, n.9, p.915-927, 1993.
- GOUVEA, D.; VARELA, J.A.; SMITH, A.; BONNET, J.P. Morphological characteristics of SnO₂ based powders containing manganese. *Eur. J. Solid. State Inorg. Chem.*, Montrouge, v.33, p.343-354, 1996.
- GOUVEA, D.; SMITH, A.; BONNET, J.P.; VARELA, J. A. Densification and coarsening of SnO₂ based materials containing manganese oxide. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Paris, v.18, p.345-351, 1998.
- GUPTA, T.K.; CARLSON, W.G. A grain boundary – defect model for instability of ZnO varistor. *J. Mat. Sci.*, London, v.20, p. 3487-3500, 1985.
- JARZEBSKI, Z.M.; MARTON, J.P. Physical properties of SnO₂ materials II: preparation and defect structure. *J. Electrochem. Soc.*, Baltimore, 123, n. 7, 199C-205C, 1976.
- JARZEBSKI, Z.M.; MARTON, J.P. Physical properties of SnO₂ materials I: electrical properties. *J. Electrochem. Soc.*, Baltimore, 123, n. 9, 299C-309C, 1976a.
- KRÖGER, F.A.; VINK, H.J., In: SEITZ, F.; TURNBULL, D. (Ed.). *Solid State Physics*. New York: Academic Press Inc., 1956. v.3, p.307.
- LANGE, F.F. Approach to reliable powder processing. In: MESSING, G.L.; FULLER JR., E.R.; HAUSNER, H. (Ed.). *Ceramic transactions*. Westerville: American Ceramic Society, 1989. v. 1, p. 1069-1083

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

LEITE, E.R. *Novo modelo de degradação de varistores de SnO₂*. 1990. Tese (Doutorado em Química)-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

LEITE, E.R.; NASCIMENTO, A.M; BUENO, P.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO₂ based varistor. *J. Mat. Sci: Mat. Electron.*, London, v.10, n.4, p.321-327,1999.

LI, C.; WANG, J.; SU, W.; CHEN, H.; ZHONG, W.; ZHANG, P. Effect of Mn²⁺ on the electrical nonlinearity of (Ni, Nb)-doped SnO₂ varistors. *Ceram. Int.*, New York, v.27, p.655-659, 2001.

LI, C.P.; WANG, J.F.; SU, W.B.; CHEN, H.C.; WANG, W.X.; ZANG, G.Z.; XU, L. Nonlinear electrical properties of SnO₂-Li₂O-Ta₂O₅ varistors. *Ceram. Int.*, New York, 2002, aceito.

MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Jap. J. Appl. Phys.*, Tokyo, v.10, n.6, p.736-746, 1971.

MAZALI, I. O.; LAS, W.C.; CILENSE, M.; VARELA, J.A. Efeito do método de preparação dos dopantes Cu, Mn e Sb nas propriedades elétricas não lineares de cerâmicas densas de SnO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 42., 1998, Poços de Caldas. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1998. v.2, p.479-482.

MENDELSON, M.I. Average grain size in polycrystalline ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, Easton, v.52, p.443-446, 1969.

MUCCILLO, R.; CERRI, J.A.; LEITE, E.R.; LONGO E.; VARELA, J.A. Impedance spectroscopy of SnO₂:CoO during sintering. *Mater. Lett.*, Amsterdam, v.30, n. 1, p.125-130, 1997.

NASCIMENTO, A.M.R.; LEITE, E.R.; LONGO E.; VARELA J.A. Efeito da adição do CoO e MnO₂ na condutividade e sinterização do SnO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41., 1997, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1997. v.1, p. 49-51.

OLIVEIRA, E.C.; NASCIMENTO, A.M.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Influência da taxa de resfriamento sobre as propriedades elétricas do sistema SnO₂.Nb₂O₅.CoO. *Cerâmica*, São Paulo, v.42, n.277, p.550-552, 1996.

OLIVEIRA, M.M.; BUENO, P.R.; CASSIA-SANTOS, M.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Sensitivity of SnO₂ non-ohmic behavior to the sintering process and to the addition of La₂O₃. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Paris, v.21, p. 1179-1185, 2001.

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

PARIONA, M.M.; PIANARO, S.A. Modelagem da barreira de potencial no varistor de SnO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 44., 2000, Águas de São Pedro. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2000. p.32001-32013. CD-ROM.

PECHINI, M.P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. U.S.Patent nº 3330697, 11 jul. 1967.

PERAZOLLI, L.; VARELA, J.A.; LEITE, E.R.; LONGO, E. Effect of atmosphere on the sintering and grain growth of tin oxide. *Mater. Sci. Forum*, Zurich, v.299, n.3, p.134-140, 1999.

PIANARO, S.A.; BUENO, P.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. A new SnO₂-based varistor system. *J. Mat. Sci. Lett.*, London, v.14, n.10, p.692-694, 1995.

PIANARO, S.A.; BUENO, P.R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Effect of Bi₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties of the SnO₂.CoO.Nb₂O₅. *J. Mat. Sci. Lett.*, London, v.16, n.8, p.634-638, 1997.

PIANARO, S.A.; BUENO, P.R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Electrical properties of the SnO₂-based varistor. *J. Mat. Sci: Mater. Electron.*, London, v.9, n.2, p.159-165, 1998.

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

PIZARRO, A.R. *Influência de dopantes na degradação do varistor à base de SnO₂*. 1997. Tese (Doutorado em Química)-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

RANTALA, T; LANTTO, V.; RANTALA, T. Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide. *Sensor Actuators B*, Lausanne, v.47, n.1-3, p.59-64 1998.

SANTOS, M.R.C. *Influência de dopantes e atmosfera de oxigênio em varistores à base de SnO₂*. 1999. Dissertação (Mestrado em Química)-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

SANTOS, M.R.C.; BUENO, P.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. A barreira de potencial em varistores a base de SnO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, 13., 1998, Curitiba. *Anais...* São Carlos: Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade de São Carlos, 1998. p.2462-2469. CD-ROM.

SOUZA, E.C.F.; ANTUNES, S.R.M.; BUENO, P.R.; PIANARO, S.A.; ZARA, A. J.; ANTUNES, A.C. Estudo das propriedades elétricas do sistema varistor SnO₂.CoO.Ta₂O₅. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999. p.46101-46111. CD-ROM.

SOUZA, E.C.F.; ANTUNES, S.R.M.; PIANARO, S.A.; ZARA, A. J.; ANTUNES, A.C. Caracterização elétrica de sistemas a base de SnO₂.CoO.Ta₂O₅. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS, 13., 1998, Curitiba. *Anais...* São Carlos: Departamento de Engenharia dos Materiais da Universidade de São Carlos, 1998. p.2437-2443. CD-ROM.

TEBCHERANI, S.M. *Estudo da cinética de sinterização do sistema SnO₂-MnO₂ obtido via precursores poliméricos*. 109 f. 2001. Tese (Doutorado em Físico-Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

TEBCHERANI, S.M.; VARELA, J.A.; PERAZOLLI, L.; CAMARGO, A.S.; LONGO, E. Synthesis and sintering on manganese doped SnO₂ in several atmospheres. In STOJONOVIC, B.D.; SKOSKOROKHOD, V.V.; NIKOLIC, M.V. (Ed.). *Advances science and technology of sintering*. New York: American Ceramic Society, 1999. p.355-366.

VARELA, J.A.; LONGO, E.; BARELLI, N.; TANAKA, A.S.; MARIANO, W.A. Sinterização do óxido de estanho em várias atmosferas. *Cerâmica*, São Paulo, v.31, p.241-246, 1985.

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

VERBI, F.M.; LEITE, E.R.; LONGO E. Estudo das características elétricas de um novo sistema varistor SnO₂.CoO.Ta₂O₅.Cr₂O₃. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41., 1998, São Paulo. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1997. v.1, p.63-65.

VERBI, F.M.; OLIVEIRA, E.C.; LEITE, E.R.; LONGO E. Efeito da adição de um novo dopante nas propriedades varistoras do sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 42., 1998, Poços de Caldas. *Anais...* São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1998., v.2, p.472-474, 1998.

WEBELEMENTS. Disponível em: <<http://www.webelements.com>>. Acesso em: 4 jun. 2002.

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

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

ZAHARESCU, M.; MIHAIU, S.; ZUCA, S.; MATIASOVSKY, K. Contribution to the study of SnO₂ - based ceramics. Part I - High-temperature interactions of tin(IV)oxide with antimony(III)oxide and copper(II)oxide. *J. Mater. Sci.*, London, v.26, p.1666-1672, 1991.

8. SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

8. SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

- Estudar a possibilidade de uma composição varistora ótima para o sistema $\text{SnO}_2 + x\% \text{CoO} + (1-x)\% \text{MnO}_2 + 0,05\% \text{Ta}_2\text{O}_5$ utilizando x entre 0,25 e 0,5 (% mol).
- Analisar mais profundamente a impedância do sistema S2C7MT, estudando o seu perfil com três semicírculos.
- Inserir os óxidos de terras-raras em sistemas com somente um dopante como densificante, como SCT ou SMT.
- Realizar maiores estudos sobre os efeitos da segregação de cobalto e manganês nas características elétricas do sistema.