

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

SINTERIZAÇÃO POR MICRO-ONDAS EM UMA E EM DUAS ETAPAS DE
VARISTORES À BASE DE ZnO

Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek

São Carlos

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

SINTERIZAÇÃO POR MICRO-ONDAS EM UMA E EM DUAS ETAPAS DE
VARISTORES À BASE DE ZnO

Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ruth H. G. A. Kiminami

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

K64sm

Klein-Gunnewiek, Rodolfo Foster.

Sinterização por micro-ondas em uma e em duas etapas de varistores à base de ZnO / Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
219 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Cerâmica (Tecnologia). 2. Cerâmica eletrônica. 3. Óxido de zinco. 4. Sinterização por micro-ondas. 5. Varistores. I. Título.

CDD: 666 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Silvana Maura Foster (*in memoriam*), que com muito carinho, amor e proteção nos ensinou e incentivou a estudar, lutar e trabalhar. Dedico também à minha avó Avelina, um exemplo de vida, nos ensinou o caminho da honestidade e verdade com muito amor e carinho. Dedico à Claudia, minha companheira, que encanta com seu sorriso e sua dedicação, com seu carinho, respeito e amor, e também aos meus irmãos Ariana e Atila que sempre se preocupam comigo e eu com eles.

VITAE DO CANDIDATO

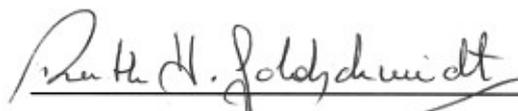
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (2009), Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2007).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

RODOLFO FOSTER KLEIN GUNNEWIEK

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 30 DE SETEMBRO DE 2013.

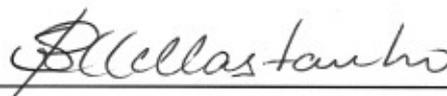
BANCA EXAMINADORA:



Dr^a. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

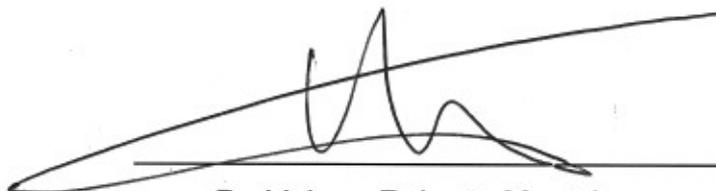
Orientadora

PPG-CEM/UFSCar



Dr^a Sonia Regina Homem de Mello Castanho

IPEN



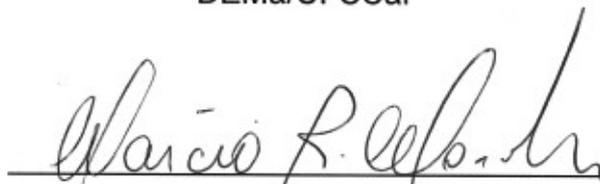
Dr. Valmor Roberto Mastelaro

IFSC/USP



Dr. Pedro Íris Paulin Filho

DEMa/UFSCar



Dr. Marcio Raymundo Morelli

PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

À Claudia pelo companheirismo e carinho e pelas horas de discussões teóricas;

À Professora Ruth pela orientação, pelo apoio, pela confiança, paciência, incentivo e amizade;

Ao Dr. Guido Link e Dr. Morsi Mahmoud por terem me recebido e por toda a ajuda prestada no KIT;

Aos meus tios e primos pela maravilhosa família que tenho;

A todos meus amigos e amigas pelo carinho e incentivo;

Aos meus companheiros de Venice 113 Jonas, Grégori, Fernando, Mau e Du pelos bons momentos;

Ao apoio de meu colegas do LASP Sr. Walter Castro, Diego, Rodrigo, Juan Pablo, Marcio e Polly (que já foi embora) pelo incentivo e discussões;

Aos IC's do Lasp que estão e passaram por lá e especialmente à Camilla Mendes, Karina Albarice, João Paulo Fernandes, Luiza Santos, Thomas Kotani por ter me ensinado a orientar, espero aperfeiçoar mais e mais;

Ao Nelson Maruyama pela amizade e importante doação;

Aos técnicos do LCE Sr. Manoel Denari, Diego Coimbra, Vitor Mendes, Vinícius Maiorano, Leandro Cardili, Renato Strozi, Maria Helena Racy e Ana Claudia Moretti Vieira pelas análises, amizade e cafezinhos;

Ao Gino que, embora tenha ficado pouquinho tempo conosco, nos deu muita alegria;

Às pessoas formidáveis que conheci no KIT e na casa do Sr. Fuchs em Karlsruhe;

Aos professores e funcionários do DEMa;

Ao CNPq e PPGCEM pelo apoio financeiro e à CAPES pela bolsa concedida de intercâmbio.

RESUMO

A presente tese teve como objetivo a sinterização por micro-ondas em uma etapa nas frequências de 2,45 GHz e de 30 GHz e o desenvolvimento da sinterização em duas etapas (*two-step sintering*) por micro-ondas (MW-TSS) em 2,45 GHz de composições semicondutoras nanoestruturadas à base de ZnO para aplicação em varistores. A síntese dos aditivos nanoestruturados dos óxidos de Mn, Cu, Cr, Co, e Bi com partículas inferiores a 100 nm baseada na troca catiônica de sal/polímero solúvel foi desenvolvida e aperfeiçoada. Após a preparação e conformação, as pastilhas foram sinterizadas ultrarrapidamente a uma taxa de aquecimento de 100°C/min a 2,45 GHz e a 20 °C/min a 30 GHz, ambas com patamar de 10 minutos, e, na sinterização em duas etapas, o tempo de patamar t_2 não foi superior a uma hora. A MW-TSS possibilitou reduzir o tamanho médio de grão do ZnO puro de 4,85 μm para 2,85 μm e o aumento da densidade, de 96,9% para 97,9%. Para a composição Matsuoka nano, a sinterização a 30 GHz mostrou-se mais efetiva, atingindo coeficiente de não linearidade α de 37 e densidade de 96,5%. A adição de cobre à composição melhorou o valor de α , chegando a 71,4 em 2,45 GHz. No entanto, a sinterização em duas etapas por micro-ondas permitiu a redução do tamanho médio de grão e o aumento das propriedades elétricas, atingindo de 40 na composição sem cobre e, com a adição de cobre, 83 e o campo elétrico de ruptura chegando a 14 kV/cm, com tamanho de grão sempre inferior a 3 μm , e, na melhor condição em que as propriedades elétricas foram otimizadas, de apenas 1,84 μm . Embora o tamanho médio de grão atingido não se situe na escala nanométrica, a sinterização por micro-ondas mostrou-se efetiva na obtenção de varistores com excelentes propriedades elétricas, atingindo-se microestruturas mais finas quando a técnica de sinterização em duas etapas por micro-ondas é aplicada em tempos muito reduzidos para ambas as técnicas de uma etapa e duas etapas. Os processos difusionais acelerados relativos aos possíveis efeitos não térmicos causados pelo processamento em micro-ondas foram também abordados.

**MICROWAVE ULTRAFAST ONE-STEP AT 2,45 AND 30 GHz AND
TWO-STEP SINTERING OF NANOSTRUCTURED ZnO MULTICOMPONENT
TO VARISTOR APPLICATION**

ABSTRACT

This thesis is aimed at one-step microwave sintering at frequencies of 2.45 GHz and 30 GHz and the development of two-step microwave sintering (MW-TSS) at 2.45 GHz of ZnO-based nanostructured semiconductor compositions for application in varistors. The synthesis of nanostructured additives Mn, Cu, Cr, Co and Bi oxides with particles below 100 nm, based on the cationic exchange of soluble salt/polymer was developed and improved. After preparation and conformation, the samples were ultra-rapidly sintered at heating rates of 100 °C/min at 2.45 GHz and 20 °C/min at 30 GHz, both at 10 minutes of holding time, and in the two-step sintering the t_2 holding time did not exceed one hour. The MW-TSS technique enabled us to reduce the pure ZnO average grain size from 4.85 μm to 2.85 μm while increasing density from 96.9% to 97.9%. For the Matsuoka nano composition, sintering at 30 GHz proved more effective, reaching a non-linear coefficient α of 37 and a density of 96.5%. The addition of copper to the composition improved the value of α , reaching 71.4 at 2.45 GHz. However, the two-step sintering by microwave permitted a reduction in the average grain size and an increase in the electrical properties, reaching α of 40 in the copper-free composition, and with the addition of copper it reached 83 with the breakdown electrical field achieving 14 kV/cm, with average grain size always below 3 μm , and, in the best condition in which the electrical properties were optimized, of merely 1.84. Although the average grain size attained is not located within the nanometric scale, sintering by microwave proved effective in obtaining varistors with excellent electrical properties, achieving finer microstructures when the two-step sintering by microwave technique is applied, with greatly reduced times for both one-step and two-step sintering techniques. The accelerated diffusional processes relative to the possible non-thermal effects caused by the microwave processing were also discussed.

PUBLICAÇÕES

Periódicos:

- GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A. Nanostructure evolution of ZnO in ultra-fast microwave sintering. **Materials science forum**, v. 691, p. 65-71, 2011.
- FERNANDES, J. P. C.; GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Monoqueima de porcelanas esmaltadas em forno de micro-ondas. **Cerâmica** (São Paulo. Impresso), 2013. (aceito para publicação)
- GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave induced synthesis of nanocrystalline boron carbide by direct carbothermal reduction of boric acid. (submetido)
- GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave-assisted hybrid sintering studies of nanocrystalline ZnO: effect of heating rate. (submetido)

Capítulos em livros:

- GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave-Assisted Synthesis of TiC by Carbothermal Reduction. In: J. P. Singh; Narottam P. Bansal; Takashi Goto; Jacques Lamon; Sung R. Choi; Morsi M. Mahmoud; Guido Link. (Org.). **Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites IV - Ceramic Transactions**. 1ªed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012, v. 234, p. 93-98.

Congresso Internacional (trabalho completo):

- GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2011). Microwave-assisted Synthesis of TiCN by Carbothermal Reduction. 13th INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICROWAVE AND RF HEATING, TOULOUSE. PROCEEDINGS OF 13th INTERNATIONAL CONFERENCE ON

MICROWAVE AND RF HEATING - AMPERE 2011. 5 a 8 de setembro/2011 – Toulouse – França. Cépaduès-Éditions, 2011. p. 205-208.

Congresso Nacional (trabalho completo):

- FERNANDES, J. P. C.; GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2012). Monoqueima de porcelanas esmaltadas em forno de microondas. ANAIS DO 56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2012, Curitiba. (Prêmio 2º melhor trabalho do 56º CBC).

Congresso Internacional (resumo):

- GUNNEWIEK, R. F. K. ; KIMINAMI, R. H. G. A., (2012). Microwave-assisted carbothermal reduction: an alternative approach to synthesizing high performance materials. 2nd GLOBAL CONGRESS ON MICROWAVE ENERGY APPLICATIONS, 2012, 23-27 de junho/2012 - Long Beach - USA.
- GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2012). Fast synthesis of nanostructured multiferroic BiFeO₃ based on polymeric precursor. 21st INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATIONS OF FERROELECTRICS - 11th EUROPEAN CONFERENCE ON APPLICATIONS OF POLAR DIELECTRICS - 4th CONFERENCE ON PIEZORESPONSE FORCE MICROSCOPY AND NANOSCALE PHENOMENA IN POLAR MATERIALS, /2012 – Aveiro – Portugal.
- SANTOS, L. G.; GUNNEWIEK, R. F. K. ; KIMINAMI, R. H. G. A. (2012). Synthesis of nanometric and submicrometric TiC particles by carbothermal reduction using microwave irradiation. THE 5th LATIN AMERICA CONFERENCE ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS, 30 de setembro a 2 de outubro/2012 - São Carlos - SP.
- GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2011). Microwave-assisted synthesis of B₄C by direct H₃BO₃ carboreduction.

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY 2011 CONFERENCE AND EXHIBITION, 16 a 20 de outubro/2011 – Columbus - USA.

- GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2011). Microwave-assisted synthesis of TiC by carbothermal reduction. MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY 2011 CONFERENCE AND EXHIBITION, 16 a 20 de outubro/2011 – Columbus - USA.

Congresso Nacional (resumo):

- GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2013). Two-step sintering por micro-ondas de ZnO nanoestruturado. 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 19 a 22 de maio/2013 – Natal - RN.
- YASNÓ G., J. P.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2013). Síntese do ZrC por redução carbotérmica assistida por micro-ondas e seu efeito no tamanho de partículas. 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 19 a 22 de maio/2013 – Natal - RN.
- SANTOS, L. G.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2013). Síntese de carbeto de titânio por redução carbotérmica. XX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFSCar, 8 a 10 de janeiro/2013 - São Carlos - SP.
- MENDES, C. F.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2012). Síntese e caracterização de óxido de manganês (III) nanoestruturado obtido por troca catiônica sal solúvel/polímero. 56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 3 a 6 de junho/2012 – Curitiba – PR.
- YASNÓ G., J. P.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2012). Síntese de ZrC por redução carbotérmica assistida em micro-ondas. 56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 3 a 6 de junho/2012 – Curitiba – PR.

- GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2012). Sinterização ultrarrápida por micro-ondas de composição varistora nanoestruturada de ZnO com baixa concentração de dopante. 56° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 3 a 6 de junho/2012 – Curitiba – PR.
- GUNNEWIEK, R. F. K.; MENDES, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2011). Sinterização por micro-ondas de matriz nanoestruturada de ZnO dopada com Bi₂O₃. 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 29 de maio a 1° de junho/2011 - Porto de Galinhas – PE.
- GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2011). Obtenção de nitreto de titânio em forno de micro-ondas. 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 29 de maio a 1° de junho/2011 - Porto de Galinhas – PE.
- FERNANDES, J. P. C.; SOUTO, P. M.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2011). Análise de Propriedades Mecânicas de Peças Esmaltadas Sinterizadas por Micro-ondas. 55° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 29 de maio a 1° de junho/2011 - Porto de Galinhas – PE.
- FERNANDES, J. P. C.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2011). Avaliação das Propriedades Mecânicas de Porcelanas Esmaltadas Sinterizadas em Forno de Micro-ondas. 9ª JORNADA CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UFSCar, 26 a 30 de setembro/2011 - São Carlos – SP.
- ALBARICE, K. U.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2011). Propriedades mecânicas de cerâmicas de alumina de geometria simples obtidas por colagem de barbotina. 9ª JORNADA CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UFSCar, 26 a 30 de setembro/2011 - São Carlos – SP.
- MENDES, C. F.; GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2011). Sinterização ultrarrápida por micro-ondas de matriz nanoestruturada de ZnO

dopada com Bi_2O_3 . 9ª JORNADA CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UFSCar, 26 a 30 de setembro/2011 - São Carlos – SP.

- FERNANDES, J. P. C. ; CURADO, E. M. ; GUNNEWIEK, R. F. K.; SOUTO, P. M. ; KIMINAMI, R. H. G. A., (2010). Monoqueima e biqueima de porcelana esmaltada de geometria complexa por micro-ondas. 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DO MATERIAIS, 21 a 25 de novembro/2010 - Campos do Jordão – SP.
- GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2010). Nanoestruturas de ZnO sinterizadas em forno de micro-ondas sob altas taxas de aquecimento. 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DO MATERIAIS, 21 a 25 de novembro/2010 - Campos do Jordão – SP.
- GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A., (2010). Síntese de nanopó de ZnO: efeito da secagem na evolução morfológica da decomposição térmica. 54º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 30 de maio a 2 de junho/2010 - Foz do Iguaçu – PR.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xv
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 ZnO	3
2.2 Varistores	5
2.3 Varistores de ZnO	7
2.3.1 Microestrutura e papel dos aditivos	18
2.3.2 Varistores de tamanho reduzido	25
2.4 Síntese de nanopós	27
2.5 Sinterização	36
2.5.1 Sinterização por micro-ondas	38
2.5.2 Sinterização por micro-ondas de nanopós	46
2.5.3 Sinterização em duas etapas (<i>two step sintering</i>)	47
2.5.4 Sinterização em duas etapas por micro-ondas	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Síntese e caracterização dos óxidos nanoestruturado	53
3.1.1 Síntese dos óxidos	53
3.1.1.1 Poliacrilato de amônio	53
3.1.1.2 Soluções dos cátions	54
3.1.1.3 Complexação	54
3.1.1.4 Calcinação	55
3.1.2 Caracterização dos óxidos sintetizados	56
3.1.2.1 Análise de área superficial por BET	56

3.1.2.2 Difração de raios X	58
3.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura	58
3.1.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão	59
3.2 Sinterização e caracterização dos corpos de prova	59
3.2.1 Caracterização da matriz de ZnO nanoestruturado	59
3.2.2 Preparo das composições e prensagem isostática	60
3.2.3 Dilatometria convencional das composições ZnONB, ZnO-05Bi(n) e ZnO-05Bi(A)	62
3.2.4 Sinterização assistida por micro-ondas	63
3.2.4.1 Sinterização assistida por micro-ondas de 2,45 GHz (MW)	63
3.2.4.2 Sinterização assistida por micro-ondas de 30 GHz (MW-30)	64
3.2.4.3 Sinterização em duas etapas assistida por micro-ondas (MW- TSS)	64
3.2.5 Caracterizações das pastilhas sinterizada	66
3.2.5.1 Porosidade e densidade aparentes e densidade relativa	66
3.2.5.2 Análise microestrutural	67
3.2.5.3 Caracterização do comportamento elétrico	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1 Síntese de nanopós	71
4.1.1 Síntese de óxido de manganês nanoestruturado	72
4.1.2 Síntese de óxido de cobalto nanoestruturado	77
4.1.3 Síntese de óxido de cobre nanoestruturado	81
4.1.4 Síntese de óxido de cromo nanoestruturado	85
4.1.5 Síntese de óxido de bismuto nanoestruturado	88
4.1.6 Conclusões parciais	91
4.2 Sinterização por micro-ondas	93
4.2.1 Sinterização por micro-ondas de 2,45 GHz	93
4.2.1.1 Sinterização do ZnONB	93
4.2.1.1.1 Caracterização do pó ZnO Nabond	94
4.2.1.1.2 Dilatometria de ZnONB	95
4.2.1.1.3 Sinterização assistida por micro-ondas de ZnONB	97
4.2.1.2 Sinterização dos ZnO-05Bi (n) e (A)	103

4.2.1.2.1 Dilatometria de ZnO-05Bi (n) e (A)	103
4.2.1.2.2 Sinterização assistida por micro-ondas de ZnO-05Bi (n) e (A) ...	105
4.2.1.2.3 Caracterização elétrica de ZnO-05Bi (n) e (A)	108
4.2.1.3 Sinterização de ZBSCM-05	111
4.2.1.4 Sinterização de Mnano	122
4.2.1.5 Sinterização de Mnano-Cu	129
4.2.1.6 Comparação entre as composições ZBSCM-05, Mnano e Mnano- Cu	135
4.2.2 Sinterização por micro-ondas de 30 GHz	139
4.2.3 Sinterização em duas etapas por micro-ondas	151
4.2.3.1 Sinterização em duas etapas por micro-ondas de ZnONB	152
4.2.3.2 Sinterização em duas etapas por micro-ondas de Mnano	166
4.2.3.3 Sinterização em duas etapas por micro-ondas de Mnano-Cu	174
4.2.3.4 Considerações sobre a MW-TSS	182
4.3 Discussões finais	184
5 CONCLUSÕES	193
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	195
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	197
APÊNDICE A	217

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Relação dos reagentes para o preparo das soluções.....	54
Tabela 3.2 – Faixa de temperatura e taxa de aquecimento utilizadas nas análises TG e DSC e temperatura de calcinação para cada um dos complexos de poliacrilato	56
Tabela 3.3 – Características do nanopó de ZnO Nabond	60
Tabela 3.4 – Relação dos em porcentagem molar para cada uma das composições	61
Tabela 3.5 – Resumo das condições de sinterização em duas etapas por micro-ondas das composições ZnONB, Mnano e Mano-Cu	65
Tabela 3.6 – Densidades teóricas de cada composição	67
Tabela 4.1 – Propriedades elétricas e microestruturais das composições ZnONB	108
Tabela 4.2 – Propriedades elétricas e microestruturais das composições: a) ZnO-05Bi (A) e b) ZnO-05Bi (n)	109
Tabela 4.3 – Características microestruturais e propriedades elétricas da composição ZBSCM-05 sinterizada por micro-ondas em diversas condições	120
Tabela 4.4 – Características microestruturais e propriedades elétricas da composição Mnano sinterizada por micro-ondas de frequência 2,45 GHz em diversas condições	128
Tabela 4.5 – Características microestruturais e propriedades elétricas da composição Mnano-Cu sinterizada por micro-ondas em diversas condições	133
Tabela 4.6 – Características físicas e propriedades elétricas da composição Mnano sinterizada a 30 GHz	145
Tabela 4.7 – Características físicas e propriedades elétricas da composição Mnano-Cu sinterizada a 30 GHz	147
Tabela 4.8 – Tamanho médio de partículas para cada óxido sintetizado medido de formas distintas	185

Tabela 4.9 – Resumo das propriedades físicas dos varistores e seu método de sinterização (OS-2,45: sinterização em uma etapa por micro-ondas a 2,45 GHz; OS-30: sinterização em uma etapa por micro-ondas a 30 GHz; MW-TSS: sinterização em duas etapas por micro-ondas; TSS: sinterização convencional em duas etapas e conv: sinterização convencional). 189

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática da célula unitária do ZnO. As esferas maiores representam os ânions de oxigênio enquanto as menores e mais escuras representam os cátions Zn^{2+} [3]	4
Figura 2.2 – Representação da curva J-E típica de um varistor	8
Figura 2.3 – Esquema da dupla camada de Schottky antes e depois da aplicação de um campo elétrico	13
Figura 2.4 – Mero do ânion acrilato	33
Figura 2.5 – Representação do processo de complexação de um cátion e formação do óxido	34
Figura 2.6 – Elementos de um magnetron (a) e de um girotron (b) [100-101]	39
Figura 2.7 – Esquema representativo da sinterização em uma e duas etapas por micro-ondas	51
Figura 3.1 – Fluxogramas do processo de síntese (a) e do processo de sinterização (b)	69
Figura 4.1 – Análise termogravimétrica de PA-Mn A: a) TG e derivada e b) DTA	73
Figura 4.2 – Difrátogramas das amostras PA-Mn A calcinada a 360 °C, 380°C e 400 °C por duas horas	74
Figura 4.3 – Difrátograma do PA-Mn A decomposto termicamente a 480 °C por 120 minutos	75
Figura 4.4 – Micrografia em MET do pó obtido pela calcinação do PA-Mn A a 480 °C por 2 horas. A micrografia traz também o padrão de difração de elétrons confirmando a cristalinidade do pó	76
Figura 4.5 – Morfologia segundo MEV do pó PA-Mn A calcinado a 480 °C por duas horas: a) presença de aglomerado leve e b) morfologia equiaxial com partículas em torno de 50 nm	77

Figura 4.6 – Análises termogravimétricas (a) e análise térmica diferencial (b) do pó liofilizado PA-Co N	78
Figura 4.7 – Difratoograma do pó PA-Co N calcinado a 480 °C por duas horas. Os picos de difração correspondem à fase cúbica de face centrada tipo espinélio Co_3O_4 e coincidem ao padrão JCPDS número 42-1467	79
Figura 4.8 – Micrografia em MEV do óxido de cobalto sintetizado: a) presença de aglomerados de baixa resistência e b) presença de partículas equiaxiais homoganeamente distribuídas	80
Figura 4.9 – Microscopia eletrônica de transmissão do óxido de cobalto obtido através da calcinação a 480 °C, por duas horas, doolato policrilato/cobalto e respectiva difração de elétrons.....	80
Figura 4.10 – Análises térmicas do pó PA-Cu N: a) TG e b) DSC	82
Figura 4.11 – Difratoograma do pó PA-Cu N calcinado a 280 °C, por duas horas, mostrando claramente a existência dos óxidos cúprico e cuproso..	83
Figura 4.12 – Micrografias de MEV do pó PA-Cu N calcinado a 280 °C por duas horas: a) presença de aglomerados e b) partículas aparentemente rugosas de cerca de 170 nm	84
Figura 4.13 – Micrografias em MET do óxido de cobre sintetizado a partir doolato policrilato/cobre: a) aspecto geral do aglomerado; b) detalhe de região do aglomerado apontando a presença de partículas multigeométricas; c) foto em campo escuro mostrando a presença de grande quantidade de particulado fino e d) difração de elétrons de uma região aleatória mostrando a cristalinidade do pó sintetizado	85
Figura 4.14 – DRX do óxido de cromo sintetizado pela decomposição térmica do PA-Cr N a 480 °C por 2 horas. Todos os picos coincidem com o padrão JCPDS número 38-1479	86
Figura 4.15 – Morfologias em MEV do pó sintetizado: a) presença de aglomerado mole e b) presença de nanopartículas de 51 nm	87
Figura 4.16 – Micrografia em MET do pó calcinado sendo possível observar a presença de nanopartículas muito finas e arredondadas	88
Figura 4.17 - Análises térmicas do pó PA-Bi N: a) TG e b) DSC	90

Figura 4.18 – Difratoograma do pó PA-BI N calcinado a 420 °C por 120 minutos em que é possível notar a presença de duas fases: α -Bi ₂ O ₃ e subcarbonato de bismuto (Bi ₂ O ₂ CO ₃)	90
Figura 4.19 – Micrografias em MEV do pó calcinado: a) aglomerado e b) detalhe das partículas	91
Figura 4.20 – Padrão de difração de raios X para o matriz ZnO Nabond. Todos os picos correspondem à fase hexagonal zincita e coincidem com o padrão JCPDS número 34-1451	94
Figura 4.21 – Aspecto morfológico em MEV: a) pó ZnO Nabond e b) pastilha prensada	95
Figura 4.22 – Dilatometria convencional de ZnONB	96
Figura 4.23 - Gráfico da densidade inferida pela retração linear em função da temperatura	97
Figura 4.24 – Densidade relativa e retração linear em função da temperatura de sinterização em micro-ondas da amostra ZnONB	98
Figura 4.25 – Micrografia em MEV de ZnONB sinterizada por micro-ondas a uma taxa de aquecimento de 100 °C/min, mantidas por 10 minutos a: a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C, d) 950 °C, e) 1000 °C, f) 1050 °C, g) 1100 °C, h) 1150 °C e i) 1200 °C	99
Figura 4.26 – Curvas de densidade relativa à teórica e tamanho médio de grão em função da temperatura para as amostras ZnONB sinterizadas em micro-ondas	100
Figura 4.27 – Curva de dilatometria das composições ZnO-05Bi (n) e (A) comparadas à curva de ZnONB	104
Figura 4.28 – Microestrutura em MEV das composições ZnO-05Bi (n) à esquerda (a, c, e, g e i) e (A) à direita (b, d, f, h, j) nas temperaturas: a) 850 °C (SE), b) 850 °C (SE), c) 900 °C (BSE), d) 900 °C (BSE), e) 950 °C (BSE), f) 950 °C (SE), g) 1000 °C (BSE), h) 1000 °C (SE), i) 1100 °C (BSE) e j) 1100 °C (BSE)	106
Figura 4.29 – Densidade relativa e tamanho médio de grãos em função da temperatura para as composições ZnO-05Bi (n) e (A), chamadas no gráfico de Bin e BiA, respectivamente	107

Figura 4.30 – Curvas de densificação e de retração linear em função da temperatura de sinterização em micro-ondas para a composição ZBSCM-05	112
Figura 4.31 – Curvas de densidade relativa e de tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização em micro-ondas, para a composição ZBSCM-05	113
Figura 4.32 – Micrografias em MEV das amostras polidas e atacadas quimicamente da composição ZBSCM-05 sinterizadas por micro-ondas a: a) 800 °C (SE), b) 850 °C (SE), c) 900 °C (BSE), d) 950 °C (BSE), e) 1000 °C (BSE), f) 1050 °C (BSE), g) 1100 °C (BSE), h) 1150 °C (BSE) e i) 1200 °C (BSE)	114
Figura 4.33 – Presença constante de contornos de grão invertidos quando há adição de antimônio ao ZnO: a) flechas brancas indicam possível presença de espinélio, b) aumento mostrando detalhes do IB, c) região em que procedeu o mapeamento elementar em linha e d) mapeamento elementar em linha de um ponto específico	116
Figura 4.34 – Mapeamento elementar da amostra ZBSCM-05 sinterizada por micro-ondas a 1000 °C: acima, da esquerda para a direita, são as fotos em BSE, seguidas do mapeamento do zinco, oxigênio e Sb; abaixo, os mapeamentos do Bi à esquerda, seguido do, Mn e Cu	117
Figura 4.35 – Mapeamento elementar da amostra ZBSCM-05 sinterizada por micro-ondas a 1200 °C: acima, da esquerda para a direita, são as fotos em BSE seguidas do mapeamento do zinco, oxigênio e Sb; abaixo, os mapeamentos do Bi à esquerda, seguido do, Mn e Cu	118
Figura 4.36 – Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada temperatura de sinterização da composição ZBSCM-05	121
Figura 4.37 – Curvas da composição Mnano: a) densidade relativa e retração linear em função da temperatura de sinterização; b) densidade relativa e tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização	123

Figura 4.38 – Micrografias em MEV da composição Mnano sinterizada por micro-ondas nas temperaturas: a) 800 °C (SE), b) 850 °C (SE), c) 900 °C (BSE), d) 950 °C (BSE), e) 1000 °C (BSE), f) 1050 °C (BSE), g) 1100 °C (BSE), h) 1150 °C (BSE) e i) 1200 °C (BSE)	125
Figura 4.39 - Mapeamento elementar da composição Mnano sinterizada por micro-ondas a 950 °C: acima, da esquerda para a direita, são as fotos em BSE, seguidas do mapeamento do zinco, do oxigênio, e bismuto; abaixo, os mapeamentos do Sb à esquerda, seguido do cobalto, cromo e manganês	126
Figura 4.40 – Curvas de campo elétrico de ruptura em função da densidade de corrente em cada temperatura de sinterização	128
Figura 4.41 – Curvas da composição Mnano-Cu: a) densidade relativa e retração linear em função da temperatura de sinterização; b) densidade relativa e tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização	130
Figura 4.42 – Curvas comparativas entre as composições Mnano e Mnano-Cu: a) densidade relativa e; b) tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização	131
Figura 4.43 – Micrografias em MEV da composição Mnano-Cu sinterizada por micro-ondas nas temperaturas: a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C, d) 950 °C, e) 1000 °C, f) 1050 °C, g) 1100 °C, h) 1150 °C e i) 1200 °C. (SE)	132
Figura 4.44 – Curvas de campo elétrico de ruptura em função da densidade de corrente em cada temperatura de sinterização da composição Mnano-Cu	134
Figura 4.45 - Mapeamento elementar da composição Mnano-Cu sinterizada por micro-ondas a 1000 °C: acima, da esquerda para a direita são as fotos em BSE, seguidas do mapeamento do zinco e do oxigênio; no centro, à esquerda, os mapeamentos do bismuto, do Sb e seguido do cobalto; abaixo e à esquerda, o cromo e manganês, e por último o cobre	135

Figura 4.46 – Curvas comparativas das composições ZBSCM-05, Mnano e Mnano-Cu: a) densidade relativa, b) tamanho médio de grão, c) coeficiente de não linearidade e d) campo elétrico de ruptura em função da temperatura de sinterização	137
Figura 4.47 – Curvas comparativas de corrente de fuga em função da temperatura de sinterização das composições ZBSCM-05, Mnano e Mnano-Cu	139
Figura 4.48 – Curvas de densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho médio de grão (c) em função da temperatura de sinterização a 30 GHz das composições Mnano e Mnano-Cu	141
Figura 4.49 – Micrografias em MEV da composição Mnano sinterizadas sob frequência de 30 GHz por 10 minutos, a taxa de aquecimento de 20 °C/min: a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C, d) 950 °C, (SE); e) 1000 °C, f) 1050 °C, g) 1100 °C, h) 1150 °C e i) 1200 °C, (BSE)	143
Figura 4.50 – Micrografias em MEV da composição Mnano-Cu sinterizadas sob frequência de 30 GHz por 10 minutos, a taxa de aquecimento de 20 °C/min: a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C, (SE); d) 950 °C, e) 1000 °C, f) 1050 °C, g) 1100 °C, h) 1150 °C e i) 1200 °C, (BSE)	144
Figura 4.51 – Curvas comparativas dos tamanhos médios de grão e campos elétricos de ruptura em função da temperatura de sinterização da composição Mnano processada por micro-ondas, a frequências de 2,45 e 30 GHz	147
Figura 4.52 – Curvas comparativas do coeficiente de não linearidade (a) e do campo elétrico de ruptura (b) em função da temperatura de sinterização das composições Mnano e Mnano-Cu sinterizadas em 30 GHz	149
Figura 4.53 – Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente das composições: a) Mnano e b) Mnano-Cu	150
Figura 4.54 – Densidade relativa para cada uma das 36 condições utilizadas em TSS-MW	154
Figura 4.55 – Tamanho médio de grão para cada uma das condições de sinterização MW-TSS do ZnONB	155

Figura 4.56 – Sinterização por micro-ondas (MW) da composição ZnONB: densidade relativa (linha cheia) e tamanho médio de grão (linha tracejada) em função da temperatura de sinterização nos tempos de 1 e 10 minutos (MW1 e MW10)	155
Figura 4.57 – Micrografias em MEV da composição ZnONB sinterizadas em T_2 de 850 °C do conjunto 1000 °C (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min e do conjunto 1200 °C (d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min	157
Figura 4.58 – Micrografias em MEV da composição ZnONB sinterizadas em T_2 de 950 °C do conjunto 1000 °C (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min e do conjunto 1200 °C (d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min	157
Figure 4.59 – Densidade relativa e tamanho médio de grão em função do tempo de sinterização para ZnONB sinterizado em uma etapa a 1100°C .	159
Figure 4.60 – Curvas utilizadas para os cálculos do coeficiente difusional e da energia de ativação: a) $\log G$ versus $\log t$, b) gráfico tipo Arrhenius de $\log(G^n/t)$ versus $1/T$	161
Figura 4.61 – Logaritmo das estimativas de defeitos de zinco e oxigênio no ZnO e o logaritmo da concentração de defeitos normalizada para o número de sítios na célula cristalina do ZnO, ambas em função da temperatura	164
Figura 4.62 – Relação entre os tempos de sinterização por micro-ondas e convencional, em função do tamanho de partícula para cada temperatura de sinterização	165
Figura 4.63 – Densidade relativa para cada uma das 36 condições utilizadas em TSS-MW da composição Mnano	167
Figura 4.64 – Tamanho médio de grão para cada uma das condições de sinterização MW-TSS do Mnano	168
Figura 4.65 – Micrografias em BSE cada um dos tempos de patamar t_2 de 10, 30 e 60 minutos e T_2 de 850°C dos conjuntos 1000 °C ((a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min), 1100 °C ((d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min) e 1150 °C ((g) 10 min, (h) 30 min e (i) 60 min)	169

Figura 4.66 – Micrografias em BSE de cada um dos tempos de patamar t_2 de 10, 30 e 60 minutos e T_2 de 950°C dos conjuntos 1000 °C ((a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min), 1050 °C ((d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min), 1100 °C ((g) 10 min, (h) 30 min e (i) 60 min) e 1150 °C ((j) 10 min, (k) 30 min e (l) 60 min)	170
Figura 4.67 – Coeficiente de não linearidade da composição Mnano sinterizada por MW-TSS em cada um das condições	173
Figura 4.68 – Campo elétrico de ruptura da composição Mnano sinterizada por MW-TSS em cada um das condições	173
Figura 4.69 – Corrente de fuga da composição Mnano sinterizada por MW-TSS em cada um das condições	174
Figura 4.70 – Densidade relativa para cada uma das 36 condições utilizadas em TSS-MW da composição Mnano-Cu	175
Figura 4.71 – Tamanho médio de grão para cada uma das condições de sinterização MW-TSS do Mnano-Cu	176
Figura 4.72 – Micrografias em BSE da composição Mnano-Cu de cada um dos tempos de patamar t_2 de 10, 30 e 60 minutos e T_2 de 850°C dos conjuntos 1000 °C ((a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min), 1050 °C ((d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min) e 1100 °C ((g) 10 min, (h) 30 min e (i) 60 min)	177
Figura 4.73 – Micrografias em BSE da composição Mnano-Cu de cada um dos tempos de patamar t_2 de 10, 30 e 60 minutos e T_2 de 900°C dos conjuntos 1000 °C ((a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min), 1050 °C ((d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min) e 1100 °C ((g) 10 min, (h) 30 min e (i) 60 min)	178
Figura 4.74 – Micrografias em BSE da composição Mnano-Cu de cada um dos tempos de patamar t_2 de 10, 30 e 60 minutos e T_2 de 950°C dos conjuntos 1000 °C ((a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min), 1050 °C ((d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min) e 1100 °C ((g) 10 min, (h) 30 min e (i) 60 min)	179
Figura 4.75 – Coeficiente de não linearidade da composição Mnano-Cu sinterizada por MW-TSS em cada um das condições	180

Figura 4.76 – Campo elétrico de ruptura da composição Mnano-Cu sinterizada por MW-TSS em cada uma das condições	181
Figura 4.77 – Corrente de fuga da composição Mnano-Cu sinterizada por MW-TSS em cada uma das condições	182
Figura A.1 - Figura explicativa do gráfico de densidade relativa para cada uma das 36 condições de processamento	218

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas são quimicamente únicas e, pela quase infinidade de combinações de óxidos e não óxidos, apresentam diversas propriedades de interesse tecnológico e científico.

O aumento da quantidade de equipamentos eletrônicos e a crescente demanda energética mundial impulsionam pesquisas de base e de cunho tecnológico para o desenvolvimento de dispositivos cujas propriedades otimizadas possam atender esta demanda.

Dentre os diversos materiais cerâmicos, o ZnO vem sendo aplicado nas mais diversas situações devido à versatilidade de suas propriedades, em destaque suas propriedades semicondutoras. O ZnO, quando devidamente dopado, apresenta características elétricas não ôhmicas a partir de certo nível de tensão e pode ser aplicado em reguladores de tensão ou protetores de surto elétrico ativo, chamados de varistores ou resistores variáveis. Devido ao alto índice de descargas atmosféricas no território nacional, supressores de surtos elétricos de excelente absorção de energia e ampla faixa de trabalho são necessários para proteger a rede e os equipamentos a ela conectados. Os varistores são também utilizados em microeletrônica na regulação de voltagem.

A redução dimensional e a miniaturização desses componentes são um desafio tecnológico pois nem sempre suas propriedades são mantidas quando em tamanhos diminutos, sendo elas microestruturalmente dependentes. Destarte, tanto a matéria-prima como os métodos de processamento são fundamentais para se obterem tais dispositivos.

Pós com características nanométricas têm sido cotados como excelentes matérias-primas na produção de dispositivos cuja microestrutura seja submicrométrica ou nanométrica. A obtenção de pós homogêneos nanométricos ainda é um desafio, já que as técnicas ou são dispendiosas em tempo e custo, ou produzem pós heterogêneos ou micrométricos. Devido à alta energia de ativação para densificação e crescimento, os pós, quando são sinterizados, tendem a apresentar microestruturas com tamanhos de grãos que

excedem a faixa nano, ou seja, abaixo de 100 nm, isto principalmente em processos convencionais de sinterização.

Existem basicamente três modos de impedir o crescimento de grão: adição de dopantes que interfiram na cinética de crescimento, redução da temperatura de sinterização ou do tempo. Adição de dopantes supressores de crescimento muitas vezes deteriora as propriedades almejadas do dispositivo. Tempo e temperatura são inversamente correlacionados: redução na temperatura significa tempo maior de processamento e menores tempos necessitam, no entanto, de temperaturas mais elevadas, o que não significa necessariamente a densificação e desenvolvimento das propriedades almejadas nas peças cerâmicas.

Diante dos desafios apresentados, a presente tese visou o desenvolvimento de nova rota química de síntese de pós nanoestruturados aplicáveis como dopantes na obtenção de varistores. A rota desenvolvida é muito ágil e baseia-se na complexação metalopoliméricas de sais e polímeros hidrossolúveis sem a necessidade de envelhecimento sob aquecimento, procedida de calcinação a temperaturas relativamente baixas, obtendo-se óxidos cristalinos nanoestruturados. Não obstante, a obtenção de varistores de alto desempenho foi objeto de pesquisa desta tese. Composições varistoras cuja base é óxido de zinco foram sinterizados em micro-ondas em uma etapa e sob altas taxas de aquecimento e curtos intervalos de patamar. Além disso, uniu-se a sinterização por micro-ondas à técnica de sinterização em duas etapas (*two-step sintering*, TSS) no intuito de melhorar o controle microestrutural e reduzir as dimensões dos dispositivos aliada à melhoria nas suas características e propriedades.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ZnO

Dentre os óxidos semicondutores, o ZnO, puro ou dopado, é um dos mais versáteis, amplamente pesquisado e utilizado pois, devido ao fato de apresentar valor da largura da banda proibida de 3,2 eV à temperatura ambiente, ele pode ser aplicado em diversas áreas tais como: elétrica, magnética, piezoelétrica e eletro-óptica. Pode ser também utilizado em dispositivos óticos e magnéticos, catalíticos, sensores, protetores de surtos elétricos dentre outros. Tais dispositivos são encontrados na forma de filmes finos que, pelas espessuras diminutas, são considerados objetos bidimensionais (2D) ou peças convencionalmente tridimensionais de maiores espessuras (*bulks* 3D), porém o grande desafio atual é o controle do tamanho final dos grãos durante a sinterização de nanopartículas de ZnO com ou sem os dopantes.

A célula cristalina é do tipo wurtzita, cujos parâmetros da rede hexagonal compacta são $a = 3,25 \text{ \AA}$, $c = 5,026 \text{ \AA}$ e $c/a = 1,54$ e pertence ao grupo espacial P6₃mc. Na célula unitária (figura 2.1), os ânions ocupam os pontos de rede enquanto os cátions ocupam metade dos interstícios resultantes [1-2]. A densidade teórica do óxido de zinco puro é reportada como de $5,606 \text{ g/cm}^3$. O ponto de fusão é alto, $\sim 1975 \text{ }^\circ\text{C}$, porém sublima a temperaturas de pouco mais de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. O Zn ocupante dos interstícios tetraedrais resulta numa estrutura simétrica não centrada, que ocasiona um vetor de polarização espontâneo e exibe um tensor piezoeétrico equivalente aos dos GaN e AlN, sendo o ZnO um candidato à aplicação em dispositivos que requerem acoplamento eletromecânico [3-4]. O ZnO, por não ser estequiométrico e contar com cátions intersticiais em excesso (Zn_{1+x}O , x podendo atingir valores de até 0,07 dependendo da pressão parcial de oxigênio) é um óxido semicondutor intrínseco do tipo n , cuja resistividade varia de 0,01 a $1 \text{ } \Omega\text{cm}$.

Unalam *et al.* [5] obtiveram nanofios de ZnO alinhados utilizando aquecimento e calcinação por micro-ondas de precursores depositados em diferentes substratos. Os autores sugeriram algumas aplicações para essa morfologia do ZnO desde LED's até *coatings* antirreflexo. A área catalítica tem grande interesse para aplicação de ZnO devido à sua alta área superficial e atividade catalítica [6-8], e na área de sensores. Chang *et al.* [9-10] fizeram diversos estudos da aplicabilidade ZnO nanoestruturado na forma de nanofios em sensores de pressão e gases como o monóxido de carbono. O ZnO é também muito consumido pela indústria de cosméticos, especialmente em protetores solares, pois tem a importante propriedade de absorção do espectro na região ultravioleta (UV) e como carga cerâmica em polímeros para aumento da resistência à degradação expostos a radiações UV.

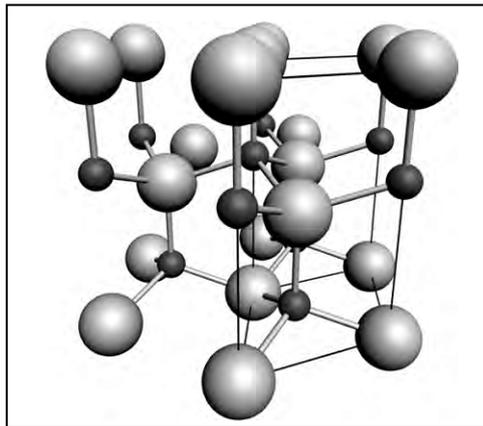


Figura 2.1 – Representação esquemática da célula unitária do ZnO. As esferas maiores representam os ânions de oxigênio enquanto as menores e mais escuras representam os cátions Zn^{2+} [3].

Os principais tipos de defeitos no ZnO dependem da atmosfera, da temperatura e do dopante e são representados segundo a notação de Kröger-Vink [11-12]: V'_{Zn} , V''_{Zn} , $V_{\dot{O}}$, $V_{\ddot{O}}$, Zn_i , Zn_i^{\cdot} , D_{Zn}^{\cdot} e D_i^{\cdot} , sendo os dois últimos átomos doadores e receptores externamente incorporados. A semicondutividade natural do tipo *n* advém do zinco intersticial, e sua condutividade elétrica é proporcional à concentração desses defeitos. Dentre os defeitos apresentados, o zinco intersticial é o que apresenta maior

coeficiente difusional e, para aplicação em varistores, desempenha um papel importante em sua estabilidade.

A condutividade aumenta com a temperatura e concentração dos defeitos Zn intersticiais, sendo a presença majoritária de Zn_i em baixas temperaturas e de $Zn_i^{\cdot\cdot}$ em temperaturas elevadas, porém diminui com o aumento da pressão parcial de oxigênio.

Mesmo os materiais aplicados em catálise requerem a dopagem do ZnO para a aquisição das propriedades almejadas e não são raros os dispositivos à base de ZnO dopado, por exemplo a dopagem do ZnO com Mn, Co e Ni que possibilita o aparecimento do ordenamento ferromagnético à temperatura acima da ambiente, materiais chamados de semicondutores magnéticos diluídos (DMS).

Dentre os dispositivos à base de ZnO dopados mais utilizados estão os varistores ou resistores variáveis, aplicados comumente como protetores de surtos elétricos ou reguladores de voltagem.

2.2 Varistores

As cerâmicas exibem diversas propriedades e as eletrônicas têm grande interesse tecnológico já que é possível o desenvolvimento de novos dispositivos ou melhoria dos já existentes. Uma importante propriedade eletrônica é o comportamento não ôhmico (ou não linear) exibido por algumas cerâmicas, sendo de importância tecnológica já que tal efeito de comportamento corrente-voltagem é responsável pelo desenvolvimento de dispositivos protetores de surtos elétricos, chamados de resistores dependentes de corrente, resistores não lineares, resistores variáveis, supressores de surto ou simplesmente *varistores*. Os varistores são supressores de estado sólido que limitam surtos de voltagem de poucos volts a milhares de volts [13]. Nesses materiais, a resistência do material cai à medida que a voltagem aumenta, tornando-se condutores em voltagens transientes, também chamados protetores ativos ou inteligentes. Os varistores são vantajosos em comparação aos diodos supressores transientes, já que

absorvem mais energia além de poderem operar de forma bipolar em correntes alternadas ou contínuas, em contraponto ao diodo Zener, que é também utilizado como supressor de surto ou limitador de tensão; são versáteis e aplicáveis em proteção de circuitos eletrônicos de baixa voltagem a redes elétricas de surtos de descargas elétricas de milhares de volts.

A aplicação de varistores em proteção ativa contra surtos de descarga elétrica em redes elétricas de origem principalmente atmosférica tem sido crescente no Brasil. Segundo dados do INPE [14], caem cerca de seis raios por quilômetro quadrado anualmente no Brasil, e as descargas atmosféricas são a principal causa de quedas de abastecimento de energia elétrica, sendo que 70% dos desligamentos na transmissão e 40% na distribuição são ocasionados por descargas elétricas, o que justifica a necessidade de proteção. Os varistores são o principal meio de proteção da rede elétrica e a melhora no tempo de resposta em nanossegundos é essencial para a eficiente proteção. Os componentes são normalmente degradados após a proteção da rede, sendo descartados e substituídos. No entanto, evitam-se prejuízos maiores com a substituição de componentes de estações e subestações de energia e também com a inutilização dos equipamentos residenciais quando são protegidos também de eventuais sobrecargas.

Os varistores são conectados em paralelo ao sistema e quando ocorre o aumento da voltagem até determinados valores de acordo com as características de cada varistor, este passa de um componente resistivo a um condutivo com tempo de mudança de nanossegundos. O dispositivo absorve parte da energia da sobrecarga e conduz a outra parte, protegendo assim o sistema. Quando a voltagem excessiva é suprimida e não sofreu degradação, ele volta ao seu estado inicial.

Existem diversos materiais que exibem propriedades não ôhmicas. Os varistores foram primariamente desenvolvidos na década de 1930, e sua composição inicial era de SiC parcialmente sinterizado [15]. Os varistores à base de carvão de silício ainda são utilizados. Eles são compostos de argila e SiC com tamanho médio de grão de 50 a 150 μm sinterizados a baixas

temperaturas, de cerca de 1300 °C, e subsequentemente selados em cápsulas de porcelana [16].

Alguns materiais não usuais vêm sendo estudados quanto a suas características elétricas e apresentam coeficientes de não linearidade muito baixos, inferior a 5, como são os casos de WO_3 puro ($\alpha=2,79$) [17], $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}$ ($\alpha=4,17$) [18], PZN-ST (um material composto de $\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02}(((\text{Zr}_{0,6}\text{Sn}_{0,4})_{0,94})\text{Ti}_{0,98}\text{O}_3))$), cujo coeficiente de não linearidade varia de 3,12 a 3,85 [19], titanato de estrôncio (SrTiO_3) dopado com nióbio que apresenta coeficiente de não linearidade de 3,1 [20].

Atualmente, além dos varistores de SiC, dois outros sistemas têm sido amplamente estudados: o de SnO_2 e o de ZnO — este último, objeto de estudo da presente tese e, comercialmente, o sistema mais difundido.

Varistores de óxido de estanho IV têm sido objeto de estudo de várias pesquisas, já que este é tido como possível substituto de varistores à base de ZnO. Segundo diversos trabalhos, os varistores de SnO_2 apresentam propriedades equivalentes aos de ZnO: α de aproximadamente 60, campo elétrico de ruptura superior a 3000 V/cm e corrente de fuga inferior a 2 μA , apresentando ainda a vantagem da alta condutividade térmica do SnO_2 , possibilitando menor probabilidade de degradação por efeito Joule. Porém existem desvantagens inerentes ao processamento. A temperatura de sinterização é de cerca de 1300°C, enquanto que é possível obter varistores à base de ZnO em temperaturas inferiores aos 1000°C. Outra vantagem do sistema Zn é a resistividade menor dos grãos em voltagens elevadas na região de recuperação, acarretando menor corrente de saturação e maior estabilidade dos varistores de ZnO [21-24].

2.3 Varistores de ZnO

O ZnO puro exibe comportamento linear quando denso, devido à alta condutividade dos grãos, e o comportamento não linear ocorre apenas quando ele é aditivado com óxidos de certos elementos químicos que possibilitem a formação de contorno de grão multielementar. Esses aditivos desempenham

papel fundamental na formação do comportamento não ôhmico para cada sistema; entre eles, a incorporação de óxido de bismuto é das mais importantes (e mais recentemente o óxido de praseodímio), já que ele é tido como essencial na indução do comportamento não ôhmico em sistemas baseados no ZnO devido ao aumento da resistividade no contorno de grão. Outros elementos são adicionados como melhoradores do coeficiente de não linearidade, retentores de crescimento de grão, aceleradores de crescimento de grão, estabilizadores, dentre outros. Normalmente, essa adição total não é superior a 5% e inclui diversos elementos, sendo os principais o bismuto, antimônio, manganês, cobalto, cromo, silício e alumínio [25].

Os modelos e teorias sobre o comportamento de varistores, dentre eles o modelo de condução no contorno de grão e os processos de falha e degradação, são geralmente baseados em varistores de ZnO, extrapolados para outros sistemas.

Os varistores apresentam uma curva de corrente-voltagem típicas, como pode ser vista na figura 2.2, e é comumente dividida em três regiões como explicado a seguir.

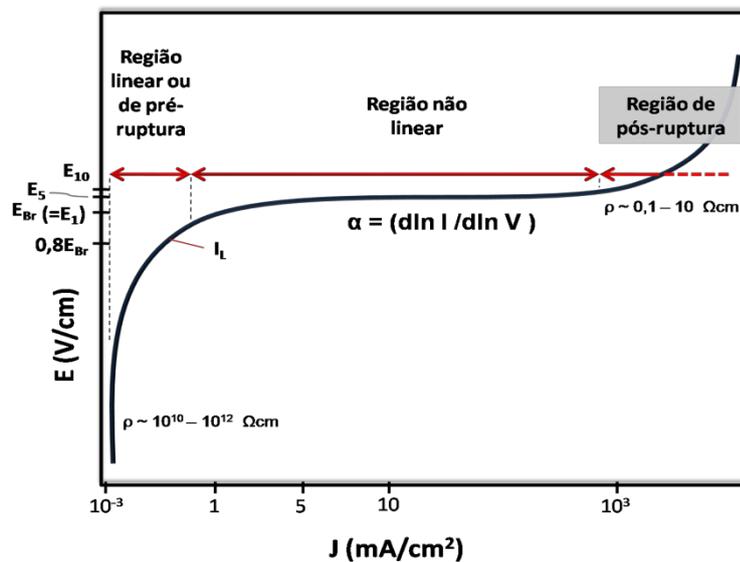


Figura 2.2 – Representação da curva J-E típica de um varistor.

As três regiões da curva de corrente-voltagem são:

- região I: chamada região de pré-ruptura ou região ôhmica. É uma região de baixa densidade de corrente, inferior a 10^{-1} mA/cm², cujo comportamento é altamente resistivo (resistividade entre 10^{10} e 10^{12} Ωcm) e é controlado pelo contorno de grão, o que caracteriza o varistor como um material necessariamente policristalino. Alguns autores dividem essa região em duas sub-regiões sendo a primeira a região ôhmica propriamente dita e a segunda, a região de pré-ruptura. Essa região determina o limite de operação do campo elétrico aplicado e a perda de potência do varistor [13];

- região II: comumente chamada de região intermediária não linear. É a região principal de um varistor e se estende por 6 a 7 ordens de magnitude de corrente. Essa região, no entanto, indica a voltagem ou sobrevoltagem que o varistor suprime durante um surto. Os varistores comportam-se não linearmente segundo a relação de corrente-voltagem da equação 2.1, em que α é o coeficiente de não linearidade e indica a qualidade do varistor, sendo desejáveis valores superiores a 30 para a maioria das aplicações, I a corrente aplicada, V a voltagem e C uma constante intrínseca ao material.

$$I = \left(\frac{V}{C}\right)^\alpha \quad (2.1)$$

- a terceira região (III), conhecida como região de recuperação, é região de alta densidade de corrente ($>10^3$ A/cm²), com característica linear, e de baixa resistividade (entre 0,1 e 1 Ωcm). Essa região indica o limite de operação do dispositivo e é controlada pela impedância do próprio grão [12].

A curva da figura 2.2 é fundamental para o conhecimento de muitos parâmetros de um dispositivo, e dela pode-se determinar o nível de proteção do dispositivo calculando-se o coeficiente de não linearidade, que pode ser expresso segundo a equação 2.2:

$$\alpha = \frac{d(\ln I)}{d(\ln V)} \quad (2.2)$$

No entanto, o parâmetro α da equação 2.2 pode ser determinado empiricamente segundo a relação da equação 2.3:

$$\alpha = \frac{\log(I_2/I_1)}{\log(V_2/V_1)} \quad (2.3)$$

V_1 e V_2 são as voltagens nas correntes I_1 e I_2 respectivamente ($I_1 < I_2$). Visto que tais dispositivos podem ser produzidos com diferentes geometrias, e que a diferença de potencial e a corrente são sensíveis a essas configurações, a normalização de tais efeitos possibilita a comparação dos parâmetros sem a interferência geométrica deles. A normalização é feita calculando-se α em função do campo elétrico E e da densidade de corrente J , que nada mais são do que a diferença de potencial aplicada à espessura do dispositivo, dada em volts por centímetro (V/cm), e a corrente aplicada em uma certa área, que corresponde à área do eletrodo, dada em ampères por centímetro quadrado (A/cm^2), respectivamente.

Não há uma faixa específica determinada de densidade de corrente (J_1 e J_2) para os cálculos das propriedades do varistor, já que ela depende da composição e processamento dos materiais, porém são assumidos valores entre 0,1 a 10 mA/cm^2 , sendo os mais usuais as faixas de 1 a 5 mA/cm^2 e de 1 a 10 mA/cm^2 .

Segundo Matsuoka [25], além da faixa de operação, o coeficiente de não linearidade é sensível à temperatura de atuação do varistor, e para varistores cuja matriz é o ZnO, pode ocorrer a redução de valores de 50 à temperatura ambiente a valores inferiores a 30 em 200°C e pode-se chegar a valores inferiores a 5 quando o varistor está em operação a 800°C.

Outro parâmetro importante é a determinação da voltagem em que o dispositivo deixa de ser resistivo e torna-se condutivo, ou seja, o início de operação do varistor. A voltagem não linear (ou campo elétrico não linear), também um parâmetro calculado a partir da curva I-V (ou J-E), é definida como a voltagem inicial de não linearidade ou voltagem de ruptura, calculado logo

acima da região de transição. Dados empíricos mostram que comumente a voltagem de transição (ou de ruptura) localiza-se em densidades de corrente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$, definida como $E_{0,5}$ e, mais genericamente, E_r . A voltagem não linear ou tensão de ruptura (V_r) pode ser calculada dividindo-se o campo elétrico medido em $E_{0,5}$ pela espessura (e) do dispositivo, em centímetros. Não há um valor definido de J para o cálculo de E_r , e é calculado mais comumente em densidade de corrente de 1 mA/cm^2 , dependendo das características do dispositivo.

É possível calcular a voltagem da barreira de potencial (V_{GB}) segundo a equação 2.4, onde t é a distância entre os eletrodos (assumindo-se que as faces são paralelas à espessura do dispositivo antes da deposição do eletrodo), e D o tamanho médio dos grãos.

$$V = \frac{tV_{GB}}{D} \quad (2.4)$$

Assumindo que a microestrutura é uniforme, V_{GB} é constante e intrínseca ao interior do grão. Valores usuais de V_{GB} variam entre 2 e 4 V (26-27)

A existência da barreira de potencial é essencial ao funcionamento do varistor, e o modelo da dupla barreira de Schottky é adequado na descrição de alguns fenômenos inerentes à condução eletrônica na zona não linear e à resistividade na zona de pré-ruptura, adequado apenas para elucidar o efeito em grãos individualmente.

O modelo da dupla barreira de Schottky proposto consiste em assumir dois grãos idênticos e é adequado para descrever a região em que vazamento de corrente. Em alguns casos, descreve também a região de alta densidade de corrente, porém limita-se a explicar o transporte eletrônico em contornos de grãos individuais. O contorno de grão é composto do mesmo material do interior do grão, porém contém defeitos e dopantes, o que torna o nível de Fermi diferente do grão. A diferença entre os níveis de Fermi do grão e o de seu contorno leva à formação da barreira de potencial Φ_b . Em um sistema em

equilíbrio sem aplicação de nenhuma diferença de potencial, os elétrons migram para o contorno de grão sendo aprisionados pelos defeitos e atuando como uma camada de área negativa (n_i) deixando do outro lado da camada sítios doadores de carga positiva. A altura dessa barreira no estado de equilíbrio pode ser calculada resolvendo-se a equação de Poisson, cujo resultado é apresentado na equação 2.5, onde e é a carga do elétron, Φ_b a altura da barreira de potencial, ϵ a permissividade relativa, ϵ_0 a permissividade no vácuo e n_0 a concentração de carregadores no grão e $Q_i=n_i e$.

$$\Phi_b(V = 0) = \frac{Q_i^2}{8e\epsilon\epsilon_0 n_0} \quad (2.5)$$

A distância da barreira de depleção d pode ser calculada segundo a equação 2.6, no estado de equilíbrio, ou seja, $V=0$, como sendo:

$$d = \frac{Q_i}{2n_0} \approx \left(\frac{e\Phi_b}{n_0} \right)^2 \quad (2.6)$$

Se o grão é muito condutor, a barreira decresce até colapsar e ocorre aumento da corrente de fuga em voltagens muito baixas, na região de pré-ruptura, em contraponto, se o grão é muito isolante, não há formação da barreira. Se o nível de Fermi é muito baixo, os estados podem não ser preenchidos. Russel *et al.* [29] conduziram um experimento para observar diretamente a barreira de Schottky em varistores de ZnO usando o modo de coleta de cargas, CC, algumas vezes referenciado como corrente induzida por feixe de elétrons (EBIC) de um microscópio eletrônico de varredura; e foi possível identificar contornos de grão em que os efeitos da dupla camada podem ser vistos.

Ao aplicar-se uma diferença de potencial V , a estrutura de banda varia (figura 2.3) e há um desvio no nível de Fermi, ocorrendo o fluxo de elétrons que escapa pelo contorno de grão, efeito conhecido como emissão termiônica,

neste caso emissão térmica eletrônica. A equação 2.7 é a resposta da altura da barreira quando aplicada uma voltagem V , onde Φ_0 é o valor de polarização zero ou estado neutro que, segundo a literatura, varia entre 0,6 e 0,8 eV [12, 15, 30-31].

$$\Phi(V) = \Phi_0 \left(1 - \frac{V}{4\Phi_0}\right)^2 \quad (2.7)$$

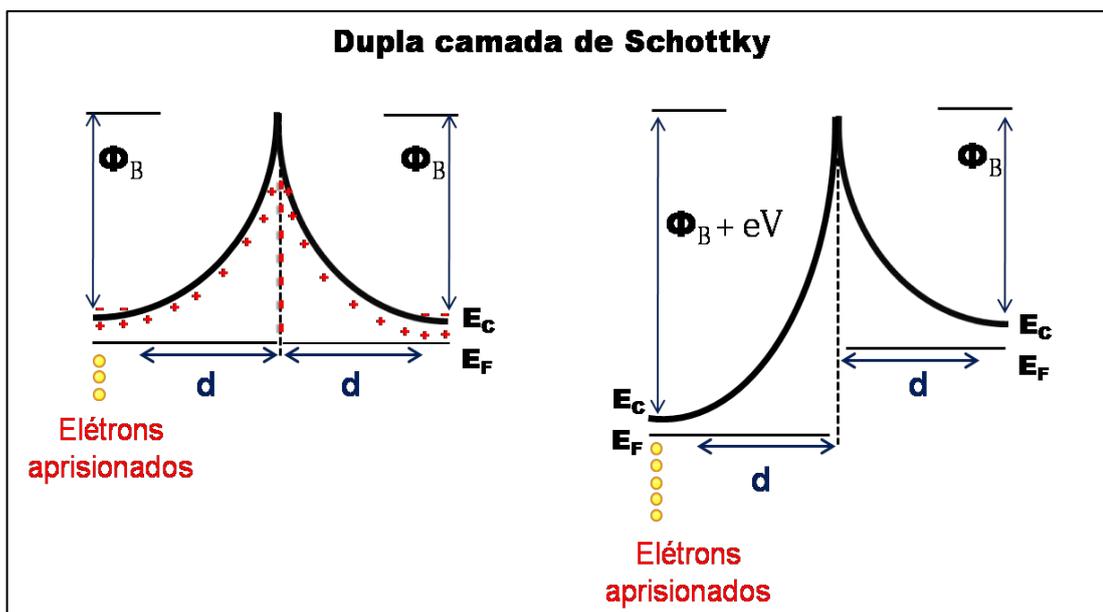


Figura 2.3 – Esquema da dupla camada de Schottky antes e depois da aplicação de um campo elétrico.

Em termos práticos, a altura da barreira de potencial na região de pré-ruptura pode ser calculada pelo gráfico de Arrhenius de $\ln(\rho)$ por $1000/T$ em diferentes temperaturas de operação T (em Kelvin), segundo a equação 2.8, onde r é a resistividade na região linear a uma temperatura de operação, r_0 é um fator pré-exponencial e k , a constante de Boltzmann [27].

$$r = r_0 \exp\left(\frac{\phi}{kT}\right) \quad (2.8)$$

O campo elétrico de ruptura, E_r é definido como sendo o ponto de transição entre a região ôhmica e não ôhmica, e na curva J-E é o ponto de inflexão. Para fins práticos, E_r normalmente é calculado em $J = 1 \text{ mA/cm}^2$ ou $J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$.

A corrente de fuga (I_L) é um parâmetro que determina a perda de potência quando o dispositivo está em operação e a voltagem de transição que o dispositivo pode suportar sem ocorrer aquecimento. É normalmente definida como a corrente calculada em valores de 70 a 80% da voltagem ou do campo de transição, ou seja, $0,7$ a $0,8E_r$. Valores baixos de I_L inferiores a $100 \mu\text{A}$ são desejáveis, já que altas correntes de fuga levam a aquecimento excessivo do dispositivo. A homogeneidade microestrutural junto à escolha de aditivos é imprescindível para a obtenção de cerâmicas com baixos valores de I_L , visto que dopantes tipo doadores ou receptores no contorno de grão de ZnO e baixa dispersão na curva de distribuição de tamanho de grão junto à homogeneidade no contorno são os principais fatores intrínsecos ao dispositivo para baixos valores de corrente de fuga. Os fatores extrínsecos são a tensão aplicada, temperatura de operação e tempo de duração do pulso — este último relacionado com o tempo de vida do dispositivo.

A corrente de fuga pode ser dividida em duas componentes: a capacitiva, preponderante na região de pré-ruptura, e a resistiva I_R , responsável pelo efeito Joule e aquecimento do varistor na região não linear. I_R é dependente da voltagem, tempo e temperatura de operação.

A principal função de um varistor é a proteção de um equipamento ou sistema contra sobrevoltagem ou surto elétrico, e pode ser submetido a vários tipos de surto, de baixas ou altas duração e intensidade e deve ser estável à variação de temperatura além de absorvê-los. O dispositivo deve entrar em operação rapidamente, ou seja, atingir campo elétrico de ruptura e alternar, de altamente resistivo a muito condutivo, em tempo inferior a 1 ns . O dispositivo deve também dissipar a energia absorvida durante o surto e retornar rapidamente à temperatura de operação, sendo que a geometria reduzida e propriedades térmicas intrínsecas, como a condutividade térmica e o calor específico, são fatores primordiais. As características microestruturais do

material são também fatores a serem levados em consideração em se falando de absorção de energia, sendo preferível uma distribuição estreita no tamanho de grão, densidade elevada e homogênea, e composição química desejável no contorno de grão, já que a não uniformidade na densidade do dispositivo pode acarretar aumento na corrente de fuga localizada e temperatura não uniforme.

Imediatamente após a alternância de resistivo para condutivo no surto, a corrente e a temperatura variam devido à absorção de energia. Essa energia absorvida pelo dispositivo pode ser estimada segundo a equação 2.9, onde k é a constante de Boltzmann; C_p , o calor específico (em $\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$); T_1 e T_2 , as temperaturas iniciais e a atingida durante o surto ($T_2 > T_1$); I_1 e I_2 , as corrente em T_1 e T_2 ; ρ , a densidade do material, em g/cm^3 ; e Q , a energia de ativação.

$$E = \frac{C_p k T_1 T_2 \rho}{Q} \ln \frac{I_2}{I_1} \quad (2.9)$$

Após o surto, o dispositivo deve dissipar totalmente a potência absorvida sem qualquer alteração em suas propriedades ou microestrutura, porém repetidos surtos podem levar à degradação. O dispositivo deixa de ser funcional quando a magnitude da potência gerada durante um surto excede a da potência dissipada. Nesse ponto, a corrente de fuga atinge um valor crítico pelo menos duas vezes superior ao de quando o varistor ainda estava disponível para operação.

O fenômeno de degradação ou envelhecimento é definido como as mudanças nos parâmetros elétricos devido ao carregamento do dispositivo. A curva I-V, depois do processo de degradação, é deslocada na direção de maiores correntes de fuga, indesejáveis já que isso proporciona perdas de potência no sistema em que o dispositivo foi instalado. Além disso, aumento na corrente de fuga pode acarretar maior possibilidade de ocorrência do efeito Joule e conseqüente aquecimento descontrolado do dispositivo.

O envelhecimento é associado à diminuição da barreira de potencial por dois mecanismos [15, 12]:

1) migração de íons na direção do fluxo de corrente: íons carregados positivamente como Zn_i^{\bullet} e outros migram para os interstícios da interface carregada negativamente, convertendo os defeitos negativos, que funcionam com armadilhas para os elétrons, para defeitos neutros, diminuindo a barreira de potencial e, conseqüentemente, aumentando a corrente de fuga;

2) dessorção de oxigênio no contorno de grão principalmente pela evaporação e eliminação da fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ no contorno de grão.

O primeiro mecanismo é reversível com tratamento térmico a cerca de 600 °C para a redifusão dos íons para o interior do grão, recriando os defeitos com cargas negativas no contorno. Outro método de melhorar a estabilidade do contorno e contornar a degradação pelo primeiro mecanismo é adicionar cátions monovalentes na composição, tais como K^+ , Na^+ e Ag^+ , que se difundem no contorno do grão e ocupam os interstícios, impedindo a difusão de outros elementos, especialmente o zinco. Porém devem-se adicionar tais dopantes com cautela, pois podem tornar o contorno de grão mais condutivo, reduzindo a barreira de potencial e conseqüente aumento em I_L

O coeficiente de taxa de envelhecimento K_T pode ser calculado segundo a equação 2.10, onde I_{L0} e I_L são as correntes de fuga medidas inicialmente e após um tempo t respectivamente.

$$I_L = I_{L0} + K_T t^{1/2} \quad (2.10)$$

O tempo em operação do dispositivo é tão importante que He *et al.* [32] utilizaram microeletrodos em varistores ZnO-Bi/Sb/Mn/Cr/Co/Si para verificar o processo de degradação em contornos de grãos individualmente. Os autores verificaram que, quando em operação por 48 horas a 135 °C, os valores de I_L aumentaram e os de α diminuíram drasticamente em voltagem de 0,85 do valor de V a 1mA, ou seja, em voltagem ligeiramente superior à voltagem de ruptura.

Além do processo de degradação, o varistor pode ainda falhar mecanicamente devido à aplicação de um pulso de corrente elevada. Os dois principais mecanismos de falha de um varistor estão associados à densidade

de corrente e à duração do pulso. Os dois tipos de falha de um varistor são a falha por trinca e a falha pontual [12, 15].

A primeira ocorre quando há um pulso muito curto ($<10^{-4}$ s) de duração, e densidade de corrente elevada, maior que 2 kA/cm^2 . A mecânica deste tipo de fratura ocorre, quando um pulso curto aquece localmente muito mais rápido que o varistor pode se expandir, ocasionando compressão elástica que excede a resistência do material. Isso depende das dimensões do dispositivo. Varistores de menor espessura apresentam trincas radiais, enquanto que os com maiores razões de aspecto tendem a fraturar diametralmente ou próximo ao centro.

O segundo tipo de falha ocorre necessariamente com a aplicação de corrente alternada ou contínua, em que o tempo de pulso muito maior que o da falha por ruptura ($>100 \mu\text{s}$). A densidade de corrente é inferior a 2 kA/cm^2 , aplicada por um período mais prolongado, ocasionando maior probabilidade de aquecimento por efeito Joule. Normalmente esse tipo de falha ocorre em pontos heterogêneos microestruturais.

Análise de falha em varistores pode ser útil no processo de controle de qualidade dos dispositivos para aplicação em proteção de surtos elétricos de origem atmosférica ou curto circuito em redes de alta potência. Ao aplicar-se um surto de 1 kA/cm^2 com forma de onda $8 \times 20 \mu\text{s}$ (que significa que o pico é alcançado em $8 \mu\text{s}$ e decai a 50% do valor em $20 \mu\text{s}$), é possível separar os varistores mais propensos às falhas termomecânicas por surtos. Os restantes devem ser submetidos a testes de absorção de alta energia, descartando os não apropriados e, por fim, teste de vida útil [12,15]. As descargas atmosféricas, geralmente, têm forma de onda de $8 \times 350 \mu\text{s}$, solicitando severamente o varistor: o dispositivo deve suportar a primeira etapa de solicitação termomecânica e também suportar a absorção de energia por um tempo mais prolongado, dissipando-a rapidamente e voltando ao estado inicial de operação.

Os varistores podem ser divididos em varistores de alta voltagem, cuja faixa de operação é de 1 kV a 1 MV, com absorção de energia da ordem de megajoules e pico de corrente de 100 kA. A disposição de montagem de tais

varistores é feita alinhando-se em série diversos discos individuais. Varistores de média voltagem operam na faixa de 24 a 1000 V, e os varistores de baixa voltagem operam em tensões inferiores a 24 V [13].

Varistores de alta ou média voltagem são microestruturalmente distintos dos varistores de baixa voltagem; este último apresenta poucos grãos com tamanho médio superior a 5 μm .

Dessa forma, fica evidente o papel composicional e microestrutural e também da geometria do dispositivo para a qualidade de um varistor.

2.3.1 Microestrutura e papel dos aditivos

O ZnO é a base dos varistores atuais e, para apresentar propriedades úteis à aplicação em supressores de surto ou reguladores de voltagem, necessita ser dopado ou aditivado com óxidos metálicos, normalmente uma combinação de mais de um aditivo, já que, como visto em seção anterior, esse óxido puro é muito condutor. O trabalho expoente e pioneiro no estudo da influência de óxidos metálicos nas propriedades não lineares do ZnO foi conduzido por Matsuoka [25], no início dos anos 70. O varistor primordial de zinco continha não mais que 3%-mol de aditivos, sendo 1%-mol de Sb_2O_3 e 0,5%-mol de cada um dos óxidos a seguir: Bi_2O_3 , CoO, MnO e Cr_2O_3 , sinterizados em temperaturas superiores a 1150 °C, atingindo valores de α de 50 a 1350 °C com grãos de aproximadamente 10 μm e camada de segregação de 1 μm . O autor verificou que CoO, MnO e Cr_2O_3 não induzem o aparecimento da não linearidade, porém a adição de Bi_2O_3 e Sb_2O_3 , especialmente do primeiro, induz o aparecimento de α diferente de 1, retornando a 1 em temperaturas excessivas. O MnO e o CoO previnem a evaporação de óxido de bismuto, e o óxido de antimônio retém o crescimento de grão.

O processo de formação química do contorno de grão é complexo, e a complexidade se intensifica com a adição de mais dopantes e de sua quantidade.

Os dois principais aditivos reportados como indutores de não linearidade no sistema ZnO são os óxidos de bismuto e o de praseodímio,

sendo o bismuto o mais usual. Além desses, o óxido de vanádio também é promissor.

Adição de óxido de bismuto promove a sinterização via fase líquida, já que ocorre a fusão do Bi_2O_3 em torno de $820\text{ }^\circ\text{C}$, e é importante no processo difusional de íons no contorno de grão e formação da barreira de potencial. Durante a temperatura de sinterização, a fase líquida composta de bismuto pode conter até 9%-massa de Zn dissolvido; e, durante o resfriamento lento, o zinco é precipitado no contorno de grão, porém pode permanecer dissolvido na fase amorfa quando a peça é resfriada rapidamente. O óxido de bismuto é um material polimórfico e pode ocorrer em diversas fases: α , β , δ e γ , além da amorfa, dependendo das condições de sinterização e resfriamento. As fases tetragonal β e cúbica de corpo centrado γ são metaestáveis e formam-se em certas condições de processamento, porém a fase α , dificilmente, ou praticamente não ocorre, pois as fases β e δ são mais facilmente formadas no contorno de grão, além da estabilização da fase β em presença do antimônio, que é constituinte comum de varistores.

A fase monoclinica α existe na temperatura ambiente no óxido de bismuto puro e, quando aquecida a aproximadamente $730\text{ }^\circ\text{C}$, transforma-se em $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ cfc, fase excelente condutora de oxigênio. Durante o resfriamento, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ transforma-se em $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ novamente pela formação das fases intermediárias tetragonal β e ccc γ , que podem coexistir em pontos triplos da microestrutura. As fases β e γ podem reagir com pequenas quantidades de ZnO dissolvido durante a sinterização e quando o óxido de bismuto ainda permanece líquido. As fases formadas apresentam isomorfismo com as fases de β e γ do Bi_2O_3 : $\text{Bi}_{7,65}\text{Zn}_{0,35}\text{O}_{11,83}$ associada à β e as fases $\text{ZnBi}_{38}\text{O}_{60}$ e $\text{ZnBi}_{48}\text{O}_{73}$ associadas à fase γ . As fases isomórficas são difíceis de distinguir, exceto com uma difratometria muito bem acurada e as distâncias interplanares perfeitamente determinadas [33]. Estudos menos recentes conduzidos por Takemura *et al.* [34] sugerem que a transformação de fase β para γ reduz o coeficiente de não linearidade do sistema. O tratamento térmico é importante quando se deseja reter uma ou outra fase e, quando efetuado a $850\text{ }^\circ\text{C}$, induz a formação da fase β , segundo o trabalho de Meng *et al.* [35]. Este trabalho

evidenciou o processo de evaporação de bismuto durante a sinterização, mais acentuado próximo à superfície, como também observado por Cong *et al.* [36] tanto na sinterização convencional quanto na sinterização assistida por micro-ondas. Os primeiros propuseram um método de reconstrução do contorno de grão rico em bismuto pelo tratamento térmico pós-sinterização das amostras embebidas por 3 horas em solução de etilenoglicol e nitrato de bismuto.

Senda e Bradt [37] verificaram o decréscimo da energia de ativação de 224 kJ/mol no ZnO puro para 156 kJ/mol quando 4%-massa de Bi₂O₃, que equivale a aproximadamente 0,72%-mol, foi adicionado ao ZnO, e o conseqüente aumento no tamanho de grão, enquanto que a adição de 0,1%-massa de Al₂O₃ a esse sistema aumenta a energia de ativação até 400 kJ aproximadamente [38], oferecendo um recurso ao controle de crescimento de grão, sendo verificada a redução de 50% no seu tamanho médio. A adição de bismuto em pequenas quantidades é suficiente para promover regiões heterogêneas, porém quantidades superiores a 0,09%-mol melhoram a densificação do material até um limite de densidade relativa de 97,5% segundo Chen *et al.* [39], porém promovem o crescimento excessivo do grão.

O óxido de antimônio tem sido reportado como intensificador do coeficiente de não linearidade e da tensão de ruptura [40] e retardador do crescimento de grão devido ao aumento na energia de ativação de crescimento de grão, triplicando esta em comparação ao ZnO puro e quase quintuplicando em comparação ao sistema ZnO-Bi₂O₃ [41]. Mesmo em quantidades pequenas (< 0,02%-mol) e longos tempos de sinterização (250 h) a 1200 °C, o óxido de antimônio previne o crescimento excessivo de grão quando adicionado ao ZnO [42]. Ele se funde a temperaturas inferiores a do bismuto, ~700 °C, porém não diminui a temperatura de densificação do ZnO, ocorrendo justamente o oposto, aumentando a 1000 °C quando dopado com 2%-mol de Sb₂O₃.

O Sb₂O₃ reage com O₂ a 527 °C e forma Sb₂O₅. Em temperaturas entre 700 e 800 °C, a fase trirutilo ZnSb₂O₆ é formada pela reação entre ZnO e Sb₂O₄, e o aumento na temperatura acima de 800 °C possibilita a reação com mais seis óxidos de zinco e forma a fase espinélio α-Zn₇Sb₂O₁₂, ortorrômbica. A fase pirocloro Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄ é formada a temperaturas entre 700 °C e 900 °C

na presença de Bi_2O_3 em sua composição e diminui até desaparecer em quantidade, favorecendo a formação de espinélio com o incremento de temperatura acima de 900°C . É possível manter o espinélio através de resfriamento lento ou estabilizando-o com adição de cromo na composição [27]. A fase pirocloro tem um impacto forte no processo de densificação, enquanto que a fase espinélio inibe o crescimento de grão [43-46].

O óxido de antimônio é o responsável por induzir a formação de contornos de grão invertidos (IB), cujo efeito é chamado de *twinning*, que consiste numa monocamada da fase espinélio. Tal camada possui valores de α idênticos aos do contorno de grão e valores elevados de tensão de ruptura [47]. Os IB's são responsáveis, juntamente com a fase espinélio, por inibirem o crescimento de grão, principalmente nos primeiros estágios da sinterização. O crescimento dos grãos de ZnO é anisotrópico quando há presença de indutores de IB, e sua direção de crescimento exagerada dá-se ao longo da direção do plano do IB e depende da quantidade de Sb_2O_3 . Quanto maior a aditivação, menor o tamanho final de grão [48-50].

A adição de outros óxidos não fundentes, como os de manganês, cromo, cobalto, cobre, níquel, dentre outros, é importante para a melhora nas propriedades varistoras do dispositivo, pois segrega no contorno de grão e melhora as propriedades da dupla camada de Schottky. Cada óxido tem um papel diferente no contorno de grão.

A adição de manganês, juntamente com a do cobalto, tem como principal função aumentar os valores do coeficiente de não linearidade. O manganês pode promover o aparecimento de não linearidade quando aditivado ao ZnO, ao contrário da afirmação de Matsuoka. Quantidades inferiores a 1%-mol de Mn promove valores de α de até 7 e aditivação excessiva de aproximadamente 33% eleva os valores de α a 17,5, este com elevado valor de E_b de 10 kV/cm [51,52]. Abrishami *et al.* [53] sinterizaram ZnO nanoestruturado aditivado com Mn até um máximo de 15%-mol Mn. Os autores mediram as propriedades elétricas e verificaram o aparecimento de comportamento não linear, porém estimaram, de forma errônea, o coeficiente de não linearidade pela aplicação equivocada da equação 2.3 de forma simplificada na faixa

medida. Os autores utilizaram a relação $1/\log(E_2/E_1)$, que corresponde à faixa de atuação de 1 a 10 mA/cm², porém mediram de 1 a 100 mA/cm². Ainda assim, verificaram o aumento no coeficiente de não linearidade até o máximo em nível de aditivção de 2%-mol de manganês sinterizado a 1100°C. Verificaram também o decréscimo de E_{Br} com o aumento da temperatura que pode ser relacionado ao decréscimo do número de barreiras na espessura do dispositivo por causa do crescimento de grãos.

Não há estudo conclusivo sobre a influência do estado de oxidação inicial do manganês sobre as propriedades elétricas, visto que o manganês é multivalente e seu estado de oxidação depende da composição da atmosfera durante a sinterização e da temperatura. O manganês, porém, reduz o valor da energia de ativação para o crescimento de grão a 100 kJ/mol em nível de dopagem de 1,2%-mol para sistemas micrométricos, além de também reduzir o expoente cinético de crescimento de grão n , o que significa que é um promotor no crescimento de grão. Segundo espectroscopia de impedância, cerâmicas aditivadas com manganês apresentam contornos de grão mais resistivos, enquanto que esta propriedade permanece inalterada no interior dos grãos, o que sugere a presença do manganês apenas no contorno do grão auxiliando no transporte de massa para o crescimento de grão [54]. Abrishami *et al.* [53] também verificaram a hipótese anterior, já que até 6%-mol de manganês o tamanho médio de grão aumenta, junto com o aumento da densidade calculada em g/cm³, o que corresponde ao aumento da densidade devido à aditivção de manganês e não simplesmente que o manganês é um agente densificador, pois a densidade relativa à teórica correspondente aos níveis de dopagem não foi calculada. Porém, em aditivção superior a 6%-mol de Mn, há aparente retenção no crescimento de grão e aparecimento da fase ZnMn₂O₄.

O óxido de cobalto é um dos óxidos primordiais em varistores mais convencionais, ou seja, baseados na composição de Matsuoka. O cobalto pode formar, dependendo das condições de síntese, os óxidos de cobalto II (CoO), III (Co₂O₃, facilmente hidratável), e o misto, Co₃O₄, forma equimolar de CoO e Co₂O₃ [55]. Microestruturalmente, a adição de CoO em composições contendo ZnO e Bi₂O₃ não exerce influência no processo de sinterização [56], e o

crescimento de grão e a densidade permanecem inalteradas com a adição crescente do CoO na composição; porém tal óxido é tido como melhorador do coeficiente de não linearidade em cerâmicas de ZnO-Bi sinterizadas até 1050 °C [57] e apresenta acentuada queda em temperaturas superiores [28]. A adição de cobalto, em níveis de até 3% em mol de Co₂O₃, pode baixar a corrente de fuga, aumentando novamente em quantidades superiores, além de também aumentar os coeficientes de não linearidade e o campo elétrico de ruptura [58]. Porém a difusão do Co³⁺ para o interior do grão de ZnO, substituindo o zinco intersticial, pode reduzir o campo elétrico na região de recuperação [59].

Outros óxidos majoritários são o níquel e o cromo [25]. O níquel melhora o coeficiente de não linearidade, diminui a barreira de potencial, aumenta o campo elétrico de ruptura e evita o crescimento excessivo de grão, porém, em concentrações superiores a 3%-mol, ocorre aumento na corrente de fuga [57]. O cromo é também um agente redutor do tamanho médio de grão, pois promove a redução da molhabilidade da fase líquida durante a sinterização [60]. Além disso, o aumento na concentração de óxido de cromo melhora o coeficiente de não linearidade e incrementa a tensão de ruptura, isso devido ao bem ressaltado fato da inibição de crescimento excessivo de grão pelo Cr₂O₃. No entanto, adição de cromo pode aumentar a concentração de portadores de carga na dupla camada, reduzindo a barreira de potencial e consequente aumento na corrente de fuga [61].

O cobre desempenha um papel importante em composições de varistores, embora seu uso e estudo não sejam muito difundidos. Chiou e Chung [28] estudaram a influência do óxido de cobre como único aditivo em matriz de ZnO, formado *in situ* à partir da decomposição de 0,04%-massa a 10%-massa de nitrato de cobre, e constataram o aparecimento do comportamento não ôhmico não superior a 4 com correntes de fuga elevadas, discordante do trabalho anterior conduzido por Kutty e Raghu [62], que atingiu coeficientes de não linearidade de 37, porém ambos verificaram o efeito de retenção de crescimento de grão. Bellini [63-64] desenvolveu um varistor baseado em ZnO e óxido de cobre, e a fase amorfa no contorno formada por

frita de vidro à base de sílica, PbO, B₂O₃ e ZnO, diferentemente dos varistores comerciais, cujo contorno é essencialmente cristalino. O autor estudou a influência do óxido de cobre nas propriedades elétricas e microestruturais deste varistor, que foi sintetizado a partir da decomposição térmica do acetato de cobre em matriz de ZnO homogeneizado pelo processo de liofilização. Os resultados mostraram a efetiva decomposição do precursor e a formação de óxido de densidade superior a 94% com elevada concentração de cobre 5%, coeficiente de não linearidade de 17 e campo elétrico de ruptura elevado de 30 kV/cm em nível de dopagem de 0,5%. A adição de frita de vidro, mesmo em baixos níveis de 0,1%-p, além de melhorar a sinterabilidade do material atingindo-se valores de densidade relativa de 98%, permitiu a obtenção de varistores com excelentes propriedades elétricas: $\alpha = 101$ e $E_r = 24,4$ kV/cm e corrente de fuga de 59 μ A [1]. No entanto, o autor cometeu falha idêntica a Abrishami *et al.* [53] no cálculo de α , utilizando a relação $1/(\log(E_2/E_1))$ na faixa 1 mA/cm² e 5 mA/cm², sendo que $\log(5)$ é 0,699, reduzindo os valores de α em 30%. Gheno *et al.* [65] estudaram, por AFM e EFM, as barreiras de potencial das cerâmicas à base de Cu e constataram que os contornos de grão de ZnO-Cu são heterogêneos e desordenados, e a adição de frita de vidro estabiliza o contorno de grão melhorando as propriedades varistoras.

Outros elementos podem ser adicionados em quantidades muito pequenas. Lítio é adicionado em ppm, pois adição excessiva é deletéria para as propriedades elétricas de um varistor, já que o Li⁺, por ser menor que o Zn²⁺ ($r=0,06$ nm e 0,074 nm respectivamente), difunde-se para o interior do grão de ZnO, podendo torná-lo muito resistivo. Nesse grau de dopagem, o lítio melhora tanto o coeficiente de não linearidade quanto o campo elétrico de ruptura, além de favorecer a formação de espinélio Zn₇Sb₂O₁₂ [66]. O alumínio auxilia no crescimento de grão, quando isso é desejável, e melhora a condutividade elétrica dos grãos de ZnO, o que desloca a região de recuperação (região III) da curva I-V para valores maiores e reduz os valores de tensão residual nessa região. Dopagens excessivas superiores a 0,01%-mol deterioram algumas das propriedades elétricas, como o aumento da corrente de fuga na região de ruptura [67].

Nos últimos anos, tem crescido o interesse pela adição de óxidos terras raras como lantânio, ítrio, praseodímio, cério, térbio, disprósio, e samário a varistores de ZnO. A adição de tais óxidos encarece consideravelmente o varistor e é utilizada em varistores especiais ainda em estudo.

O óxido de praseodímio tem a mesma função do de bismuto de promover a não linearidade. Apesar do custo do óxido misto (III,IV) de praseodímio (Pr_6O_{11}) ser aproximadamente 50% mais elevado que o de óxido de bismuto, ele é utilizado em varistores multicamadas para aplicação em eletrônica [68].

Apesar disso, a aplicação desses tipos de varistores (que contêm terras raras) em alta potência normalmente não é possível devido à baixa tensão de ruptura e aos coeficientes de não linearidade iguais ou inferiores aos de bismuto, porém baixas correntes de fuga são obtidas [68-70]. A adição desses elementos reduz o crescimento de grão e acentua a energia absorvida, no entanto a degradação é intensificada em adições acima de 0,1%-p e praticamente não varia com o tipo elementar, com exceção do samário, apenas com a concentração dos elementos [71]. A degradação Dg é definida como a relação entre os campos elétricos de ruptura medidos antes (E_r) e depois (E_{rd}) da aplicação de pulsos de 5 kA, segundo a equação 2.11. Adição de samário, (Sm_2O_3) também retém o crescimento de grão e ainda apresentam boa estabilidade ao envelhecimento, além de baixa corrente de fuga de 1,10 μA e campo elétrico de ruptura de 3 kV/cm a um nível de dopagem de 0,3% em mol [72].

$$Dg = \frac{(E_r - E_{rd})}{E_r} \times 100 \quad (2.11)$$

2.3.2 Varistores de tamanho reduzido

A busca pela redução do tamanho de dispositivos eletrônicos com a mesma eficiência dos dispositivos convencionais é crescente e, em se falando de varistores, a microestrutura é de extrema importância. Os principais desafios

tecnológicos atuais é a obtenção de nanoestruturas ou submicroestruturas funcionais para aplicação, dentre outras, em varistores, objeto de estudo da presente tese.

Ao reduzir-se dimensionalmente esse dispositivo e excluindo-se a preocupação microestrutural, ou seja, obtenção de varistores reduzidos com a mesma microestrutura dos convencionais, ocorre drástica queda na voltagem de operação deles, já que a voltagem de operação do dispositivo é diretamente proporcional à espessura do dispositivo e inversamente proporcional ao tamanho de grão. Esses varistores de poucas barreiras e poucos grãos são comumente utilizados em microeletrônica.

Esses dispositivos de tamanho reduzido, para apresentar propriedades semelhantes às de geometrias maiores, devem ter reduzido tamanho médio de grão. Além disso, a dissipação energética após o surto em peças de dimensões reduzidas, ou seja, a troca de calor do interior da peça com o ambiente é mais rápida, reduzindo a possibilidade de falha por fratura termomecânica.

Varistores com a mesma eficiência e tamanho reduzido dependem fortemente do controle microestrutural. São vários os fatores que influenciam e devem ser considerados na engenharia de dispositivos para obter uma microestrutura final mais fina. Primeiro, o tamanho das partículas da matéria-prima para redução de um varistor; partículas nanométricas devem ser utilizadas, porém pós de tamanho de partículas diminutos tendem a crescer exageradamente, já que a energia de ativação das partículas é alta. Relativamente à composição química, é dada a preferência por óxidos com características multifuncionais como o de cromo ou, apenas para retenção no crescimento, como o de alumínio; entretanto, podem onerar o componente ou ser deletérias para as propriedades almejadas. A redução da temperatura de sinterização, por sua vez, favorece microestruturas mais finas; todavia, muitas vezes, não são suficientes para a perfeita formação microestrutural do contorno de grão em que são otimizadas as propriedades elétricas. E, por fim, o fator tempo de sinterização, variável termocinética de importância nos processos difusionais de matéria. Assim como temperaturas reduzidas, tempos curtos de

sinterização podem não ser suficientes para a perfeita formação microestrutural no contorno de grão que possibilite melhores propriedades elétricas.

A técnica de sinterização utilizada é vital para a obtenção de microestruturas mais finas, e a sinterização em uma etapa em forno convencional pode não ser a técnica mais adequada quando matérias-primas nanoestruturadas são utilizadas, exceto quando níveis superiores de aditivos retentores de crescimento são utilizados, devendo-se, portanto, recorrer a técnicas mais avançadas, como *spark plasma*, sinterização convencional rápida, processamento assistido em micro-ondas, sinterização em duas etapas e, como desenvolvido na presente tese, sinterização em duas etapas por micro-ondas.

Recentemente diversos trabalhos focaram a síntese e o processamento de nanopós para aplicação de varistores, tanto os óxidos separadamente quanto a síntese da composição completa, alguns deles com excelentes resultados quanto às propriedades elétricas finais. Apesar de a morfologia das partículas estar muito distante da ideal para a fase de compactação, ainda assim, após a sinterização, tal composição atingiu valores de α de até 66,8. Abrishami *et al.* [53] em trabalho cujas propriedades conseguidas já foram evidenciadas anteriormente, utilizaram óxidos nanoestruturados.

Os trabalhos focados em processamento por micro-ondas e em duas etapas serão discutidos em seção oportuna mais adiante.

Dessa forma, a utilização de matérias-primas nanoestruturadas é primordial para possibilitar a obtenção de dispositivos geometricamente reduzidos de alta eficiência, e o desenvolvimento e aprimoramento das técnicas de síntese são de vital importância para a obtenção de dispositivos com melhorias significativas em suas propriedades.

2.4 Síntese de nanopós

As matérias-primas podem ser obtidas naturalmente e utilizadas da forma como foram extraídas, processadas ou sintetizadas. A síntese química

favorece a homogeneidade microestrutural e química das matérias-primas; e técnicas avançadas, algumas vezes onerosas, quer pelo tempo despendido e gasto energético, quer pela necessidade de matérias-primas custosas, possibilitam a obtenção de nanoestruturas.

Há poucos anos, houve a disseminação das vantagens nas propriedades de materiais situados no âmbito nano, que atraiu grande interesse na pesquisa e desenvolvimento tecnológico de técnicas de síntese. As técnicas de obtenção de nanoestruturas são divididas em *top-down* e *bottom-up*. No primeiro conjunto, partem-se de partículas de tamanho maiores obtendo-se partículas menores. Normalmente são técnicas de manipulação física, como por exemplo, a moagem de alta energia ou deformação plástica severa. Nas técnicas do tipo *bottom-up*, as partículas são construídas átomo por átomo ou molécula por molécula chamadas e podem ser de manipulação físicas, por exemplo as deposições físicas por vapor e *sputtering*, ou químicas como as descritas a seguir.

Existem diversas técnicas de síntese de materiais nanoestruturados e não é diferente para materiais cerâmicos, quer sejam óxidos simples, não óxidos ou cerâmicas mais complexas de multióxidos. No entanto, todas as técnicas visam o mesmo objetivo: obtenção de materiais de elevada pureza cujo tamanho de partículas sejam diminutos e que possam ser classificados como nanoestruturados (comumente aceitos como tais quando as partículas sejam inferiores aos 100 nanômetros e que sejam as mais individuais possíveis, ou seja, estejam de forma bem dispersa após a síntese, formando pouco ou nenhum aglomerado).

Uma das técnicas mais simples para obtenção de óxidos simples ou mistos são as rotas líquidas baseadas na precipitação (ou co-precipitação) em que um cátion (ou grupo de cátions), em solução são precipitados normalmente na forma de hidróxidos com o aumento do pH da solução pela adição de bases fortes, como o NH_4OH e NaOH . A solução é normalmente deixada em agitação por algum tempo para completar a reação. O pH ideal de precipitação não é sempre constante no caso de síntese de óxidos mistos, podendo ser controlado para a precipitação de cada constituinte. Por exemplo, o hidróxido de estanho

forma-se na solução a pH muito baixo, de 0,5. Após a formação dos hidróxidos, são submetidos ao tratamento térmico para a formação do óxido. Bastami e Taheri-Nassaj [74] obtiveram uma composição varistora nanoestruturada baseada em SnO_2 por essa técnica. A técnica é bastante difundida, e alguns outros autores a utilizaram para a síntese e precursores, obtendo aglomerados constituídos de nanopartículas primárias [75, 76, 77].

Método de dopagem por recobrimento da matriz nanoestruturada com sais solúveis também é uma técnica que possibilita obter precursores [78].

A síntese hidrotermal baseia-se em soluções aquosas de cátions em que é adicionado algum agente mineralizador, geralmente hidróxidos, ou sementes cuja estrutura cristalina seja idêntica ao cristal a ser formado ou possibilite o crescimento em certa direção cristalográfica. Tais soluções com os agentes mineralizantes são submetidas a tratamentos térmicos prolongados sob pressão [79]. A pressão e temperatura devem ser muito bem controladas, e normalmente a temperatura é muito inferior àquelas utilizadas em processos de calcinação. Diversas morfologias de um mesmo material podem ser obtidas por essa técnica apenas controlando-se o pH e escolhendo-se os sais precursores corretos; algumas delas não facilmente sinterizáveis, como é o caso de nanobastonetes ou geometrias muito distintas de esféricas. Uma variante dessa técnica é a síntese solvotermal que utiliza soluções não aquosas.

Ambas as técnicas necessitam de controle extensivo durante a maturação, já que, após a nucleação homogênea (quando o nucleador é o próprio material) ou heterogênea (quando o nucleador é um agente forasteiro é o próprio material) [4], segue a fase de crescimento que pode ser excessivo se o controle não for adequado, especialmente no caso hidrotermal em que dois fatores termodinâmicos (temperatura e pressão) e cinéticos atuam concomitantemente.

A decomposição térmica direta de alguns sais, como carbonatos e acetatos, pode ser viável para a obtenção de nanopós, como a de ZnO nanoestruturado conseguido durante o trabalho de mestrado de Gunnewiek [4]. Porém, verificou-se a presença de bastonetes, morfologia não muito adequada à compactação quando o pó é calcinado em temperaturas mais baixas. A fase

hexagonal do ZnO foi obtida a 250 °C, porém a presença majoritária de bastonetes impossibilita boa compactação de corpos a verde. A transformação morfológica para grãos equiaxiais dá-se a 350 °C ou superior, o que possivelmente favorece partículas com tamanhos maiores.

A técnica de pirólise por spray foi utilizada por Subasri *et al.* na obtenção de nanopartículas e aplicada em varistores [80].

Em se falando de aquecimento, a técnica de síntese por reação de combustão (ou autopropagante) é uma técnica muito rápida e autossustentável após atingir a temperatura de inflamabilidade. O método possibilita obter óxidos puros e também homogêneos quando se intenciona produzir multióxidos, como é caso de ZnO dopados com os elementos essenciais para aplicação em varistores [81, 82, 83]. Utilizam-se reagentes combustíveis ou redutores (como a ureia) e comburentes ou oxidantes (nesse caso os nitratos). Todavia o controle dos reagentes deve ser feito minuciosamente, já que erro no cálculo pode levar a temperaturas excessivas de combustão. O pico de temperatura atingido durante a combustão é muito mais elevado do que o das técnicas que utilizam processamento térmico para obtenção de nanopós, porém o tempo é muito curto. Essa temperatura excessiva pode, no entanto, levar à formação de muitos aglomerados de difícil cominuição, chamados aglomerados duros, ou mesmo à pré-sinterização das partículas, além de distribuição muito larga de partículas primárias [81] ou de tamanho além da nanoescala. Algumas vezes, ainda, faz-se necessário um tratamento térmico posterior para eliminação de resíduos carbônicos [83].

Ultimamente, tem crescido a atenção em técnicas baseadas em precursores poliméricos devido à ampla gama de materiais passíveis de serem sintetizados, sejam ele óxidos simples ou mistos, ou mesmo a produção de materiais muito complexos pela síntese *in situ* [84], e também a possibilidade de, além dos pós, a conformação em filmes a partir da solução.

As duas principais técnicas baseadas em precursores poliméricos são a sol-gel (e variantes como a citrato-gel) e a Pechini. Ambas baseiam-se na redução da mobilidade dos íons pela formação de cadeias poliméricas na

solução durante a maturação. Com essas técnicas, é possível obter multióxidos muito próximos ou exatamente a estequiometria desejada.

A síntese por sol-gel é também baseada em precursores poliméricos, porém não ocorre a poliesterificação como em Pechini e, sim, em uma série de reações de hidrólise e policondensação para a formação da suspensão coloidal, chamada de sol, que é envelhecida para a formação do gel. Após, segue-se a calcinação para a remoção dos orgânicos e formação dos óxidos. A reação utiliza precursores mais caros que os de Pechini, porém também é possível obter nanopartículas de multióxidos. A técnica não é recente — Ya *et al.* [85] sintetizaram há cerca de quinze anos pós cuja matriz é o ZnO e aditivado dos óxidos de antimônio, bismuto, cobalto, manganês e alumínio com tamanho médio de partículas de 20 nm. Chu *et al.* [86] obtiveram aglomerados de partículas primárias nanométricas, por sol-gel e, após sinterizado, obtiveram corpos densos de tamanho de grão inferiores a 1,5 μm , porém as propriedades elétricas não foram muito satisfatórias. Pillai *et al.* [87] sintetizaram pós multióxidos cujo tamanho médio de partícula é de 19 nm e, posteriormente, sinterizaram em uma e duas etapas esses pós, alcançando-se excelentes resultados microestruturais, de densificação e propriedades elétricas. Mais recentemente, Cheng *et al.* [88] sintetizaram pós para a produção de microvaristores por essa técnica. O avanço dado pelos pesquisadores foi a mistura de dois sóis para a etapa de formação do gel: um deles contendo o bismuto e antimônio em solução, e a outra contendo os outros íons. Os autores sinterizaram os pós e obtiveram densidades elevadas, reduzindo-se à medida que mais alumínio estivesse presente; porém este possibilitou a redução do tamanho médio de grão, fator já discutido anteriormente, além de melhorar o campo elétrico de ruptura.

O método Pechini, que leva o nome do inventor [89], é bem simples e de baixo custo, e consiste na redução da mobilidade dos cátions dissolvidos pela formação de uma rede polimérica macromolecular através da reação de poliesterificação de um poliol e um ácido carboxílico. A utilização de ácidos com mais de um grupo funcional, como o ácido cítrico, possibilita o processo de quelação, que consiste na complexação em uma estrutura cíclica do cátion

metálico e o ligante, que torna a distribuição dos cátions nessa rede bem homogênea e evita a segregação deles como pode ocorrer no método convencional. O método é bem versátil e possibilita a síntese de uma infinidade de óxidos, porém requerem-se tempos de maturação prolongados seguidos da calcinação para retirada dos orgânicos e formação dos óxidos em si. Obtêm-se, entretanto, óxidos com tamanhos de partículas ultrafinas e distribuição estreita.

De forma simples, óxidos únicos podem ser obtidos pelo método Pechini, como a matriz de ZnO que foi facilmente sintetizada a partir do acetato de zinco e a poliesterificação conseguida pela reação do etilenoglicol com ácido cítrico; além de, como relatado anteriormente, formar complexos cíclicos com o Zn^{2+} em solução, obtendo-se ao final da calcinação uma fase bem cristalina e com tamanho médio de partículas de 24 nm [90]. Uma composição varistora multióxidos também é possível com esse método, segundo Peiteado *et al.* [91]. Estes autores obtiveram pós, que depois de sinterizados em forno convencional por 2 horas a 1180 °C, apresentaram os melhores resultados quanto ao menor tamanho médio de grão e campo elétrico de ruptura.

Porém ambas as técnicas apresentam alguns inconvenientes, em especial o tempo prolongado de maturação e, no caso do sol-gel, o uso de precursores de custo elevado.

Ainda no âmbito dos precursores poliméricos, uma alternativa perfeita seria aliar ao grande espaçamento dos átomos aprisionados nas cadeias poliméricas a supressão da etapa de maturação, esta, dispendiosa em tempo e energia. Pensando nessa possibilidade, alguns autores sintetizaram alguns óxidos dessa forma.

O princípio desse método é a captação de íons em solução formando complexos insolúveis estáveis. Um candidato para tal função é o EDTA (ácido etileno-diaminotetracético), excelente removedor de íons e agente quelante. No entanto, sua cadeia é muito curta e que, por não ser um polímero, poderia impossibilitar grande espaçamento íons metálicos e conseqüente obtenção de partículas grosseiras.

O ácido poliacrílico (PAA) é um candidato perfeito. O PAA é derivado do ácido acrílico, cujo mero (figura 2.4) apresenta apenas um grupo carboxílico.

Comercialmente, o PAA pode ser encontrado em diversos pesos moleculares que podem variar em até 3 ordens de grandeza, podendo ir de milhares a milhões, o que significa maior funcionalidade (mais sítios ativos) para a captação de íons em solução. Porém, quanto maior a cadeia, mais demorada é a sua solubilização. Quando reage com metais alcalinos e com NH_4^+ , forma mais rapidamente o ânion poliacrilato do que quando solubilizado, devido ao deslocamento do equilíbrio na direção da dissociação. Os poliacrilatos de sódio e de amônio são comumente utilizados como dispersantes eletroestéricos em suspensões cerâmicas. A preferência pelo poliacrilato de amônio deve-se à não contaminação de sódio.

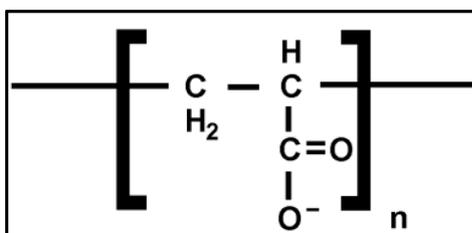


Figura 2.4 – Mero do ânion acrilato.

O ácido poliacrílico é utilizado como agente sequestrante de cátions em solução e, quanto maior a cadeia polimérica, mais profundamente o cátion é absorvido, tornando-a cada vez mais estável [92].

Heitz *et al.* [93], estudando a retenção de Cr^{3+} pelo PAA, relataram que a reação ocorre em pH acima de 6,0, muito próximo à absorção total do cromo. Eles descreveram que a absorção de cromo em ácido poliacrílico ainda não dissolvido completamente ocorre em duas etapas: primeiro os cátions ligam-se às camadas superficiais das partículas. Em seguida, os íons de cromo migram para o interior causando o colapso da estrutura, liberando mais sítios carboxílicos que podem coletar mais íons. Entretanto, quando se parte de sais como o poliacrilato de amônio, o processo de solubilização é mais rápido e o gel inchado quase inexistente; portanto, esse processo descrito dá-se diretamente nos sítios ativos da cadeia, aumentando a velocidade de captação dos cátions. Os mesmos autores estudaram a estabilidade da resina e verificaram que, mesmo em tempos longos de cinco dias, quase não havia dessorção dos

cátions, fato também observado por Roma-Luciw *et al.* [94-95], que também relacionaram o tamanho do raio catiônico e a velocidade de dessorção.

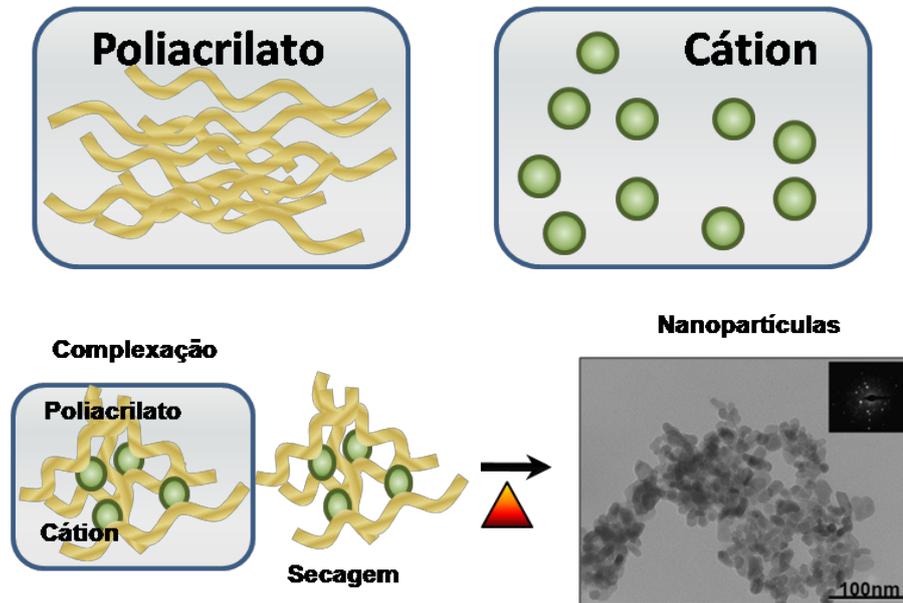


Figura 2.5 - Representação do processo de complexação de um cátion e formação do óxido.

Tendo-se o conhecimento de que o PAA pode reagir com íons em solução (essa reação específica é chamada de olação quando uma espécie polinuclear coordena-se aos cátions em solução linearmente ou ciclicamente, esta última especificamente conhecida como quelação), é possível então substituir o ácido cítrico pelo PAA vantajosamente, já que esta substituição permite a redução da quantidade de poliol utilizada (em especial na redução do etilenoglicol) além de promover maior grau de ligações cruzadas na resina e, conseqüentemente, menor segregação catiônica [92]. A questão da segregação é muito importante quando se trata de sistemas multióxidos complexos, como é o caso dos materiais supercondutores. Em um trabalho não muito recente, porém relevante, devido à complexidade do material, Sun *et al.* [96] foram bem sucedidos na obtenção de um supercondutor contendo óxidos de bismuto, chumbo, estrôncio, cálcio e cobre, utilizando o PAA no lugar de ácido cítrico

Quando complexada com um cátion metálico, a resina, depois de seca, apresenta baixíssima mobilidade catiônica e, se for calcinada em temperatura adequada sob atmosfera oxidante, o produto são óxidos metálicos.

Apesar dessa informação, poucos são os trabalhos em que os autores utilizaram essa técnica na produção de óxidos. Micheli [97] percebeu a simplicidade do método que, em solução aquosa e sem a necessidade de qualquer tipo de equipamento especial, poderia fornecer óxidos com tamanhos de partículas bem reduzidas. O autor utilizou o PAA em solução aquosa na síntese de zircônia parcialmente estabilizada com ítria partindo-se do acetato de zirconil e obteve partículas com tamanhos inferiores a 100 nm com excelente sinterabilidade. O autor também produziu ítria, titanatos de bário e de chumbo a alumina. Ele verificou também que a presença constante de partículas de tamanho reduzido e uniformes em aglomerados moles facilmente cominuíveis, morfologia esta comum em sínteses baseadas em precursores poliméricos.

Pouco tempo depois, Taguchi *et al.* [98] sintetizaram manganita de lantânio, importante óxido para aplicação em prospecção e estocagem de energia e na área catalítica, cujos cristalitos calculados a partir do difratograma não foram superiores a 20 nm, e tamanho médio de partículas inferior a 50 nm. Observaram também que os valores mais elevados de tamanho de partículas foram obtidos de soluções contendo maior quantidade de PAA.

Roma *et al.* [99] sintetizaram óxido de cério IV a partir da calcinação dos complexos de cério e poliacrilato, introduzindo aqui a técnica de liofilização, que permite a obtenção do precursor pré-calcinação muito fino. Os autores estudaram a influência do peso molecular do polímero na temperatura de calcinação e observaram que, quanto menor a cadeia, menor a temperatura de calcinação.

Técnicas baseadas em precursores poliméricos têm se mostrado vantajosas frente às outras na obtenção de multióxidos nanoestruturados homogêneos, porém necessitam de tempos longos de processamento, matéria-prima custosa e controle muito apurado das condições, como pH e temperatura. O processo descrito é vantajoso e promissor em comparação às

técnicas citadas, especialmente quando comparado a técnicas correlatas baseadas também em precursores poliméricos. Até a presente data, são poucos os trabalhos focados na síntese de nanopós a partir da decomposição térmica dos complexos de poliacrilato-metal. Dessa forma, a presente tese visou também obtenção da matéria-prima para a aplicação em varistores e o desenvolvimento de nova técnica baseada em precursores poliméricos.

2.5 Sinterização

Quando se fala em peças sólidas, geométricas ou 3D, ou ainda *bulks*, a sinterização é o processo que vem logo em seguida da conformação a verde dos pós sintetizados. Todavia, a sinterização não é limitada somente a corpos tridimensionais, podendo ser também aplicada a peças bidimensionais como os filmes finos.

A sinterização é a fase de consolidação de uma cerâmica em que o corpo conformado passa por um processo de tratamento térmico onde normalmente ocorre a densificação da peça e são adquiridas as propriedades almejadas.

O processo de sinterização consiste na aproximação e união das partículas sólidas individuais, inicialmente pela formação de pescoço seguido do fechamento dos poros e crescimento de grão através da difusão de material termicamente ativada, e pode ocorrer ou não a densificação do material. Os mecanismos de difusão são: difusão volumétrica (subdividida em difusão intersticial, por vacância, intersticialmente, ou seja, quando um átomo muito grande provoca distorção considerável na célula cristalina, e troca direta), difusão termicamente ativada, difusão superficial e pelo contorno de grão.

A força motriz macroscópica do processo de sinterização é o decréscimo global energético do sistema, podendo ocorrer pela variação da energia superficial de curvatura, pela pressão aplicada e por reação química.

A sinterização ocorre em três estágios distintos: I) estágio inicial, em que ocorre formação do pescoço e a densidade relativa pode alcançar valores de até 65% da densidade teórica; II) estágio intermediário é o estágio de maior

duração durante a sinterização, e é nele que as partículas e os poros adquirem geometria complexa e a densidade relativa pode atingir valores de até 90%; II) estágio final é caracterizado por acentuado crescimento de grão e densidade relativa superior a 90% [4].

O método de sinterização convencional utiliza fontes comuns de calor, e o aquecimento dá-se pela transferência energética gerada pela queima de combustíveis ou aquecimento de resistências elétricas. O calor é transferido à superfície da amostra de maneira convectiva e por irradiação de fótons cujo comprimento de onda situa-se na região do infravermelho, e por condução da superfície ao interior da peça. Não são raros os casos de formação de gradientes de temperatura, já que o equilíbrio térmico dá-se depois de certo tempo e será mais rápido em materiais mais condutores termicamente. Usualmente as taxas de aquecimento por esse método não ultrapassam os 10 °C/min, sendo a mais usual de 5 °C/min, e o tempo de patamar na temperatura programada normalmente supera 60 minutos; e tempos de duas horas ou mais são comuns.

Visto que nanopartículas têm baixa energia de ativação, e o processo difusional e de crescimento de grãos é acelerado, o método de sinterização convencional dificilmente possibilita a obtenção de nanoestruturas ou estruturas submicrométricas densas com as principais propriedades funcionais projetadas, sendo necessários métodos alternativos de sinterização que possibilitem o controle do crescimento de grão e a retenção de grãos no escopo nano ou submicrométrico em que a transferência energética é muito rápida. A utilização de campos eletromagnéticos na faixa das micro-ondas é uma excelente alternativa e tem se mostrado muito eficaz no processamento de materiais.

2.5.1 Sinterização por micro-ondas

Os processos cinéticos difusionais de crescimento e densificação de um sistema cerâmico durante a sinterização dependem, dentre outros fatores, do tempo de sinterização e da temperatura. O processo de sinterização por micro-ondas é um processo extremamente rápido em que taxas de aquecimento de 100 °C/min são facilmente alcançadas juntamente com diminutos tempos de sinterização, podendo ser inferiores a 10% do tempo de sinterização convencional. O aquecimento por micro-ondas diferencia-se do convencional, já que este se dá da superfície para o interior por condução e aquele é volumétrico e homogêneo, e depende, dentre outros fatores, das características dielétricas do material, como discutido em breve.

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas de alta energia classificadas como de baixa frequência e de amplo espectro, desde 300 kHz a 300 GHz. As frequências classificadas como ISM utilizadas nas áreas industrial (I), científica (S) e médica (M) são projetadas para não interferirem com as utilizadas em telecomunicações e em radar. As frequências típicas ISM são: 433 MHz, 915 MHz, 2,45 GHz, 30 GHz, dentre outras, e o comprimento de onda é inversamente proporcional à frequência, sendo que, a 2,45 GHz, o comprimento de onda (λ_0) é de 12,24 cm, e 30 GHz o comprimento de onda é de 1 cm. As micro-ondas são geradas em osciladores como magnetrons para frequências mais baixas de 2,45 GHz e girotron para frequências elevadas de 30 GHz (figura 2.6). O girotron permite também potências mais elevadas se comparado ao magnetron.

A interação entre o material e as micro-ondas ocorre basicamente por condução de cargas a longas distâncias, por polarização elétrica e iônica e movimento rotacional de dipolos que são dependentes das permissividades relativas real e imaginária intrínsecas ao material. Estas, por sua vez, são diretamente dependentes da temperatura. A relação entre a permissividade elétrica real, ϵ' , e a imaginária, ϵ''_{eff} , é designada como tangente de perdas (ou fator de dissipação); e o fator δ é o ângulo de defasagem entre a polarização do material e a vibração do campo elétrico, segundo a equação 2.12 [102].

$$tg\delta = \frac{\epsilon''_{eff}}{\epsilon'_{eff}} \quad (2.12)$$

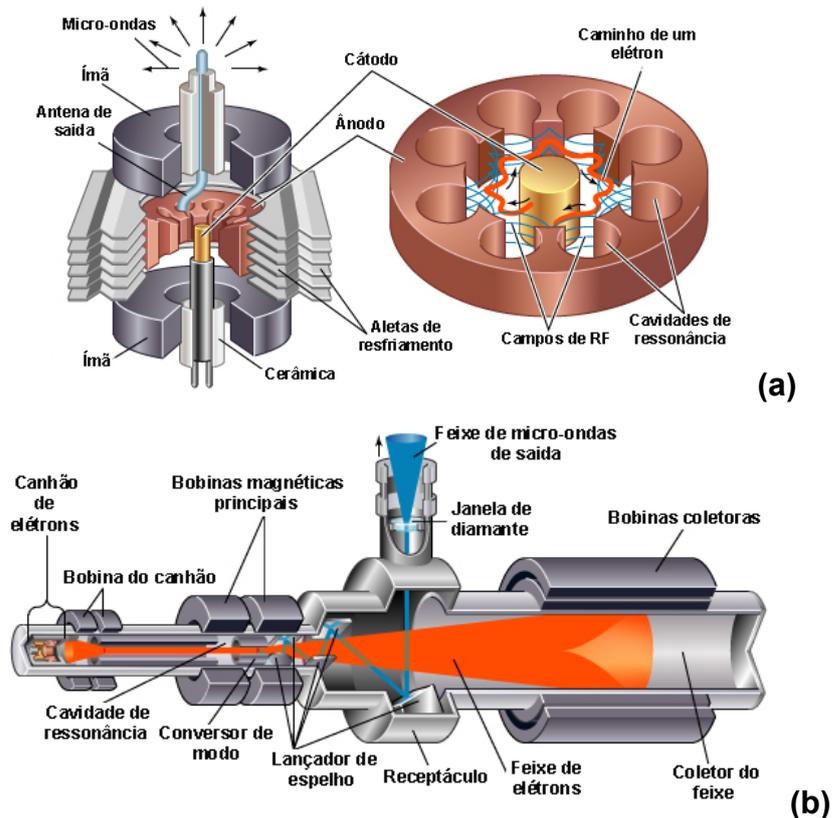


Figura 2.6 – Elementos de um magnetron (a) e de um girotron (b) [100-101].

Os materiais são classificados de acordo com sua interação com o campo aplicado, podendo ser transparentes, refletores ou absorvedores. Os metais são geralmente refletores e de baixa penetração, e as cerâmicas e polímeros são transparentes ou de alta penetração. Algumas cerâmicas, dentre elas o SiC, a maioria das ferritas e composições contendo óxidos de níquel, cobre e manganês são absorvedoras de micro-ondas ou materiais de altas perdas dielétricas. Os materiais classificados como transparentes sob certas condições de frequência de micro-ondas e temperatura podem ser absorvedores em determinadas condições. Em frequências invariáveis, existe

certa temperatura em que o material passa a interagir de forma acentuada com o campo eletromagnético, visto que ϵ' e ϵ'' são também termicamente dependentes. Tal temperatura é chamada de crítica (ou T_c), em que o material passa a comportar-se como absorvedor de micro-ondas [103-104].

A potência absorvida P_{abs} pelo material em um corpo de dimensão de espessura “a” ortogonal aos campos elétrico E_x e magnético H_y pode ser estimada de acordo com a equação 2.13 [105], onde ϵ_0 e μ_0 são as constantes elétricas e magnéticas, ϵ'' e μ'' as permissividades imaginárias elétrica e magnética, respectivamente, e ω a frequência da onda.

$$P_{abs} = \frac{\omega}{2} \int_0^a (\epsilon_0 \epsilon'' |E_x|^2 + \mu_0 \mu'' |H_y|^2) dz \quad (2.13)$$

Comumente, a contribuição magnética é suprimida da equação, e a equação 2.14 pode ser resumida apenas à ação da magnitude do campo elétrico E , levando em consideração aqui a condutividade σ do material, que depende, dentre outras coisas, da microestrutura, ou seja, do tamanho médio de grão e da porosidade do material.

$$P_{abs} = \omega \epsilon_0 \left(\epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \right) |E|^2 \quad (2.14)$$

No entanto, a contribuição magnética não é tão desprezível. Materiais magnéticos ou potencialmente magnéticos podem experimentar uma maior interação com as micro-ondas incidentes em uma cavidade multimodal e campos eletromagnéticos uniformemente distribuídos, e até mesmo aquecer quando posicionado no máximo do campo magnético em uma cavidade monomodal. Experimentos feitos por Badev *et al.* [106] sugerem melhorias na microestrutura do ZnO devido à atuação do campo magnético quando sinterizado em micro-ondas. Além disso, o processamento de materiais metálicos em micro-ondas é mais eficiente quando há interação com o campo magnético devido à geração de correntes de fuga [107].

Os parâmetros de profundidade de penetração D_p e coeficiente de reflexão R permitem predizer o comportamento do material em dada frequência segundo as equações 2.15 e 2.16, onde ϵ_r é a permissividade relativa [108].

$$D_p = \frac{\lambda_0}{2\pi} \left[\frac{2}{\epsilon_r'(\sqrt{1+tg^2\delta}-1)} \right]^{1/2} \quad (2.15)$$

$$R = \frac{1 - \sqrt{2\epsilon_r'[1+\sqrt{1+tg^2\delta}] + \epsilon_r'\sqrt{1+tg^2\delta}}}{1 + \sqrt{2\epsilon_r'[1+\sqrt{1+tg^2\delta}] + \epsilon_r'\sqrt{1+tg^2\delta}}} \quad (2.16)$$

Ambos os parâmetros são em função do campo magnético. A profundidade de penetração é inversamente proporcional à frequência, ou seja, materiais submetidos a frequências mais elevadas observam menores penetrações do campo eletromagnético, porém a absorção de radiação é muito maior. Esses parâmetros são essenciais para o processamento de materiais em micro-ondas, porém não são simples de determinar, já que, dentre outros fatores, as perdas dielétricas são intrínsecas ao material e tendem a variar conforme a sinterização acontece.

Devido ao fato de algumas cerâmicas não interagirem a baixas temperaturas com as micro-ondas, o aquecimento inicial é dificultoso nesse tipo de sinterização, sendo necessário recorrer a elemento de pré-aquecimento. A técnica é chamada sinterização híbrida e consiste no pré-aquecimento do material até atingir a T_c na qual ele, por si só, interage com as micro-ondas. Esse pré-aquecimento advém de elementos de aquecimento externo como resistência elétrica ou de materiais de altas perdas dielétricas que envolvem os corpos a serem sinterizados, chamados de susceptores. Estes interagem a temperaturas baixas com as micro-ondas e transmitem calor ao material a ser processado [109].

Existem evidências sobre efeito micro-ondas durante a sinterização, como redução da temperatura e da energia de ativação de sinterização.

Aparentemente, os materiais submetidos à radiação de micro-ondas têm um aumento na densificação e são dependentes da magnitude do campo elétrico incidente, induzindo uma força motriz elétrica no processo de densificação. Wang *et al.* [110] conduziram um experimento para investigar fração da energia de micro-ondas na sinterização híbrida de materiais como ZnO, alumina e zircônia parcialmente estabilizada com ítria. Para o ZnO, redução de 100°C na temperatura de sinterização e reduções mais modestas nas temperaturas de sinterização de cerâmicas transparentes foram conseguidas. Os mesmos autores, em trabalho subsequente [111], estudaram o efeito do tratamento térmico convencional e híbrido em pastilhas de ZnO submicrométrico e constataram aceleração no processo difusional e de crescimento de grão durante o tratamento térmico híbrido, sugerindo um genuíno efeito micro-ondas. Porém alguns materiais tendem ao aumento na temperatura ótima de sinterização. Ainda assim, a transferência de energia ao material é muito mais efetiva e rápida do que a sinterização convencional, com a vantagem na economia de tempo e energia.

A sinterização ultrarrápida por micro-ondas tem se mostrado promissora na obtenção de cerâmicas densas e com excelentes propriedades almejadas. O grupo coordenado pela Professora Dr^a. Ruth H. G. A. Kiminami é um dos pioneiros no país a utilizar as micro-ondas no processamento de materiais e conta com uma excelente infraestrutura aparelhada para a condução de diversas pesquisas e experimentos relacionados às micro-ondas, desde síntese à sinterização [109,112-118].

A técnica de sinterização híbrida possibilita a obtenção de corpos com características e propriedades equivalentes ou superiores aos sinterizados convencionalmente em tempos de aproximadamente 10% do utilizado na sinterização convencional. Trabalhos anteriores do grupo mostraram que porcelanas dentárias e sanitárias densas e de alto módulo de ruptura são obtidas através do processamento por micro-ondas. Corpos de mulita também podem ser obtidos por essa técnica. Outro trabalho mostrou a viabilidade de obtenção de nanoestruturas de composto alumina-zircônia por essa técnica. Na área do processamento de porcelanas, um dos trabalhos foi premiado pela

inovação tecnológica: monoqueima de porcelanas esmaltadas por micro-ondas [119]. Os autores obtiveram peças com as mesmas características das sinterizadas convencionalmente com redução de até 90% no tempo de sinterização.

Utilizando-se a técnica da sinterização ultrarrápida híbrida por micro-ondas (em que há aquecimento prévio da peça por elementos convencionais como resistência elétrica ou queima de combustíveis ou ainda o uso de susceptores), é possível processar qualquer tipo de composição cerâmica, inclusive semicondutores. Menezes *et al.* [114] sinterizaram varistores à base de cobre e ferritas em micro-ondas e obtiveram microestrutura equivalente e densidade relativa superior às sinterizadas convencionalmente. Saita *et al.* [120] perceberam que, além de o nível de aquecimento ser mais elevado, as ferritas interagem de forma ímpar, e seu processamento por micro-ondas é vantajoso já que o nível de densificação foi significativamente mais elevado em comparação à sinterização convencional, além de evidências concretas na redução de energia de ativação para o crescimento de grão [120].

Vaidhyanathan *et al.* [121] sinterizaram dispositivos multicamadas passivos, que são conjuntamente um varistor à base de ZnO e um capacitor à base de niobato de bismuto dopado com óxido de magnésio. Os corpos de prova consistiram, num lado, do capacitor e, no lado oposto, do varistor, sem materiais adicionais na interface. O processo de sinterização reduziu a 10% o tempo total de sinterização em comparação ao processo convencional e foram obtidos dispositivos de mesma densidade.

Savary *et al.* [122] sinterizaram pastilhas cujo pó foi obtido por uma técnica complexa e interessante relatada anteriormente [75] em que sal solúvel de ZnO foi dissolvido e à esta solução foram suspensos os óxidos aditivos (óxidos de Bi, Sb, Co e Mn). O zinco foi precipitado na forma de oxalato, e a suspensão foi então secada e calcinada para obter o ZnO. As pastilhas foram sinterizadas em temperaturas superiores a 1100 °C por tempo de 5 min, e a caracterização mostrou maiores densidades relativas, menor tamanho de grão. Ainda que as propriedades elétricas não sejam excelentes (α não superior a 14, densidade de corrente de fuga elevada superior a 90 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e baixo campo

elétrico de ruptura < 600 V/mm), as pastilhas sinterizadas por micro-ondas apresentaram melhores propriedades elétricas em comparação às sinterizadas convencionalmente.

Além da melhora nas características físicas, tais como densidade relativa e porosidade aparente, nas propriedades elétricas, e redução do tamanho médio de grãos, a sinterização por micro-ondas permite reduzir a evaporação do Bi_2O_3 como demonstrado no trabalho de Cong *et al.* [36]. A sinterização por micro-ondas reduziu consideravelmente a vaporização de óxido de bismuto, mesmo em temperaturas mais elevadas de 1200 °C, comparadas à sinterização convencional. A 1100 °C, a evaporação na superfície superior, a região mais crítica das pastilhas sinterizadas por micro-ondas, foi de $27,1\%$, enquanto as sinterizadas convencionalmente apresentaram $44,8\%$ de evaporação.

Leach *et al.* [123] sinterizaram varistores por micro-ondas e convencionalmente nas mesmas condições de taxa de aquecimento, temperatura e patamar, e obtiveram resultados praticamente idênticos para ambos, porém a sinterização híbrida mostrou melhor homogeneidade na distribuição de bismuto, reduzindo flutuações composicionais aleatórias e minimizando os gradientes composicionais devido à menor evaporação de bismuto.

A utilização de frequências mais elevadas no processamento de materiais pode ser vantajosa, porém ainda há poucos relatos na literatura sobre tais benefícios. Além do alto custo em comparação aos equipamentos de geração de $2,45$ GHz, a utilização de girotrons para geração de frequências mais elevadas deve levar em consideração os possíveis riscos de operação do equipamento, especialmente voltagens mais elevadas para geração das micro-ondas e possíveis danos inerentes à radiação em si.

No entanto, ainda sim é vantajosa a aplicação destas frequências no processamento de materiais. Levando em consideração as equações 2.13 e 2.14, percebe-se claramente a dependência direta da potência absorvida em função, dentre outros fatores, da frequência. Isso significa que a eficiência no aquecimento em 30 GHz, por exemplo, é elevada a um fator aproximadamente

dez vezes superior em comparação a 2,45 GHz [124]. Além disso, a 30 GHz há melhor acoplamento entre o material e as micro-ondas, sendo, portanto, desnecessário o uso de susceptores para o auxílio do aquecimento inicial. Altas frequências também possibilitam melhor homogeneidade na distribuição de campo no interior da cavidade. Entretanto, ao analisar a equação 2.15, é possível verificar que a profundidade de penetração em frequências elevadas é prejudicada.

Ainda assim, alguns trabalhos visaram o uso de frequências elevadas no processamento de metais e cerâmicas.

O processamento de metais em frequências elevadas mostrou-se vantajoso segundo trabalho de Takayama *et al.* [125]. Os autores estudaram a sinterização de liga de ferro e de cobre em dilatômetro por micro-ondas de 30 GHz, bem como suas sinterizações e, no caso do cobre, similares características foram obtidas tanto na sinterização convencional quanto por micro-ondas de alta frequência.

Link *et al.* [124] processaram diversos materiais cerâmicos micro e nanoestruturados em 30 GHz, dentre eles compósito de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MgO}$ em temperatura reduzida. Os autores ainda obtiveram cerâmicas densas de TiO_2 , ZrO_2 e Al_2O_3 com tamanho médio de grão de 100 a 150 nm. Materiais de difícil sinterização como o Si_3N_4 foram processados com excelentes resultados. Em trabalho subsequente, Rhee *et al.* [126] evitaram a evaporação excessiva de Pb em cerâmica PZT, quando sinterizadas em altas frequências quando comparadas à sinterização convencional. Observaram ainda o deslocamento do início da sinterização, ou seja, da retração linear para temperaturas mais baixas, quando comparado aos resultados obtidos na sinterização convencional e em micro-ondas de 2,45 GHz.

Os trabalhos sobre composições baseadas em ZnO sinterizadas a 30 GHz são escassos, e até o momento nenhum trabalho de processamento de varistores nesta frequência foi produzido. Birnboim *et al.* [103] sinterizaram ZnO microestruturado em diversas frequências (2,45, 30 e 83 GHz) e perceberam queda no gradiente de temperatura entre a superfície e o interior da amostra mais rapidamente quando processada em frequências de 30 e 83 GHz. Além

disso, observaram densidades equivalentes para todas as condições de sinterização. Porém, os autores não visaram o estudo da sinterização em si e não analisaram as propriedades adquiridas muito menos a evolução microestrutural, mas sim o perfil de aquecimento do material sob campos eletromagnéticos de frequências variadas.

2.5.2 Sinterização por micro-ondas de nanopós

A utilização de micro-ondas tem-se mostrado vantajosa na obtenção de materiais com diminutos tamanhos de partículas [4,80], porém são poucos os trabalhos em que as micro-ondas são aplicadas na sinterização de materiais semicondutores nanoestruturados, e menos ainda na obtenção de varistores partindo-se de nanopós.

Em trabalho recentemente publicado, Gunnewiek e Kiminami [128] obtiveram cerâmicas densas de ZnO com tamanho de grão inferior a 500 nm em temperatura razoavelmente baixa de 900°C por sinterização ultrarrápida em micro-ondas, onde o tempo de patamar utilizado foi de apenas dez minutos. Ainda, segundo a dissertação de Gunnewiek [4], o processamento por micro-ondas de nanopó de ZnO mostrou diversas vantagens frente à sinterização convencional, dentre elas menores consumos de tempo e energia, controle morfológico de materiais com alta densidade, já que foi possível obter cerâmicas com 93% da densidade teórica do ZnO (5,606 g/cm³) e tamanho de grão de aproximadamente 1,3 µm contra os quase 2,4 µm obtidos pela sinterização convencional. Verificou-se ainda que, nas mesmas temperaturas e tempo de processamento, é mais vantajoso utilizar altas taxas de aquecimento proporcionadas pelo processamento por micro-ondas, pois é possível obter microestrutura mais finas sem a ocorrência de *thermal runaways*.

Savary *et al.* [76] sinterizaram, por micro-ondas, ZnO nanoestruturado obtido por processo descrito anteriormente e obtiveram estruturas homogêneas e finas, porém a densidade obtida foi inferior à obtida por Gunnewiek e Kiminami [128]. Bai *et al.* [77] sinterizaram os pós descritos anteriormente em

micro-ondas, em tempos curtos de 20 a 60 minutos, cuja aplicação se dá em sensores de gás.

Poucos são os trabalhos em que nanopós cuja composição é projetada para aplicação em varistores são sinterizados por micro-ondas. Subasri *et al.* [12] utilizaram a técnica e obtiveram cerâmicas com grãos inferiores a 4,5 μm , coeficiente de não linearidade de 70 e E_r e J_L de 9,6 kV/cm e 0,25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, porém em tempos de patamar excessivos de trinta minutos a até uma hora e taxa de aquecimento de no máximo 30°C/min.

2.5.3 Sinterização em duas etapas (*two-step sintering*)

Devido às dificuldades de obtenção de nanoestruturas sinterizadas em forno convencional, Chen e Wang [129] desenvolveram o método de sinterização em duas etapas (*two step sintering* ou TSS) para o Y_2O_3 nanocristalino.

A sinterização em duas etapas é um método não convencional de processamento em que o último estágio da sinterização, onde existe a maior probabilidade de crescimento de grão, é suprimido e é possível obter microestruturas mais finas. O método consiste em elevar a temperatura do sistema a certas temperaturas (T_1) onde são atingidas densidades superiores a 75%, estágio em que os poros tornam-se subcríticos e instáveis à contração, por um período curtíssimo de tempo e baixa-se a temperatura do sistema até a temperatura T_2 . O segundo estágio da sinterização ocorre em tempos de patamar prolongados, muito superiores aos patamares utilizados para sinterizações convencionais, e a microestrutura congelada instável possui energia suficiente apenas para que os processos de densificação ocorram sem o crescimento de grão.

Este método é conveniente para a obtenção de cerâmicas densas e de microestrutura fina de diversos materiais, incluindo desde cerâmicas técnicas (Al_2O_3 , ZrO_2) e com aplicações biológicas até semicondutores e ferritas. Os autores citados extrapolaram a técnica para outros sistemas como o titanato de bário [130].

A técnica está tornando-se importante, e modelos de curvas mestre de sinterização (MSC) começaram recentemente a ser desenvolvidos. Elas têm importante aplicação tecnológica, pois descrevem, para um mesmo material processado da mesma forma, o comportamento durante a sinterização, relacionando a taxa de retração em função de variáveis termodinâmicas como as constantes difusionais, volume atômico e energia de superfície, temperatura e tamanho de grão. De forma análoga, é possível relacionar também a energia de ativação para a sinterização em dada temperatura à taxa de densificação e desenvolvimento microestrutural. Os cálculos não são exatamente simples, porém uma dilatometria bem acurada pode fornecer alguns desses parâmetros. É possível também comparar modelos teóricos aos dados experimentais. O trabalho conduzido por Pouchly *et al.* [131] mostra, de maneira clara, os passos para a determinação de tais curvas e a experimentação delas nas zircônias tetragonal e cúbica e na alumina.

Alumina densa submicrométrica pode ser obtida por esse método partindo-se de partículas nanoestruturadas (100-200 nm). Densidades superiores a 97% foram obtidas com partículas submicrométricas em ambos os trabalhos de Bodišová *et al.* [132] e Hesabi *et al.* [133], em temperatura T_1 variando de 1200 a 1450 °C e T_2 entre 1100 e 1200 °C. Todavia, tempos de patamar na T_2 superiores a 3 horas foram necessários para atingir esse nível de densidade, chegando até a 50 horas. As durezas, para um nível de densidade equivalente, aumentam com a diminuição do tamanho de grão como era de se esperar. Compósitos de alumina-zircônia também são passíveis de controle microestrutural, atingindo-se densidades relativas superiores a 99% e grãos submicrométricos com decréscimo da relação de crescimento de grão de 9,5 para 4,1, porém também utilizando-se de longos períodos de patamar [134]. Zircônia estabilizada com ítria e titânia também são materiais que podem ser controlados com essa técnica [135,136].

O controle microestrutural também é conseguido em cerâmicas porosas processando-se as peças por TSS, como demonstraram Isobe *et al.* [137]. Eles verificaram que a temperatura ótima para manter os poros estáveis

é de 1000 °C, e, variando-se o tempo de patamar, é possível controlar o tamanho dos poros.

Diversos outros materiais diferentes dos citados são processáveis pela técnica, desde o SiC denso (99%) e nanocristalino (40 nm) [138], material bem conhecido pela difícil sinterização, até biocerâmicas [139] e semicondutores.

A técnica TSS é muito útil no processamento de semicondutores e materiais magnéticos e, além das clássicas vantagens como densidade elevada, supressão do crescimento de grão e microestrutura fina e homogênea, propriedades magnéticas melhores podem ser conseguidas com a técnica, como mostraram Su *et al.* [139] e Kim *et al.* [140]. Os primeiros sinterizaram ferritas de níquel-zinco e observaram maiores fatores Q em amostras com tamanhos de grão reduzidos, enquanto os segundos obtiveram ímãs de Nd-Fe-B com maior coercividade. Na análise microestrutural por MEV de Fang *et al.* [141], é possível verificar a evidência de fechamento de poros e excelentes propriedades elétricas finais em cerâmicas piezoelétricas livres de chumbo à base de niobatos alcalinos. A TSS evitou também a evaporação excessiva dos alcalinos.

Embora o ZnO seja um excelente material para estudos de sinterização, já que não sofre transformação de fase e pouca evaporação abaixo de 1300 °C mesmo em escala nanométrica, há poucos trabalhos focados em TSS aplicados a ele ou composições cujo ZnO seja majoritário, por exemplo varistores.

Mazaheri *et al.* [143] utilizaram a técnica TSS para sinterizar ZnO nanoestruturado cujo tamanho de partículas inicial foi de 20-40 nm. Eles mantiveram as amostras por 15h em T_2 à 750 °C e obtiveram cerâmicas quase totalmente densas (99%) e microestrutura muito fina com grãos submicrométricos (680 nm).

Durán *et al.* [144] obtiveram varistores de ZnO submicrométrico com tamanho médio de grão de 0,5-0,7 μm , após as amostras terem sido mantidas por longos períodos (6-10 horas) em temperatura de patamar do segundo estágio de 825 °C. Observaram, também, propriedades elétricas impressionantes: coeficiente de não linearidade superior a 200, e tensão de

ruptura por barreira de 4,6 a 6 eV, muito superior aos 3,2 eV reportados na literatura. Em trabalho mais modesto relativo às propriedades elétricas, Shahraki *et al.* [145] utilizaram a composição de Matsuoka modificada, adicionando alumínio, níquel e sesquióxido de manganês, atingindo valores de α de 96, E_r e I_L (calculados em $J = 1 \text{ mA/cm}^2$) de 2050 V/mm e 58 μA , respectivamente, com tamanho de grãos submicrométricos, sinterizados por 6 horas, a 825 °C na segunda etapa [145].

Pillai *et al.* [87] sintetizaram sua própria composição varistora em duas etapas, assim como Anas *et al.* [146]. Os primeiros sinterizaram em uma e duas etapas os varistores nano e observaram um decréscimo modesto no tamanho médio de grão, mas, ao compararem as amostras nanoestruturadas processadas por TSS, obtiveram os melhores resultados em relação às mesmas amostras sinterizadas por uma etapa e também quando comparadas às amostras comerciais sinterizadas em uma e duas etapas. Os segundos, de modo análogo porém mais aprofundado, compararam o efeito de TSS em composições comerciais e verificaram que, embora houvesse melhora na densidade, não houve efeito esperado na retenção do crescimento de grão. No entanto, quando processaram os nanopós, observaram retenção no crescimento, e a densidade relativa alcançada foi de aproximadamente 99%.

Como bem explicitado, a sinterização em duas etapas é vantajosa quando o intuito é a retenção do crescimento de grãos e obtenção de microestruturas homogêneas e mais finas, além do aumento na densidade e melhorias nas propriedades do material. Tudo isso à custa de tempo prolongado de processamento.

Na presente tese, um dos objetivos é o desenvolvimento da técnica de sinterização em duas etapas por micro-ondas, que alia a agilidade do processamento por micro-ondas às funcionalidades já descritas da TSS.

2.5.4 Sinterização em duas etapas por micro-ondas

A sinterização em duas etapas (TSS) é um método excelente no processamento de materiais nanométricos, obtendo-se cerâmicas densas e de

microestrutura bem fina, porém são gastos muito tempo e energia no processamento, já que longos períodos, normalmente superiores a três horas, são requeridos. A figura 2.7 representa, esquematicamente e de maneira geral, a sinterização em uma etapa e em duas etapas por micro-ondas.

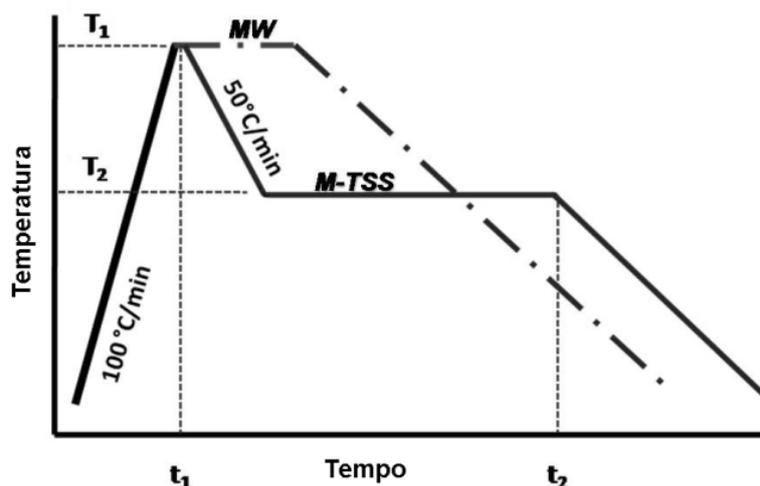


Figura 2.7 – Esquema representativo da sinterização em uma e duas etapas por micro-ondas.

Levando-se isso em consideração, a técnica de sinterização em duas etapas por micro-ondas é viável e promissora na obtenção de cerâmicas com as mesmas características da sinterização em duas etapas convencional, porém utilizando tempos de processamento bem curtos, vantagem advinda da transferência energética muito eficiente por micro-ondas. Entretanto, ainda há pouquíssimos trabalhos na literatura e ainda nenhum aplicado a semicondutores.

O pioneiro na união de ambas as técnicas, porém sem o intuito de economia de energia pelo processamento por micro-ondas, foi Binner *et al.* [147] trabalhando com zircônia estabilizada com 3%-mol de ítria e tamanho médio de partícula de 16 nm. O autor sinterizou em uma e duas etapas sob aquecimento convencional e em aquecimento híbrido convencional/micro-ondas em condições de T_1 de 900 °C a 1150 °C (fixo em 1150 °C para TSS) por um período de 8 horas no caso de uma etapa e até 30 horas para a TSS, e T_2 de 1000 °C e 1050 °C. A taxa de aquecimento não foi muito elevada, de

apenas 20 °C/min, e o tempo foi muito prolongado, porém foi possível obter cerâmicas de densidade de 99,5% relativa à teórica e tamanho médio de grão de 64 nm. É importante ressaltar que, embora a técnica tenha apresentado vantagens microestruturais, a zircônia tende a crescer muito pouco, além de ter utilizado tempo muito prolongado, de até 30 horas.

Recentemente, Veljovic *et al.* [148] publicaram um trabalho em que comparam a evolução microestrutural e das propriedades mecânicas de hidroxiapatita nanoestruturada sinterizadas em uma e duas etapas convencionalmente e por micro-ondas. A sinterização convencional tomou 2 horas de patamar em uma etapa e 24 horas em duas etapas, enquanto que o tempo de patamar para as amostras processadas por micro-ondas foi reduzido a 15 minutos na etapa única e 10 minutos em duas etapas.

As vantagens microestruturais por micro-ondas são óbvias em ambos os casos, sendo sempre as que apresentaram menores tamanhos médios de grão. As amostras sinterizadas por TSS convencional apresentaram a melhor densidade em comparação a todas as condições, e o tamanho de grão obtido foi inferior em relação à sinterização única convencional. Porém, na TSS por micro-ondas, foi onde ocorreu a presença do menor tamanho tamanho médio de grão e também a segunda melhor densidade com as melhores propriedades mecânicas, em acordo com a equação de Hall-Petch que relaciona o tamanho de grão com as propriedades mecânicas. No caso da amostra com a segunda melhor propriedade mecânica, é possível relacionar esse valor à alta densidade atingida.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A tese foi dividida em duas etapas experimentais, e este capítulo detalha o procedimento experimental adotado. A primeira etapa consistiu no desenvolvimento de rota química para a síntese de óxidos nanoestruturados baseada na complexação entre o precursor polimérico hidrossolúvel/cátion e as caracterizações necessárias. Na segunda etapa encaminhou-se o processamento em suspensão alcoólica da matriz de ZnO nanoestruturado e dopantes, a conformação das peças volumétricas seguidas da sinterização por micro-ondas e as caracterizações microestruturais e físicas.

3.1 Síntese e caracterização dos óxidos nanoestruturados

Devido à dificuldade na aquisição da maioria dos óxidos nanoestruturados utilizados nesse trabalho, foi desenvolvida uma técnica rápida e simples de síntese que visou a produção dos dopantes nanocristalinos para a matriz de ZnO. Os nanopós foram obtidos por complexação metal/polímero a partir de sais e polímero hidrossolúveis, segundo método versátil descrito a seguir.

3.1.1 Síntese dos óxidos

3.1.1.1 Poliacrilato de amônio

Para melhor controle das complexações entre o poliacrilato (PA) e os cátions, foi necessária uma diluição da solução precursora devido à alta viscosidade que acreditou-se poder culminar na heterogeneidade da resina formada e na conseqüente péssima captação dos cátions, já que essa etapa é quase instantânea. O precursor utilizado foi o poliacrilato de amônio Reotan LA, Lamberti/Lambra, de peso molecular ~4500, o que significa, em média, 63 meros acrilatos (figura 2.4) por molécula e um total de 63 de sítios ativos COO^- para a etapa de complexação por molécula.

O pH da solução, como recebida, variou entre 7 e 9, dependendo do tempo de estocagem. A variação de pH ocorreu devido à evaporação de amônia na estocagem da solução inicial.

A concentração inicial da solução original é 45%-massa diluída a 15%-massa, que foi a concentração de PA utilizada para a etapa de complexação.

3.1.1.2 Soluções dos cátions

Os reagentes selecionados para a etapa de síntese dos óxidos nanoestruturados foram o acetato de manganês e nitratos de cobalto, cobre, cromo e bismuto. Os sais utilizados no presente trabalho estão relatados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Relação dos reagentes para o preparo das soluções.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Pureza
Acetato de manganês II	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich	> 99%
Nitrato de cobalto II	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	> 98%
Nitrato de cobre II	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Merck	> 99,5%
Nitrato de cromo III	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	VETEC	> 98%
Nitrato de bismuto III	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Merck	> 98,5%

As soluções 0,2 M foram preparadas pesando-se as devidas massas dos nitratos e acetatos e dissolvendo-os em água destilada. A solução de nitrato de bismuto foi preparada de forma díspar.

O nitrato de bismuto foi dissolvido em solução aquosa diluída de HNO_3 evitando-se assim a hidrólise e formação de subnitratos $BiONO_3$, $Bi(NO_3)(OH)_2$ e hidróxido $BiOOH$ insolúveis [149].

3.1.1.3 Complexação

A fase de complexação foi efetuada em temperatura ambiente sem a necessidade de envelhecimento (ou maturação) sob aquecimento, etapa

comumente empregada em métodos baseados em precursores poliméricos como Pechini e sol-gel.

Solução diluída do poliacrilato de amônio foi adicionada às soluções dos nitratos e acetatos na proporção de 1:2 em volume em um béquer sob agitação em um agitador magnético (IKA C-MAG HS 7). Após a adição de PA, instantaneamente formou-se uma resina cujo complexo metalopolimérico era morfologicamente floculado nas reações com os cátions de bismuto (PA-Bi N), manganês (PA-Mn A), cobalto (PA-Co N) e cobre (PA-Cu N), porém formou-se um bloco único gelificado, quando em presença do cátion Cr^{3+} (PA-Cr N)

As resinas em flocos formadas foram lavadas com água destilada e centrifugadas três vezes. Em nenhuma lavagem, observou-se a mudança de cor do sobrenadante, indicando que a resina formada é muito estável. Após a terceira lavagem, o decantado foi ressuspenso. A suspensão foi congelada e liofilizada (Edwards Micromodulyo), e, após cerca de 5 horas, obteve-se um pó muito fino.

A resina gel formada pela complexação do PA com o Cr^{3+} foi lavada três vezes com água destilada. Do mesmo modo que as resinas anteriores, a água de lavagem não foi tingida de verde escuro, cor característica do íon Cr^{3+} indicando igualmente a estabilidade do complexo metalopolimérico PA-Cr N. Após a lavagem, a resina foi secada em estufa a 90 °C (FANEM modelo 315SE) por cerca de 2 horas. Após a secagem, a resina foi macerada em almofariz e pistilo de ágata.

3.1.1.4 Calcinação

No intuito de determinar a temperatura ótima de calcinação, os pós dos precursores metalopoliméricos foram submetidos à análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). No caso do poliacrilato/cobalto (PA-Co N) procedeu-se à calorimetria diferencial de varredura ao invés da DTA. O equipamento utilizado foi Netzsch STA 449 C, que apresenta um módulo de análise simultânea de TG e DTA. A temperatura inicial utilizada foi sempre a ambiente, e as temperaturas máximas ($T_{\text{máx}}$) e a taxas de aquecimentos ($\delta T/\delta t$)

utilizadas para cada um dos complexos estão descritas na tabela 3.2. Com os dados da dilatometria, foi possível determinar as temperaturas de calcinação (T_{cal}) de cada um dos complexos, também apresentada na tabela 3.2. A taxa de aquecimento utilizada no processo de calcinação em mufla (EDG 3P-S) foi de 5 °C/min, e o tempo de patamar foi de 120 minutos. A temperatura de calcinação do óxido de cromo foi determinada empiricamente, uma vez que suas análises térmicas não foram efetuadas.

Tabela 3.2 – Faixa de temperatura e taxa de aquecimento utilizadas nas análises TG e DSC e temperatura de calcinação para cada um dos complexos de poliacrilato.

Sal utilizado	Complexo	$\delta T/\delta t$ (°C/min)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	T_{cal} (°C)
Acetato de manganês	PA-Mn A	5	500	480
Nitrato de cobalto	PA-Co N	5	750	480
Nitrato de cobre	PA-Cu N	5	600	280
Nitrato de bismuto	PA-Bi N	5	600	420
Nitrato de cromo	PA-Cr N	-	-	480

3.1.2 Caracterização dos óxidos sintetizados

Após a calcinação, os pós foram desaglomerados, quando necessário, em almofariz e pistilo de ágata e peneirados em peneiras 325 MESH. Foram obtidos pós bem finos e de cores características: preto para os óxidos de cobalto e cobre; marrom escuro para o óxido de manganês; amarelo para o óxido de bismuto; e verde para o óxido de cromo.

Os óxidos sintetizados foram caracterizados fisicamente como descrito a seguir.

3.1.2.1 Análise de área superficial por BET

Utilizou-se o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), baseado na adsorção/dessorção de nitrogênio, para a determinação da área superficial S_{BET} .

Inicialmente, para promover a limpeza da superfície das partículas e evitar erros durante as medidas de adsorção/dessorção de N₂, os pós foram submetidos ao tratamento térmico em vácuo à 180 °C por duas horas, antecedendo as análises propriamente ditas.

Após o tratamento, cerca de 0,2 g dos pós foram pesados e transferidos ao tubo de análise. O tubo, acoplado ao equipamento (Micromeritics ASAP 2020), foi evacuado até 1,3 Pa e resfriado com nitrogênio líquido. Através da injeção de N₂, o equipamento mediu os valores de dez pontos das pressões relativas p_{rel} ($=p/p^0$, p é a pressão absoluta e p^0 a pressão de saturação medida no tempo de equilíbrio de 600 s inserido no programa) e quantidades Q de N₂ adsorvido (mmol por g de amostra), traçando-se então a isoterma $Q \times p_{rel}$. Os pontos B foram então calculados pelo próprio programa para cada par Q e p_{rel} segundo a equação 3.1 e plotados.

$$B = \frac{1}{Q(p_{rel}-1)} \quad (3.1)$$

Do gráfico extraíram-se o intercepto Y e a inclinação ln . A área superficial pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (S_{BET}) foi calculada segundo a equação 3.2, em que CSA é a área da seção transversal molecular do gás de análise, em nm²; aqui o N₂ foi utilizado, cujo valor de CSA é de 0,1620 nm² [150]

$$S_{BET} = \frac{CSA \times (6,023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3) \times (10^{18} \text{ nm}^2/\text{m}^2) \times (ln+Y)} \quad (3.2)$$

Foi possível estimar o diâmetro esférico médio D_{BET} das partículas através da relação entre a área superficial S_{BET} e a densidade teórica do material, ρ_{th} , segundo a equação 3.3.

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \rho_{th}} \quad (3.3)$$

3.1.2.2 Difração de raios X

Para a determinação da cristalinidade e das fases presentes nos pós sintetizados, procedeu-se à análise dos padrões de difração.

Os pós foram devidamente acondicionados no porta-amostras para a análise de difração de raios X e levados ao difratômetro (Siemens D5005). A radiação utilizada foi a $K\alpha$ média do cobre cujo, comprimento de onda λ é de 1,5418 Å. O comprimento de onda $K\alpha$ é a média ponderada entre os comprimentos de onda $K\alpha_1$ (1,5405 Å), peso dois na média ponderada, e $K\alpha_2$ (1,5443 Å) [151]. A varredura deu-se de 2θ de 20 a 80° com passo de 2° por minuto.

Através do difratograma, foi possível estimar o tamanho médio de cristalito com base na relação de Scherrer (equação 3.4), em que B é a abertura a meia altura do pico em questão (nesse trabalho foi utilizado para o cálculo o pico de maior intensidade) e θ , o ângulo de difração do pico.

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.4)$$

3.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras para a caracterização morfológica em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram preparadas da seguinte forma: os pós foram dispersos em acetona com o auxílio de ultrassom de imersão (potência de saída de 12 W) por 5 minutos. As suspensões foram gotejadas em porta-amostras de alumínio devidamente polidos e recobertos com uma fina camada de ouro depositado por *sputtering*.

A caracterização morfológica dos óxidos sintetizados foi efetuada através das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura em microscópio do tipo *field emission gun* (Philips XL30 FEG), utilizando-se o detector de elétrons secundário (SE). A diferença de potencial utilizada na coluna para aceleração de elétrons foi de 20 a 25 kV, os *spots* usuais foram 3 e 4 e a distância de trabalho (WD) de 10 mm.

O tamanho médio de partículas e desvio padrão foram calculados à partir das medidas dos tamanhos das partículas das micrografias, com a ajuda do software MediaCybernetics Image-Pro Plus – v. 6.0.

3.1.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Para a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET), alíquotas de cada um dos óxidos foram suspensas em acetona. Uma gota do sobrenadante foi depositada em malha de cobre para MET e devidamente secada à temperatura ambiente.

As amostras foram acondicionadas nos porta-amostras e inseridas nos microscópios Philips CM120 TEM e FEI Tecnai G2F20. Micrografias de campo claro e campo escuro e os padrões de difração de elétrons (ED) foram tomados. Com os padrões ED, a cristalinidade dos óxidos pode ser confirmada, e as micrografias possibilitaram o cálculo do tamanho médio de partículas, com o auxílio do software MediaCybernetics Image-Pro Plus – v. 6.0.

3.2 Sinterização e caracterização dos corpos de prova

Na segunda etapa do trabalho, as composições foram processadas, conformadas na forma de pastilhas e sinterizadas por micro-ondas, seguidas das caracterizações físicas e químicas, como descrito a seguir.

3.2.1 Caracterização da matriz de ZnO nanoestruturado

A matriz utilizada nesse trabalho foi o óxido de zinco hexagonal (zincita) nanoestruturado, fornecido pela Nabond – China. Na tabela 3.3, são apresentadas as características do material fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.3 – Características do nanopó de ZnO Nabond.

	Especificações
Tamanho médio de partículas (nm)	20 - 35
Área superficial específica (m²/g)	> 60
Pureza (%)	99,8

Embora a análise do fabricante seja conclusiva no contexto de utilizar o material como matriz para o presente trabalho, optou-se pela caracterização do material.

A determinação da área superficial foi efetuada da mesma forma que na seção 3.1.2.3, e o diâmetro esférico médio calculado segundo a equação 3.3. A análise da fase presente foi efetuada por difração de raios X como descrito na seção 3.1.2.2, e a varredura deu-se de 2θ de 20 a 80° com passo de 2° por minuto. Foi também calculado o tamanho médio de cristalitos pela equação de Scherrer (3.4). A análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura ocorreu também da mesma forma que na seção 3.1.2.3, desde a preparação dos porta-amostras até a análise propriamente dita e determinação do tamanho médio de partículas.

3.2.2 Preparo das composições e prensagem isostática

As composições foram preparadas segundo a técnica clássica de mistura de óxidos, amplamente e comumente utilizada na produção de varistores.

A tabela 3.4 apresenta as constituições (em porcentagem molar dos óxidos) das composições. A matriz de ZnO utilizada nesta tese foi a fornecida pela empresa Nabond e será, a partir daqui, nomeada como ZnONB. A primeira composição ZnONB consiste na matriz pura. As composições ZnO-05Bi são formadas por ZnO e Bi₂O₃. As notações n e A correspondem aos óxidos de bismuto nanoestruturado sintetizado durante o doutorado e ao Bi₂O₃ fornecido pela Sigma-Aldrich (99,99%) respectivamente. Neste trabalho, optou-se pelo uso do óxido de antimônio fornecido pela Merck (> 99%) devido à dificuldade na síntese do material. A composição ZBSCM possui, em sua

composição, apenas os óxidos de bismuto, antimônio, manganês e cobre; já a composição Mnano e Mnano–Cu são baseadas na composição clássica descrita por Matsuoka [25], com o diferencial da adição de cobre na composição Mnano-Cu. Nas composições ZBSCM-05, Mnano e Mnano-Cu foram utilizados os óxidos de bismuto e antimônio fornecidos pela Sigma-Aldrich e Merck, respectivamente (as razões serão discutidas em seção vindoura para o Bi_2O_3 e já apresentada no caso do Sb_2O_3). Os óxidos de manganês, cobalto, cobre e cromo utilizados foram os sintetizados segundo a técnica desenvolvida apresentada neste trabalho.

Tabela 3.4 – Relação dos em porcentagem molar para cada uma das composições.

Composições	Óxidos (%-mol)						
	ZnO	Bi_2O_3	Sb_2O_3	CuO	Mn_2O_3	CoO	Cr_2O_3
ZnONB	100,0	-	-	-	-	-	-
ZnO-05Bi(n)	99,5	0,5	-	-	-	-	-
ZnO-05Bi(A)	99,5	0,5	-	-	-	-	-
ZBSCM-05	98,0	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-
Mnano	97,0	0,5	1,0	-	0,5	0,5	0,5
Mnano-Cu	96,5	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5

O procedimento de mistura e prensagem, que será descrito a seguir, foi idêntico para cada uma das composições.

Aos pós devidamente pesados segundo as proporções molares e transferidos a um recipiente plástico contendo esferas de zircônia de 1 mm de diâmetro, foram adicionados o lubrificante ácido oléico e o dispersante ácido p-aminobenzóico (PABA) nas proporções de 0,2 e 0,5%-massa respectivamente. Ao recipiente foi adicionado etanol P.A. no volume de 50 mL para cada 30 g de material. O recipiente foi mantido a 180 rpm por 6 horas seguida da secagem da suspensão em temperatura ambiente sob fluxo de ar comprimido controlado e constante agitação. Após a etapa de secagem, as composições foram armazenadas por 24 horas antes da etapa de prensagem, processo este que visa garantir a homogeneidade da umidade residual das composições.

Pastilhas de 5 mm de diâmetro para caracterização microestrutural e densidade e de 12 mm de diâmetro para caracterização elétrica foram prensadas em duas etapas, como descrito a seguir.

Pesou-se 0,1 g de pó e transferiu-se para um molde de aço ao carbono de cavidade circular com diâmetro de 5 mm e conformou-se a pastilha em prensa uniaxial, mantendo-se por 1 minuto a 1 tonelada-força. As pastilhas pré-conformadas foram então prensadas isostaticamente a 200 MPa, por 1 minuto (AIP CP360). A conformação de pastilhas para a caracterização elétrica, cuja massa é de 0,45 g, deu-se da mesma forma. O diâmetro, a espessura e a massa de cada uma das pastilhas foram medidos e calculou-se a densidade a verde pela relação massa e volume, e obtiveram-se pastilhas com densidade a verde de 54% em média, nunca inferior a 52%.

Além disso, barras de seção quadrada de dimensões 4x4 mm x 15 mm das composições ZnONB, ZnO-05Bi(n) e ZnO-05Bi(A) foram prensadas uniaxialmente a 1 tonf, para ensaio de dilatométrica.

3.2.3 Dilatometria convencional das composições ZnONB, ZnO-05Bi(n) e ZnO-05Bi(A)

Para auxiliar na comparação e estudo da viabilidade do uso de óxido de bismuto micrométrico na sinterização, ensaios de dilatométricos convencionais (NETZSCH DIL 402C) foram efetuados para as composições ZnONB, ZnO-05Bi(n) e ZnO-05Bi(A), na faixa de temperatura de 30 a 1200 °C para o ZnONB, e até 1150 °C para as demais composições com taxa de aquecimento de 5 °C/min. Com os dados obtidos, as curvas de retração em função da temperatura foram traçadas e comparadas.

3.2.4 Sinterização assistida por micro-ondas

A sinterização ultrarrápida por micro-ondas em uma etapa foi foco do presente trabalho. Duas diferentes frequências foram utilizadas: a mais comumente empregada, de 2,45 GHz, gerada por magnetrons; e a menos comum, de 30 GHz, gerada por girotron. A utilização do girotron foi efetuada no Instituto de Onda Pulsada e Micro-ondas (IHM) dentro do Instituto de Tecnologia de Karlsruhe (KIT), Alemanha.

Além disso, a junção das técnicas de sinterização por micro-ondas e em duas etapas ou *two step sintering* (TSS), culminando na sinterização em duas etapas por micro-ondas (MW-TSS), foi objeto de estudo nesta tese, com o intuito de controlar o crescimento de grão e, conseqüentemente, adquirir melhorias nas propriedades elétricas das peças.

3.2.4.1 Sinterização assistida por micro-ondas de 2,45 GHz (MW)

As pastilhas de 5 e 12 mm previamente conformadas foram medidas quanto às suas dimensões iniciais (espessura, diâmetro) e massas, seguidas da sinterização em uma etapa em forno de micro-ondas semi-industrial (Cober Electronics MS6K), cuja frequência de operação é de 2,45 GHz e potência incidente máxima de 6 kW.

O auxílio de susceptor no aquecimento inicial foi necessário devido à baixa interação e conseqüente pobre aquecimento das peças. O susceptor ora utilizado foi desenvolvido por Menezes [109], cuja excelente interação micro-ondas/susceptor possibilitou altas taxas de aquecimento e redução dos gradientes de temperatura. Os susceptores não foram removidos em momento algum durante a sinterização, permanecendo intactos ao fim do processo.

As taxas de aquecimento elevadas utilizadas aqui foram sempre de 100 °C/min e curtos tempos de patamar de 10 minutos. As temperaturas de patamar variaram de 800 a 1200 °C com incrementos de 50 °C.

As amostras foram então caracterizadas como descrito em seção posterior.

3.2.4.2 Sinterização assistida por micro-ondas de 30 GHz (MW-30)

As pastilhas de 5 e 12 mm das composições Mnano e Mnano-Cu, da mesma forma anteriormente descrita, foram previamente conformadas e suas dimensões iniciais (espessura e diâmetro) e suas massas foram medidas. As pastilhas foram sinterizadas em uma etapa sob aplicação de micro-ondas de alta frequência de 30 GHz, equipamento desenvolvido no IHM-KIT. O nível de segurança para tal equipamento é mais elevado devido aos riscos consideravelmente maiores, tais como quilovoltagens mais elevadas além de lesões mais sérias em comparação à frequências mais baixas no caso de operação inadequada do equipamento. Portanto, sua operação só pode ser realizada com técnicos ou pesquisadores devidamente treinados e autorizados pelo supervisor.

A faixa de temperatura utilizada foi de 800 a 1200 °C, também com acréscimos de 50 °C. Nesse caso, a taxa de aquecimento utilizada foi menor, 20 °C/min, porém ainda consideravelmente superior às comumente empregadas em sinterizações convencionais. O tempo de patamar utilizado foi de 10 minutos.

Após as sinterizações, as pastilhas foram caracterizadas como descrito na seção 3.2.5.

3.2.4.3 Sinterização em duas etapas assistida por micro-ondas (MW-TSS)

Como já discutido anteriormente, a TSS consiste no aumento da temperatura até T_1 , mantida por tempo muito curto para estabilizar a temperatura no corpo de prova e resfriada até T_2 , onde a temperatura é mantida por períodos extensos de tempo. A vantagem do uso de micro-ondas nessa técnica é a possibilidade de obter altas taxas de aquecimento e permanência nessa T_2 por períodos muito curtos de, no máximo, duas horas

em comparação à TSS convencional (que não raramente chega a mais de 10 h de patamar).

Procedeu-se, nessa etapa, o processamento das composições ZnONB, Mnano e Mnano-Cu. O equipamento utilizado foi também o forno de micro-ondas semi-industrial do LADPROM (Cober Electronics MS6K), cuja frequência de operação é de 2,45 GHz e potência incidente máxima de 6 kW, porém utilizados somente 2 kW. A taxa de aquecimento foi determinada em 100 °C/min, sendo o aquecimento auxiliado por susceptores. O tempo t_1 de estabilização da temperatura T_1 foi de um minuto, e a taxa de resfriamento de T_1 a T_2 foi determinada em 50 °C/min.

A descrição completa das condições de processamento está apresentada na tabela 3.5 a seguir. As curvas esquemáticas gerais das sinterizações em duas etapas por micro-ondas (MW-TSS) e a por micro-ondas em uma etapa (MW) podem ser visualizadas na figura 2.7.

Tabela 3.5 – Resumo das condições de sinterização em duas etapas por micro-ondas das composições ZnONB, Mnano e Mnano-Cu.

Composição	T_1 (°C)	t_1 (min)	T_2 (°C)	t_2 (min)
ZnONB	1000, 1050, 1100, 1200	1	850, 900, 950	10, 30, 60
Mnano	1000, 1050, 1100, 1150	1	850, 900, 950	10, 30, 60
Mnano-Cu	1000, 1050, 1100, 1150	1	850, 900, 950	10, 30, 60

Para determinar o efeito do tempo de patamar t_1 e temperatura T_1 na sinterização do ZnO puro, além das condições descritas na tabela 3.5, pastilhas foram sinterizadas por micro-ondas em uma etapa (MW) nas seguintes condições, sob taxa de aquecimento de 100 °C/min:

- tempo de patamar de um minuto e temperaturas de 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100 e 1200 °C;
- temperatura fixa de 1100 °C e tempos de patamar de 1, 10, 30, 60 e 120 minutos.

As pastilhas das composições utilizadas nesta etapa foram caracterizadas microestruturalmente e quanto à sua densidade, como descrito

a seguir. Além disso, as pastilhas das composições Mnano e Mnano-Cu foram caracterizadas quanto a seu comportamento elétrico.

3.2.5 Caracterizações das pastilhas sinterizadas

3.2.5.1 Densidade aparentes e densidade relativa (PA/DA)

As pastilhas sinterizadas foram, então, medidas novamente quanto sua massa seca (M_s), diâmetro e espessura.

O diâmetro foi utilizado para o cálculo de retração linear, $R_L\%$ a partir dos diâmetros iniciais (D_i) e finais (D_f) segundo a equação 3.4:

$$R_L\% = \frac{D_i - D_f}{D_i} \times 100 \quad (3.5)$$

O método de cálculo das densidades e porosidades baseou-se na norma técnica ASTM C373-88, como descrito a seguir. As pastilhas de 5 mm de diâmetro foram imersas em água, fervidas por três horas e deixadas a resfriar por 24 horas. As massas imersas (M_i) e úmidas (M_u) foram tomadas após o resfriamento das pastilhas e foram calculadas a densidade aparente DA e a densidade relativa ρ_{rel} , segundo as equações 3.6 e 3.7, utilizando para tal os dados de densidade do meio líquido (obtida através de tabela de densidade) em função da temperatura do líquido ρ_l e densidade teórica do material, ρ_{th} , ambos em g/cm^3 . As densidades teóricas foram calculadas para cada composição, levando-se em consideração a densidade da matriz de ZnO e sua proporção e as densidades de cada dopante e suas proporções. Não se levaram em consideração as densidades de possíveis fases formadas após a sinterização, tais como formação de líquido e reações entre os óxidos. A tabela 3.6 apresenta as densidades teóricas de cada composição utilizada neste trabalho.

$$DA = \frac{M_s}{M_u - M_i} \times \rho_l \quad (3.6)$$

$$\rho_{rel} = \frac{DA}{\rho_{th}} \times 100 \quad (3.7)$$

Tabela 3.6 – Densidades teóricas de cada composição.

Composição	ρ_{th} (g/cm ³)
ZnONB	5,606
ZnO-05Bi (n e A)	5,621
ZBSCM-05	5,621
Mnano	5,685
Mnano-Cu	5,698

Com os dados de densidade relativa, foram traçadas as curvas de densidade em função da temperatura de sinterização.

3.2.5.2 Análise microestrutural

Após as medidas de densidade, as pastilhas foram secadas em estufa a 110°C, por três dias. As pastilhas foram fraturadas e embutidas em resina poliacrílica. A superfície do embutido foi desbastada em lixas 600 e 1500, e polidas em pastas de diamante de tamanho de partículas de 9, 6, 3, 1 e 0,25 µm. Seguiu-se o polimento e limpeza em ultrassom das pastilhas, que foram atacadas quimicamente com Nital 2% por 20 segundo e desembutidas. As pastilhas foram coladas em porta-amostras de alumínio devidamente polido, seguido da pintura de uma trilha condutora de tinta coloidal de prata (MhCondux – MY203), ligando a superfície da pastilha ao porta-amostras, e finalmente recobertas com uma fina camada de ouro depositado por *sputtering*.

Imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura (Philips XL30 FEG) com o detector de elétrons secundários (SE) para a avaliação topológica e com o detector de elétrons retroespalhados (BSE) para visualizar a distribuição das fases na amostra. As condições de operação foram: tensão na coluna de 20 e 25 kV, distância de trabalho (WD) de 10 mm e *spots* 3 e 4.

A determinação do tamanho médio de grão foi efetuada com o auxílio do software MediaCybernetics Image-Pro Plus – v. 6.0. Com base nos dados dessa análise, foram traçadas curvas de tamanho médio de grão em função da

temperatura de sinterização, obtendo-se assim o perfil de desenvolvimento microestrutural.

A análise química elementar composicional foi efetuada para as pastilhas das composições ZBSCM-05, Mnano e Mano-Cu sinterizadas em 2,45 GHz, e as duas últimas sinterizadas também em 30 GHz. O mapeamento químico elementar composicional por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi efetuado em microscópio FEI Inspect S50 nas condições de operação: tensão na coluna de 20 kV, *spot* 3 e 4 para as imagens de BSE e SE, e *spot* 8 para o mapeamento.

3.2.5.3 Caracterização do comportamento elétrico

Para a caracterização elétrica, as pastilhas de 12 mm foram desbastadas nas duas superfícies com lixa 600 para a deposição dos eletrodos. Elas foram devidamente limpas em banho de ultrassom e deixadas a secar por 48 horas em estufa a 110 °C. Após resfriadas, suas espessuras foram medidas. As superfícies das pastilhas foram limpas com acetona, e os eletrodos foram aplicados em uma área de 6,95 mm a partir de tinta condutora à base de prata (MhCondux – MY203, resistividade superficial de 0,001 Ωcm) sobre as pastilhas e deixados a secar em temperatura ambiente.

A caracterização elétrica das pastilhas deu-se em fonte de alta tensão de 5 kV e corrente limitada a 5 mA (KEITHLEY modelo 248 High Voltage Supply). Variou-se a tensão nas amostras até o máximo de 5 kV, e a resposta de corrente foi coletada através de uma interface GPIB, até o limite do equipamento de 5 mA. Para normalizar as pastilhas de acordo com suas geometrias e possibilitar a comparação de suas características elétricas, foram calculados o campo elétrico (V/cm) dividindo-se tensão pela espessura da pastilha, e a densidade de corrente (A/cm^2) dividindo-se a corrente pela área do eletrodo aplicado. Com os dados calculados, foi possível traçar as curvas E-J de campo elétrico por densidade de corrente.

O coeficiente de não linearidade α foi calculado na faixa de densidade de corrente de 1 a 5 mA/cm² através da equação 2.3, substituindo-se I por J e V por E.

O campo elétrico de ruptura E_r foi calculado na densidade de corrente de 1 mA/cm², e a corrente de fuga foi calculada em 0,8 de E_r . Foram também calculadas a resistividade r do material na região linear até 0,8 E_r e a voltagem da barreira de potencial segundo a equação 2.4.

Os fluxogramas das figuras 3.1 a e b ilustram, de forma sucinta, o procedimento experimental adotado na presente tese.

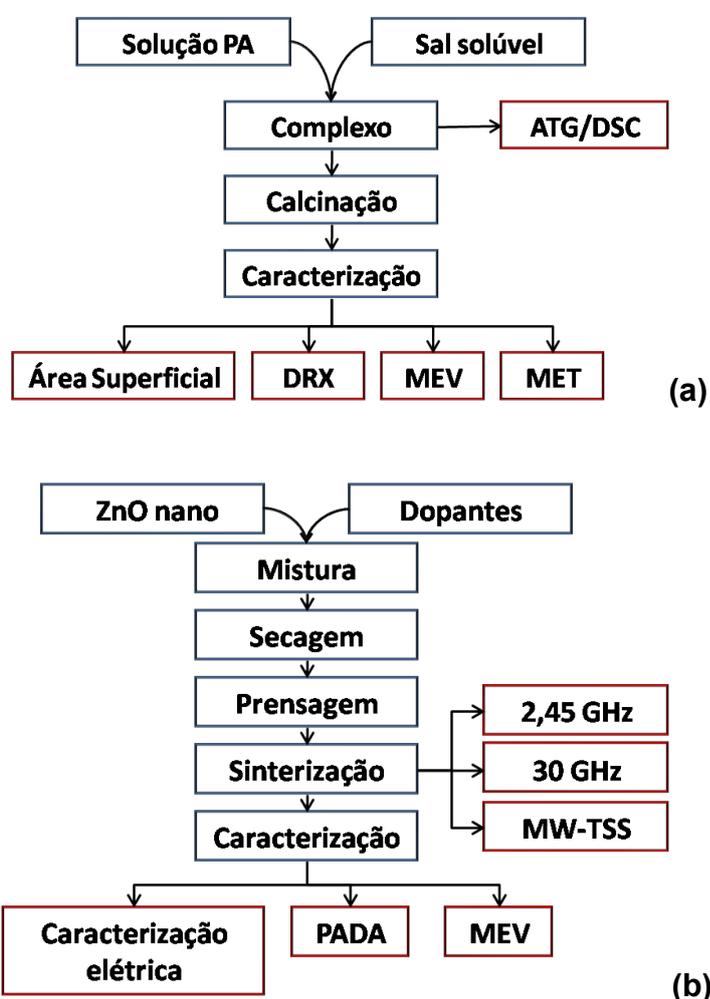


Figura 3.1 – Fluxogramas do processo de síntese (a) e do processo de sinterização (b).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos resultados está dividida em duas etapas, seguindo o mesmo padrão adotado na apresentação do procedimento experimental. Na primeira etapa, será apresentada a discussão do método de síntese dos nanopós desenvolvido, enquanto que, na segunda etapa, será abordada a etapa de sinterização e discussão dos resultados obtidos.

4.1 Síntese de nanopós

O método empregado baseia-se na retenção dos cátions pela estrutura polimérica do poliacrilato formando um complexo estável metalopolimérico. O complexo secado e calcinado possibilitou a obtenção de óxidos nanocristalinos como serão apresentados em seguida.

O uso do poliacrilato de amônio (PA) é vantajoso em comparação ao ácido poliacrílico (PAA). Primeiro, o processo de dissolução do PAA em meio aquoso dá-se de acordo com o modelo clássico de dissolução: a dissolução ocorre com a penetração do solvente no polímero formando-se o gel inchado, seguida da gradual dissolução do polímero. A velocidade de dissolução é tanto menor quando cadeias mais longas são solubilizadas [152]. Em seguida, ocorre a dissociação dos íons H^+ na solução, liberando os sítios ativos carboxílicos. Essa dissociação é lenta, e poucos sítios ativos estão disponíveis quando o equilíbrio $COOH/COO^-$ é atingido. A adição de hidróxidos fortes (KOH, NaOH e NH_4OH) desloca o equilíbrio rapidamente na direção da dissociação e formação de COO^- , liberando mais sítios ativos para a etapa de complexação. A preferência pelo uso do poliacrilato de amônio, ao invés do mais comum sal de sódio, é que a espécie amônio é totalmente eliminada durante a calcinação, garantindo-se a pureza do óxido calcinado.

A reação de complexação que ocorre aqui é chamada genericamente de olação, quando uma cadeia linear ou cíclica polinuclear forma pontes com os cátions ou hidroxocátions [153]. No caso específico em que o ligante rodeia o cátion formando um anel, essa reação é chamada de quelação [55]. Em

todas as reações aqui, não foi possível determinar com exatidão se houve formação de anéis ou, simplesmente, só ligações lineares, sendo portanto mais oportuno chamar a reação genericamente de olação e seus produtos de olatos ou complexos.

Cada subseção tratará da análise separada de cada um dos óxidos sintetizados.

4.1.1 Síntese de óxido de manganês nanoestruturado

O manganês apresenta vários estados de oxidação, e os mais comuns são os estados II, IV e VI. É possível sintetizar diversos óxidos de manganês com distintas morfologias, sendo que a síntese dos óxidos MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 e Mn_3O_4 em escala nanométrica vem atraindo muita atenção devido à imensa gama de aplicações, tais como área catalítica, adsorção molecular, dispositivos magnéticos, pigmentos, aplicados também a varistores e células solares, baterias e capacitores, e apresenta atividade antimicrobiana [154- 157]. Segundo a literatura, a fase hausmanita Mn_3O_4 (fase tipo espinélio de $\text{MnO.Mn}_2\text{O}_3$.) só é formada em temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ou pela decomposição de MnO_2 , em temperatura superior a $530\text{ }^\circ\text{C}$ [55]. Porém, diversos autores sintetizaram fases nanoestruturadas, inclusive a hausmanita, em temperaturas inferiores aos $530\text{ }^\circ\text{C}$, no entanto com a utilização de longos períodos [154-156]

Após a reação entre o acetato de manganês com o poliacriato em solução, procedeu-se à lavagem com água destilada. Durante as lavagens, não foi percebida mudança aparente na cor do sobrenadante, embora pudesse ser melhor constatada em reações que envolvessem cátions mais coloridos, como são os casos do cobalto, cobre e, especialmente, o verde-escuro intenso de soluções contendo Cr^{3+} , do que nas soluções de coloração pálido-róseo de contendo Mn^{2+} .

Da solução liofilizada, foi obtido um pó de aparência rósea muito clara e extremamente fino. Desse pó, foram efetuadas análises térmicas, e as curvas

das figuras 4.1 a e b são os resultados das análises termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) do pó PA-Mn A.

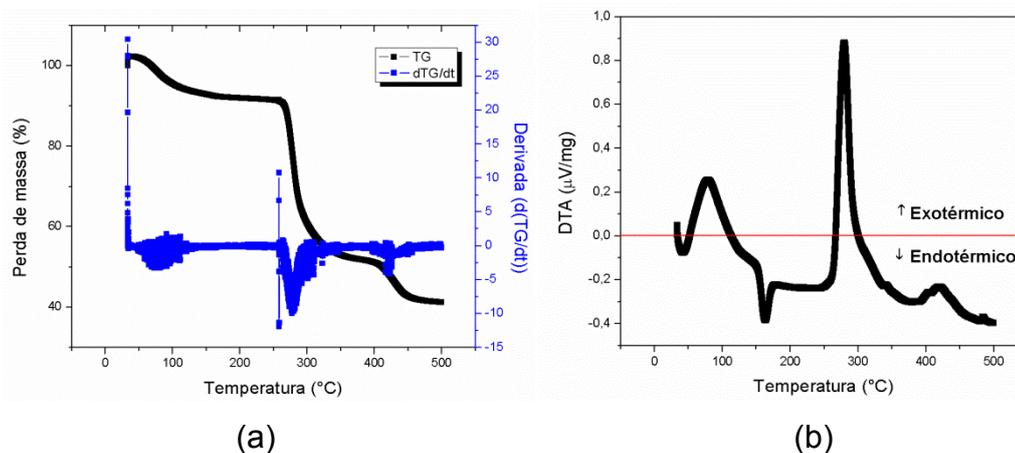


Figura 4.1 – Análise termogravimétrica de PA-Mn A: a) TG e derivada e b) DTA.

A aproximadamente 50 °C, há incremento na massa correspondente a um pico endotérmico devido à adsorção de vapor de água, seguido de sua perda com pico exotérmico correspondente e decréscimo de cerca de 7% na massa até a temperatura de 130 °C aproximadamente. Na curva DTA, é possível perceber um pico correspondente a alguma transição de fase sem perda de massa, a cerca de 160 °C. A decomposição, de fato, tem início com a perda parcial de massa de intensidade elevada, cuja faixa de temperatura tem início em aproximadamente 250 °C e finaliza-se em cerca de 360 °C. No entanto, há indícios do início da formação de fases cristalinas de óxido de manganês em temperaturas acima de 360 °C, como pode ser visto na figura 4.2. Na decomposição térmica a 360 °C, o único pico que sugere haver óxido de manganês (Mn_2O_3) cristalino situa-se em $2\theta \sim 33,5^\circ$.

A última fase da decomposição térmica tem início em aproximadamente 395 °C e completa-se a cerca de 470 °C. É possível verificar que, a 380 e 400 °C, existem picos evidentes entre 30 e 40° correspondentes ao Mn_3O_4 (hausmanita), porém a intensidade é muito baixa, o que pode indicar baixa cristalinidade.

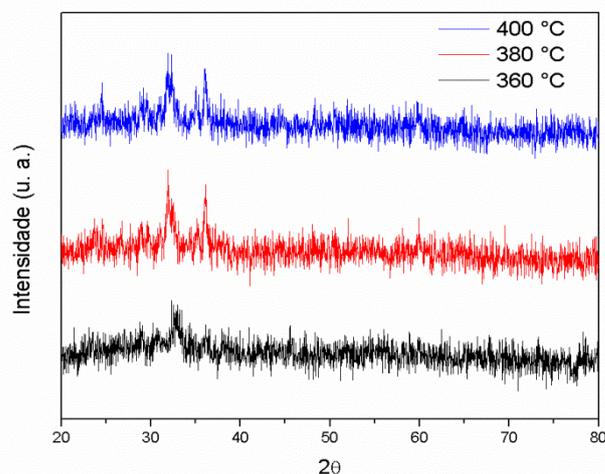


Figura 4.2 – Difratogramas das amostras PA-Mn A calcinada a 360 °C, 380°C e 400 °C por duas horas.

Tomando-se o fim da decomposição, definiu-se a temperatura de calcinação como sendo 480 °C, com taxa de aquecimento equivalente à análise térmica, ou seja, 5 °C/min. Definiu-se também o tempo de patamar como sendo de 120 minutos.

O difratograma do pó calcinado nas condições acima pode ser visto na figura 4.3 e mostra um padrão cristalino. Analisando-se as fases presentes, é possível identificar a presença de Mn_2O_3 e Mn_3O_4 , esta em quantidade muito inferior, prevalecendo a presença da primeira, segundo sugerem as intensidades de pico do difratograma. Hosny e Dashan [157] sintetizaram, na melhor condição, ambas as fases nanoestruturadas em temperaturas muito próximas da utilizada aqui e aparentemente utilizaram reações baseadas na formação de quelatos com ácido benzoico. Segundo esses autores, a formação de Mn_2O_3 dá-se pela oxidação em condições especiais da fase MnO formada inicialmente.

Os picos das fases coincidem com os padrões JCPDS números 73-1826 e 24-734 respectivamente. O Mn_2O_3 pertence ao sistema ortorrômbico e grupo espacial Pbc_a, enquanto que o Mn_3O_4 pertence ao sistema tetragonal e grupo espacial I41/amd.

É possível estimar a quantidade x presente de cada uma das fases através da equação 4.1, que relaciona seus picos de maiores intensidades do

difratograma [136]. Na amostra, segundo essa equação, há em torno de 77% de Mn_2O_3 .

$$x_{Mn_2O_3} = \left[1 + 0,8 \left(\frac{I_{Mn_3O_4}}{I_{Mn_2O_3}} \right) \right]^{-1} \quad (4.1)$$

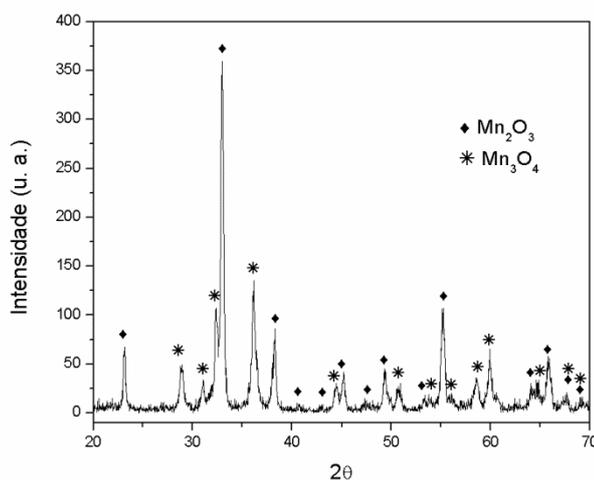


Figura 4.3 – Difratograma do PA-Mn A decomposto termicamente a 480 °C por 120 minutos.

O tamanho médio de cristalito pode ser inferido segundo a relação de Scherrer (equação 3.4), calculado na direção (222) da fase Mn_2O_3 e na direção (211) da hausmanita. Segundo os cálculos, as fases apresentam cristalitos de tamanho muito próximos: 50,5 nm para o Mn_2O_3 e 51 nm para a Mn_3O_4 . Tamanhos de partículas muito próximos entre as fases também foram obtidos pelos já citados Hosny e Dashan [157].

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio através das isotermas possibilitou o cálculo pelo método BET da área superficial específica do pó sintetizado. A área superficial específica do pó sintetizado é de $7,63 \pm 1,91$ m^2/g . No cálculo do diâmetro esférico médio, deve ser levada em consideração a presença de duas fases, de modo indireto, através da determinação da densidade proporcional, tomando-se por base as proporções de Mn_2O_3 e Mn_3O_4 presentes e utilizando-se suas densidades teóricas de $5,02$ g/cm^3 e $4,83$ g/cm^3 . A densidade proporcional é de $4,98$ g/cm^3 e o diâmetro esférico médio calculado a partir da equação 3.3 é de 158 nm, indicando a presença de

aglomerados, como pode ser visto nas micrografias de transmissão e varredura.

Na micrografia da figura 4.4, é possível confirmar a presença de nanopartículas bem cristalinas, segundo o padrão de difração de elétrons (ED). As partículas são equiaxiais e alguns esferoides podem ser vistos, porém todas elas arredondadas. Não há presença de morfologias distintas dessas, como bastões ou agulhas.

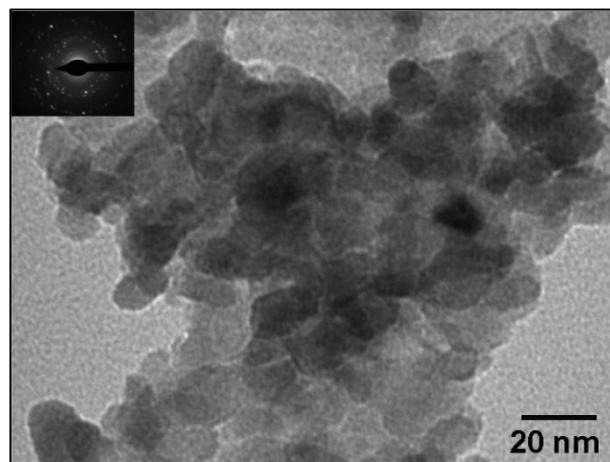


Figura 4.4 – Micrografia em MET do pó obtido pela calcinação do PA-Mn A a 480 °C por 2 horas. A micrografia traz também o padrão de difração de elétrons confirmando a cristalinidade do pó.

Aqui é possível determinar com maior exatidão o tamanho médio das partículas primárias individualmente. Segundo os cálculos, as partículas medem 17 nm com desvio-padrão de ± 4 nm, bem abaixo dos cálculos de Scherrer. Isso pode ocorrer, possivelmente, devido à orientação preferencial de crescimento de partículas adjacentes durante a calcinação, levando ao menor alargamento de pico e redução no tamanho dos cristalitos calculados através da difração de raios X.

Aparentemente, os resultados de tamanho de partículas são discrepantes, porém é o conjunto deles que dá a informação completa do pó em questão. Nas figuras 4.5 a e b, pode-se observar a morfologia do pó por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na figura (a), observa-se a presença de um aglomerado de aparência muito leve, confirmando a hipótese

de existência de aglomerado, prevista na análise de área superficial. É possível observar também a presença de partículas muito finas, de cerca de 50 nm, em concordância com o resultado obtido pela inferência de Scherrer.

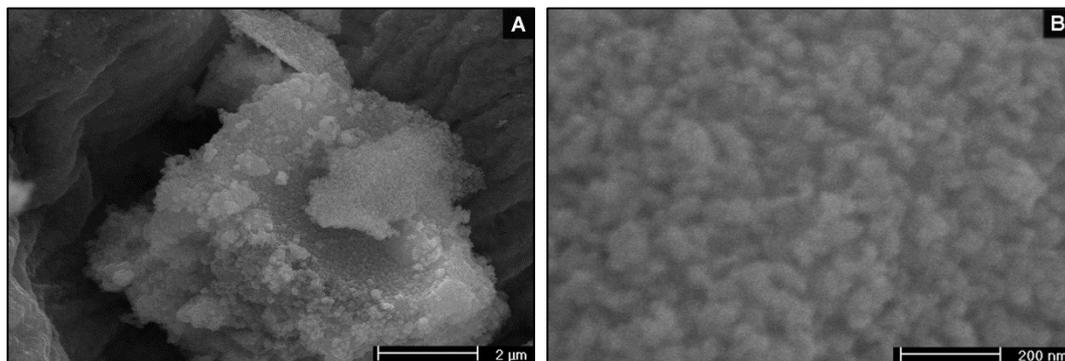


Figura 4.5 – Morfologia segundo MEV do pó PA-Mn A calcinado a 480 °C por duas horas: a) presença de aglomerado leve e b) morfologia equiaxial com partículas em torno de 50 nm.

4.1.2 Síntese de óxido de cobalto nanoestruturado

O óxido de cobalto, como o de manganês, é um material de múltiplas aplicações dentre elas, na área catalítica, ânodo em baterias de lítio, sensores, atuadores magnéticos, propriedades semicondutoras reveladas pela presença de dois intervalos de banda de 2,0 eV e 1,46 eV [158], além de serem utilizados como dopantes para varistores e semicondutores magnéticos diluídos. Porém existe um número muito reduzido de trabalhos relatando a síntese de óxido de cobalto nanoestruturado em qualquer de seus possíveis estados de oxidação, em comparação ao que tem sido publicado para o óxido de manganês. O cobalto apresenta dois estados de oxidação principais, o +II e o +III, e pode formar os óxidos CoO, Co₂O₃ (é encontrado na forma hidratada) e o mais comum, o tipo espinélio Co₃O₄, formado de CoO.Co₂O₃.

A reação de oxidação entre o ânion poliácridato e o cátion Co³⁺ ocorreu de forma muito rápida, tornando a coloração da solução contendo os cátions de cobalto de magenta muito fraca. O precipitado foi lavado com água destilada e não se percebeu qualquer mudança na coloração do sobrenadante, indicando

uma complexação muito estável. O precipitado, depois de lavado, foi então secado por liofilização, obtendo-se um pó róseo escuro.

Para definir a melhor temperatura de calcinação, as análises termogravimétricas e calorimetria diferencial de varredura foram feitas, e as respectivas curvas estão representadas na figura 4.6 a e b. O pico de adsorção de vapor de água está presente a cerca de 50 °C onde há ganho de massa. A cerca de 180 °C, ocorre o início da decomposição térmica e, a aproximadamente 225 °C, há uma inflexão na derivada da TG e correspondente pico exotérmico em DSC, como perda de massa de quase 30%. A última etapa da reação ocorre em 370 °C e finaliza-se a 460 °C, com perda suave de massa até cerca de 750 °C. Nessa última faixa, acredita-se ocorrer a formação do óxido de cobalto. A temperatura de calcinação escolhida foi de 480 °C.

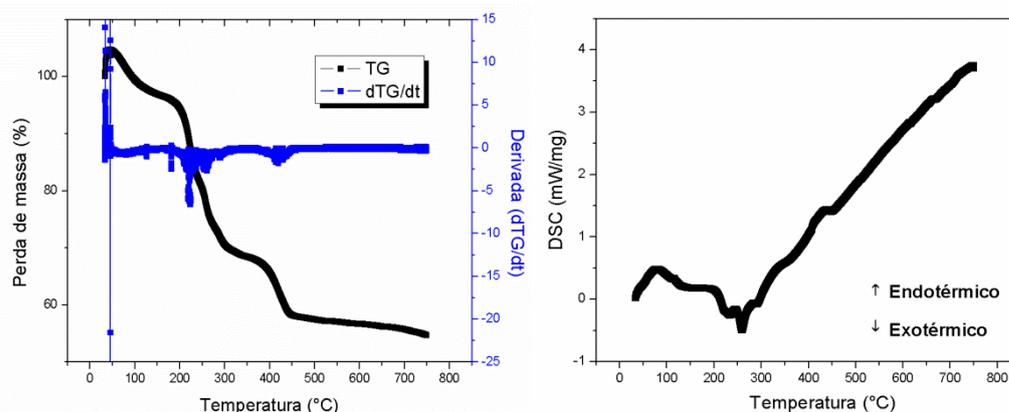


Figura 4.6 – Análises termogravimétricas (a) e análise térmica diferencial (b) do pó liofilizado PA-Co N.

De fato, a 480 °C ocorreu a formação do óxido de manganês cristalino, como pode ser verificado no difratograma da figura 4.7. Todos os picos correspondem à fase espinélio Co_3O_4 e coincidem com o padrão JCPDS número 42-1467. Essa fase pertence ao sistema cúbico de face centrada e ao grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m}$.

O tamanho médio de cristalito calculado no pico de maior intensidade que corresponde à direção (311), segundo a equação 3.4, é de 64 nm.

A área superficial específica desse óxido sintetizado foi determinada em $7,52 \pm 2,62 \text{ m}^2/\text{g}$. O diâmetro esférico médio pode ser calculado a partir da equação 3.3, utilizando-se, para tanto, a densidade teórica do material: $6,06 \text{ g/cm}^3$. O D_{BET} é de 132 nm, novamente em desacordo ao tamanho médio de cristalitos, sinalizando possível presença de aglomerados, aparentemente característico ao método de síntese baseado em precursores poliméricos.

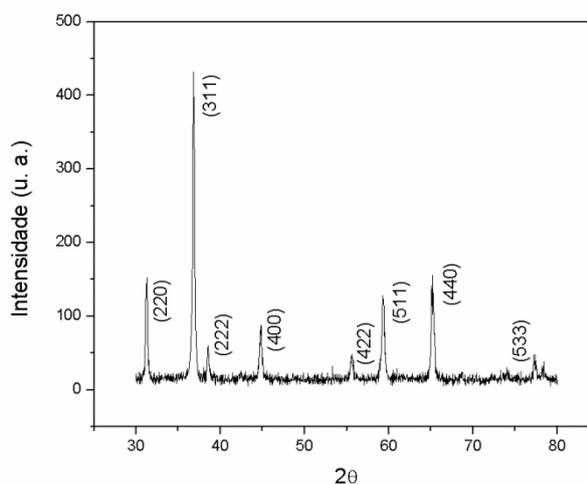


Figura 4.7 – Difratograma do pó PA-Co N calcinado a 480 °C por duas horas. Os picos de difração correspondem à fase cúbica de face centrada tipo espinélio Co_3O_4 e coincidem ao padrão JCPDS número 42-1467.

A figura 4.8 trata da morfologia do pó obtido após a calcinação do PA-Co N. Na primeira microestrutura, é possível observar a presença de aglomerados com aparência frágil, confirmando a análise de área superficial. Tais aglomerados frágeis não são grandes empecilhos na aditivação de varistores pelo método de mistura de óxidos, já que, durante a preparação dos pós, possivelmente eles serão cominuídos, e a composição obtida será bem homogênea. Relativo à homogeneidade, é possível observar uma morfologia muito fina contendo partículas equiaxiais de tamanho aproximado de 35 nm e de distribuição estreita.

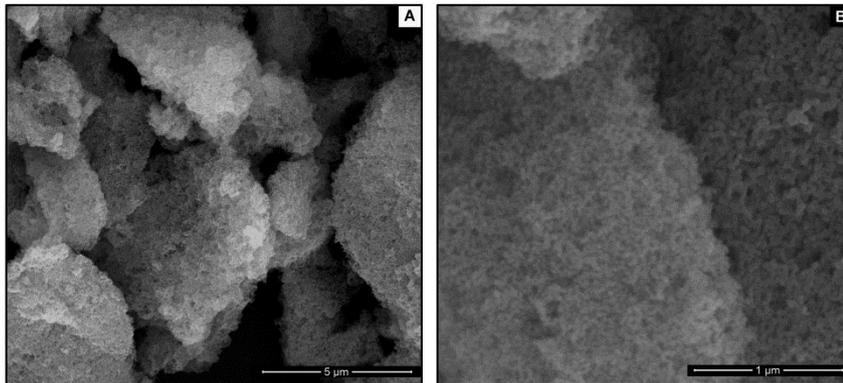


Figura 4.8 – Micrografia em MEV do óxido de cobalto sintetizado: a) presença de aglomerados de baixa resistência e b) presença de partículas equiaxiais homogeneamente distribuídas.

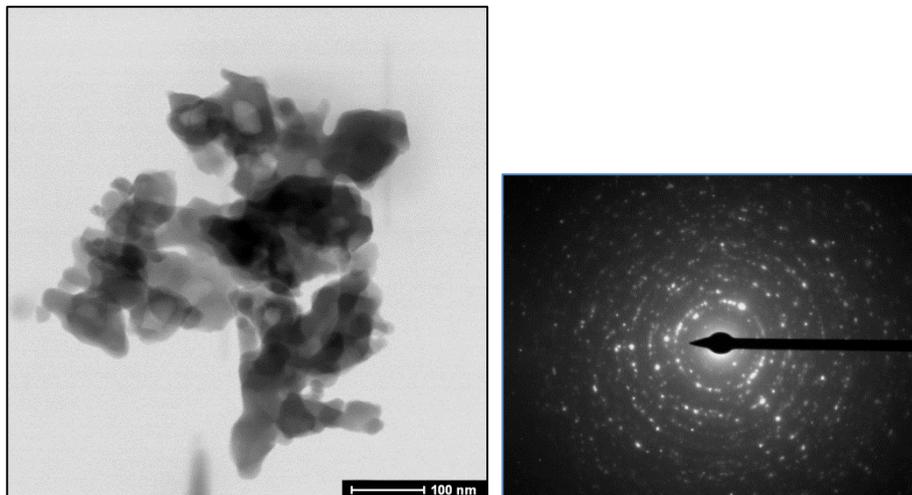


Figura 4.9 – Microscopia eletrônica de transmissão do óxido de cobalto obtido através da calcinação a 480 °C, por duas horas, do olato policrilato/cobalto e respectiva difração de elétrons.

Segundo a micrografia por microscopia eletrônica de transmissão da figura 4.9, há a confirmação da presença de aglomerados, com aspecto equiaxial e tamanho de partícula de 39 nm, em acordo com o medido pelas micrografias de MEV e alta cristalinidade, confirmado pelo padrão de difração de elétrons.

4.1.3 Síntese de óxido de cobre nanoestruturado

O óxido de cobre é outro importante óxido de metal de transição, classificado como semicondutor tipo p e apresenta intervalo de banda muito estreito de 1,2 a 1,5 eV. Esse material tem diversas aplicações tecnológicas sendo base de supercondutores e materiais de alta resistência magnética. Em escala nanoestruturada, por apresentar alta área superficial, pode ser aplicado na área catalítica, em mídias de armazenamento magnético, sensores de gás, chaveamento ótico, baterias e células solares. O material pode ser utilizado também como aditivos em diversos materiais — aqui o uso incomum como aditivo em varistores [159-161].

O cobre, por apresentar as valências +I e +II, forma os óxidos Cu_2O e CuO ; este, mais estável e aquele, formado quando o CuO é aquecido em temperaturas de 800 °C e decomposto liberando O_2 [55].

Comumente, em nanoescala, o CuO é sintetizado por reação hidrotermal que, embora permita obter uma ampla gama de morfologias, tais como nanobastões, esferas, nanoflores, “espinhosas” e em forma de placas, o tempo gasto na síntese normalmente supera 12 horas.

A síntese aqui utilizada é muito rápida, e a reação de complexação (olação) entre o poliácrlato e os íons cúpricos ocorre em poucos minutos, seguida da secagem por liofilização.

Para determinar a temperatura ótima de calcinação, procedeu-se à análise térmica da amostra PA-Cu N, obtendo-se as curvas de termogravimetria e sua derivada, e a curva de análise térmica diferencial (figuras 4.10 a e b respectivamente). A primeira etapa consiste da adsorção de vapor de água com máximo a 50 °C, passando por perda de massa de cerca de 6% da massa inicial na temperatura de 160 °C, aproximadamente. Após, podem ser observados um pico exotérmico com início a cerca de 210 °C e seu correspondente ponto de inflexão na curva TG, que corresponde ao começo da decomposição térmica, e um pico endotérmico a cerca de 250 °C, que equivale à formação do óxido de cobre com o fim aproximadamente 290 °C, porém com

contínua redução de massa. Escolheu-se, então, 280 °C como temperatura de calcinação.

Ainda que a reação supostamente não tivesse sido completada a 280 °C segundo a análise termogravimétrica, a difração de raios X confirma a presença dos óxidos de cobre I e II bem cristalinos. Os picos correspondentes ao CuO coincidem com a fase monoclinica do padrão JCDPS número 48-1548 e pertencem ao grupo espacial C2/2. Já os picos restantes correspondem à fase Cu₂O tipo cúbica, correspondente ao padrão JCPDS 78-2076 e pertence ao grupo espacial Pn-3m.

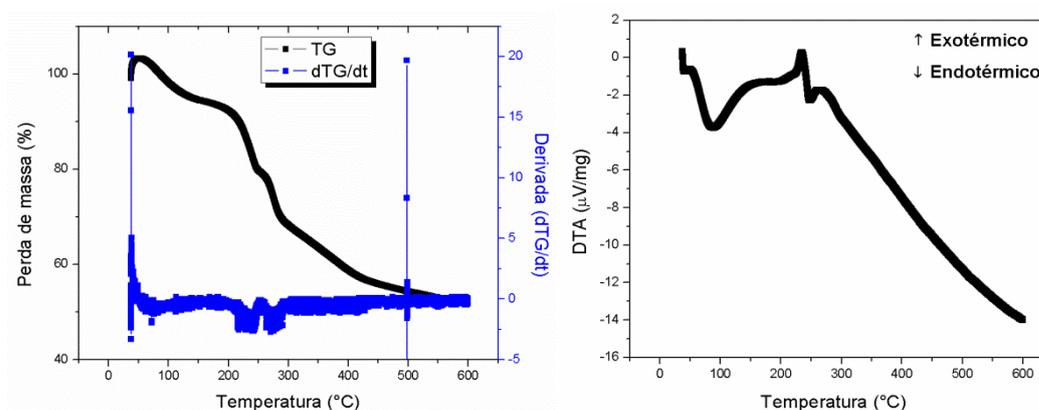


Figura 4.10 – Análises térmicas do pó PA-Cu N: a) TG e b) DSC.

Pela equação 3.4, é possível estimar o tamanho médio de cristallitos para as fases CuO e Cu₂O, calculado nos picos de maior intensidade correspondentes às direções (11 $\bar{1}$) e (111) respectivamente. O CuO apresenta tamanho médio de cristallito de 43 nm, enquanto que os de Cu₂O têm apenas 24 nm.

Segundo a equação 4.1, é possível estimar a quantidade de cada uma das fases presentes, sendo que o CuO corresponde a 76% da quantidade de óxidos presentes.

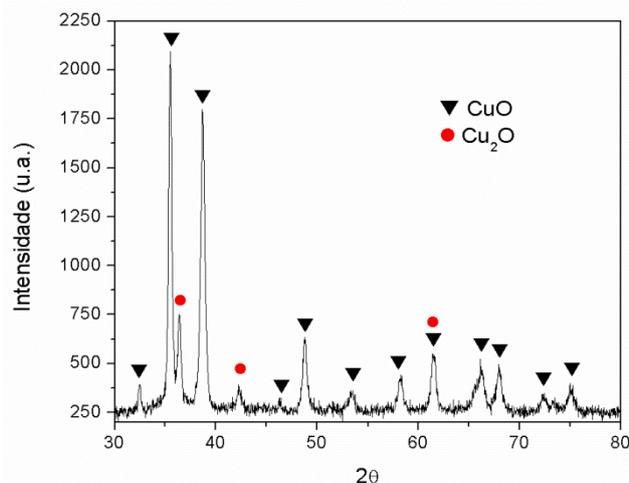


Figura 4.11 – Difratoograma do pó PA-Cu N calcinado a 280 °C, por duas horas, mostrando claramente a existência dos óxidos cúprico e cuproso.

Das curvas de adsorção/dessorção de N₂ foi possível determinar a área superficial específica pelo método de Brunauer-Emmet-Teller. Neste material, a área superficial medida foi muito abaixo do esperado, apenas $4,41 \pm 0,47 \text{ m}^2/\text{g}$, que corresponde a um diâmetro esférico médio de 212 nm, utilizando a equação 3.3 e a densidade média de $6,42 \text{ g/cm}^3$, calculada pela média ponderada das densidades teóricas de cada óxido presente.

Tal valor de área superficial relativamente alto indica a presença de aglomerados que podem ser confirmados na morfologia apresentada na figura 4.12 (a). A figura 4.12 (b) mostra perfeitamente a superfície aparentemente rugosa do pó PA-C N calcinado a 280 °C, por duas horas, com a presença de partículas de cerca de 170 nm.

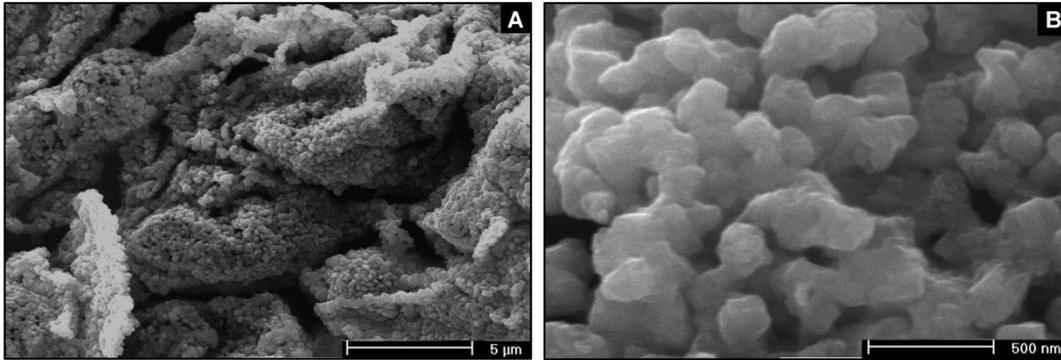


Figura 4.12 – Micrografias de MEV do pó PA-Cu N calcinado a 280 °C por duas horas: a) presença de aglomerados e b) partículas aparentemente rugosas de cerca de 170 nm.

A morfologia observada em microscópio eletrônico de transmissão da figura 4.13 confirma a presença de aglomerado (a), constituído de partículas primárias aparentemente em forma de placas cujo tamanho médio está em torno de 110 nm; além de partículas facetadas com 50 nm em média e partículas equiaxiais de 15 nm em média (b). Ao que tudo indica, as partículas menores correspondem ao óxido cuproso (Cu_2O) enquanto que as maiores ao óxido cúprico. Umadevi e Christy [160] sintetizaram, por combustão, o óxido cúprico, morfologicamente parecida aos da figura 4.12, em forma de placas, e com tamanho avantajado. A micrografia da figura 4.13 (c) em campo escuro evidencia uma região de partículas muito finas, cuja morfologia é menos facetada. A difração de elétrons (fig. 4.13 d) confirma a alta cristalinidade do pó.

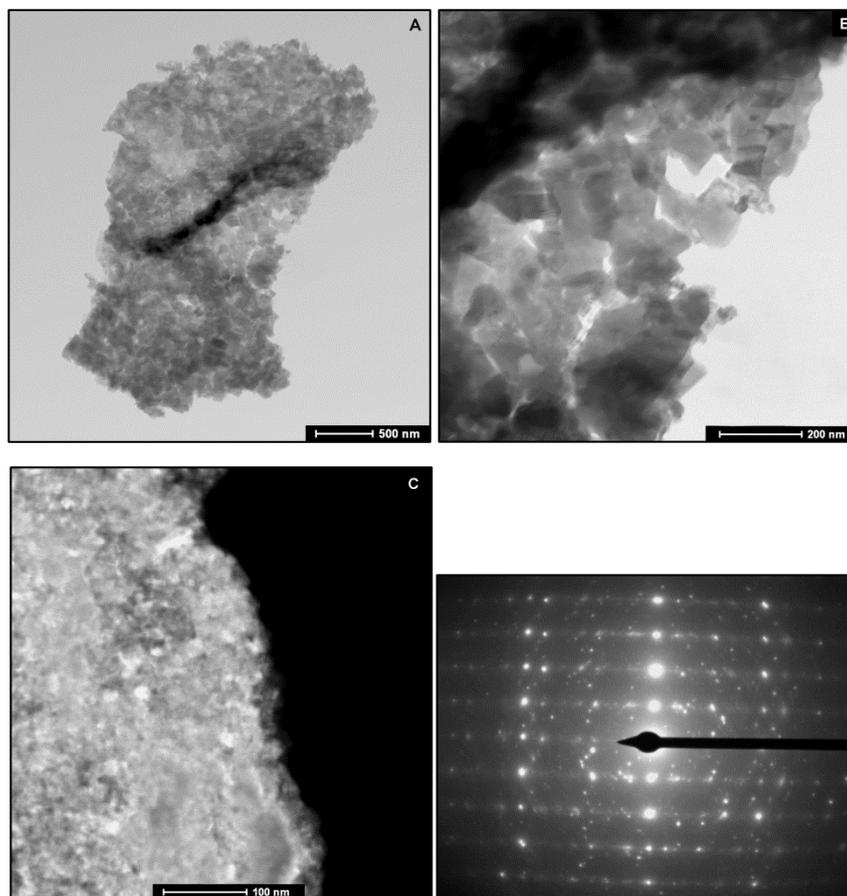


Figura 4.13 – Micrografias em MET do óxido de cobre sintetizado a partir do olato poliacrilato/cobre: a) aspecto geral do aglomerado; b) detalhe de região do aglomerado apontando a presença de partículas multigeométricas; c) foto em campo escuro mostrando a presença de grande quantidade de particulado fino e d) difração de elétrons de uma região aleatória mostrando a cristalinidade do pó sintetizado.

4.1.4 Síntese de óxido de cromo nanoestruturado

O sesquióxido de cromo (Cr_2O_3) é também um material aplicável em diferentes áreas, desde refratários, fonte de cromo para a síntese de carbetos de cromo, como parte de composição de varistores até nas áreas catalíticas, recobrimento contra desgaste, sensores de gás, pigmentos e aplicações elétricas e magnéticas, especialmente na nanoescala [145, 162-165].

Diferentes são os métodos de síntese, assim como todos os materiais nanoestruturados em que é possível obter variadas morfologias. O método de combustão é rápido, porém, como já discutido anteriormente, é passível de produção de faixa muito larga na distribuição de partículas [166]. Já o hidrotérmico [162, 167] e o sol-gel [165, 168] permitem controlar a morfologia (no caso do sol-gel) e a distribuição estreita de tamanho de partículas, porém necessitam de longos tempos de síntese, seguida de secagem (hidrotérmico) e, no caso do sol-gel, tratamento térmico para eliminação da resina.

No método utilizado aqui, a formação do complexo metalopolimérico dá-se em poucos minutos, porém, diferentemente dos outros, ao invés de formar finos flocos em suspensão, um gel verde muito escuro é obtido. O sobrenadante torna-se de muito escuro a um verde muito pálido, indicando máxima captação do cromo pelo poliacrilato. Heitz *et al.* [93], estudando a retenção de Cr^{3+} pelo ácido poliacrílico, relataram que a reação ocorre em pH superior a 6,3, faixa de pH apresentada pelas soluções de poliacrilato de amônio.

Definiu-se a temperatura de calcinação como 480 °C, com base nas análises térmicas das seções 4.1.1 e 4.1.2 e, após calcinado, o pó foi submetido à análise das fases presentes por difração de raios X. A figura 4.14 representa o difratograma do óxido de cromo sintetizado pela decomposição térmica do PA-Cr N.

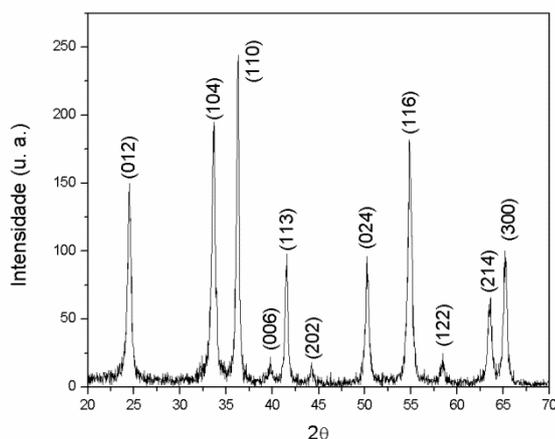


Figura 4.14 – DRX do óxido de cromo sintetizado pela decomposição térmica do PA-Cr N a 480 °C por 2 horas. Todos os picos coincidem com o padrão JCPDS número 38-1479.

É possível verificar presença de picos de difração bem definidos, indicando a presença de fase altamente cristalina. A indexação dos picos mostra que todos coincidem com o padrão JCPDS número 38-1479, correspondente ao Cr_2O_3 romboédrico (eskoalite) pertencente ao grupo espacial R-3c.

De acordo com a equação de Scherrer, é possível calcular o tamanho médio de cristalito aplicado ao pico correspondente à direção (110), cujo tamanho médio é de 57 nm. A análise de área superficial por BET mostrou um valor elevado de $21,14 \pm 8,97 \text{ m}^2/\text{g}$, cujo tamanho esférico médio calculado, utilizando-se para tanto a densidade teórica da fase ($5,23 \text{ g}/\text{cm}^3$), é de 54 nm, confirmando a presença das nanopartículas em conformidade com o calculado pelo método de Scherrer.

A morfologia do pó em questão foi observada por microscopias de transmissão e de varredura, esta podendo ser visualizada nas figuras 4.15 a e b.

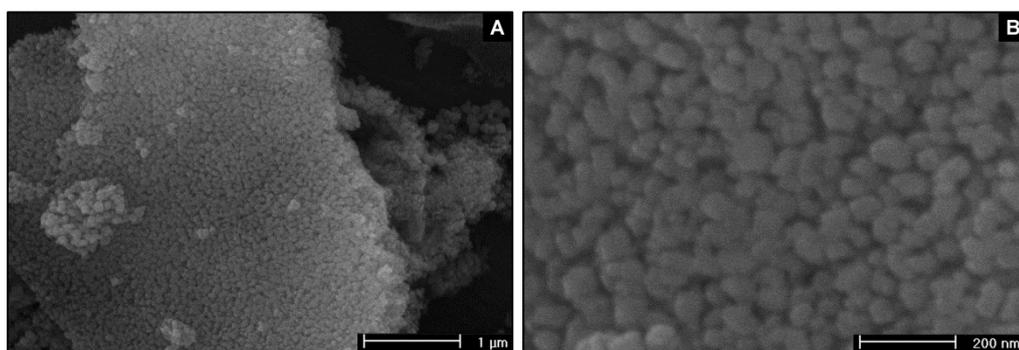


Figura 4.15 – Morfologias em MEV do pó sintetizado: a) presença de aglomerado mole e b) presença de nanopartículas de 51 nm.

Partículas nanométricas esféricas e de distribuição uniforme estão presentes em aglomerados aparentemente frágeis. O tamanho médio de partículas calculado é de $51 \pm 15 \text{ nm}$, em acordo com os cálculos anteriores. De acordo com Micheli [97], a morfologia aqui relatada é de presença constante, ao utilizar-se essa técnica. Apesar de a síntese hidrotermal produzir

pós muito dispersos, Pei *et al.* [167] obtiveram o Cr_2O_3 em aglomerados de aparência dura, diferente dos obtidos aqui.

A figura 4.16 é a micrografia em MET do pó calcinado. Na imagem é possível visualizar partículas primárias muito pequenas, arredondadas e pouco alongadas, cujo tamanho médio é de 16 ± 7 nm, numa faixa de 9 até 36 nm. O aspecto aglomerado mole também pode ser observado, confirmando as hipóteses levantadas segundo a análise de área superficial e imagens em MEV.

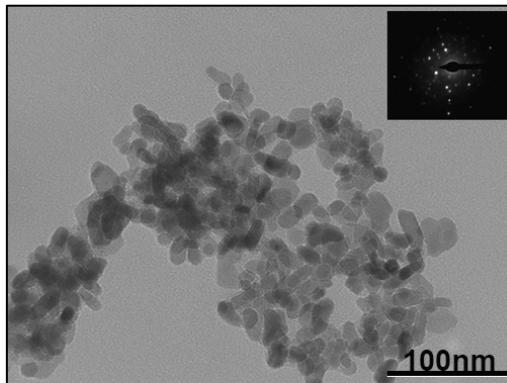


Figura 4.16 – Micrografia em MET do pó calcinado sendo possível observar a presença de nanopartículas muito finas e arredondadas.

4.1.5 Síntese de óxido de bismuto nanoestruturado

Apesar de o óxido de bismuto apresentar diversas aplicações, dentre elas células combustíveis, sensores de gás, base de semicondutores e supercondutores, base de materiais multiferróicos e especialmente fotocatalise, são restritos os trabalhos focando a síntese de Bi_2O_3 nanoestruturado e puro, já que o bismuto é base de muitos materiais com diversas propriedades [169-171]. Além disso, o óxido de bismuto é o principal aditivo de varistores do tipo $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$, pois ele é o indutor do comportamento não linear e principal formador do contorno de grão isolante, uma vez que, aos 830°C aproximadamente, funde-se, e seu grau de percolação é muito maior comparado ao do Sb_2O_3 líquido, como já discutido em seção anterior.

A fase mais comum a baixa temperatura é a monoclínica α , porém o Bi_2O_3 é polimórfico e pode ser encontrado na fase δ (cúbica), partir do aquecimento de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a cerca de $730\text{ }^\circ\text{C}$ (ou resfriamento muito rápido do óxido líquido), e nas fases β (tetragonal) e γ (cúbica) obtidas a partir do resfriamento em condições especiais da fase δ . Essas duas últimas, quando resfriadas e sem nenhum tipo de dopante, transforma-se na fase α .

Como relatado anteriormente, a dissolução do nitrato de bismuto deve ocorrer em meio acidificado com HNO_3 quando existe a preocupação em evitar a formação de compostos indesejáveis. Após a reação de complexação, foram obtidos flocos suspensos e foi obtido um pó branco muito fino, após a liofilização.

O óxido de bismuto é um composto que volatiliza com certa facilidade. Por isso, tomou-se o cuidado de determinar a temperatura ótima para a calcinação do PA-Bi N através das curvas termogravimétricas e análise térmica diferencial, como pode ser visto nas figuras 4.17 a e b. É possível observar picos semelhantes aos outros pós, porém com adsorção de vapor de água muito baixa, a $50\text{ }^\circ\text{C}$. O pico exotérmico com início até cerca de $150\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde à perda de água. Observam-se dois picos endotérmicos e uma crescente queda na massa, apontada pelos dois pontos de inflexão na curva derivada da TG, a cerca de $210\text{ }^\circ\text{C}$ e perto de $250\text{ }^\circ\text{C}$. A decomposição térmica já tem início, porém acredita-se que o óxido ainda não tenha se formado, nem o subcarbonato. Um terceiro ponto de inflexão tem início a aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$ e finaliza-se a cerca de $350\text{ }^\circ\text{C}$, onde existe um pico exotérmico correspondente na curva DTA. A curva de perda de massa suaviza-se acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Com base nessas curvas, escolheu-se a temperatura de calcinação como sendo $420\text{ }^\circ\text{C}$.

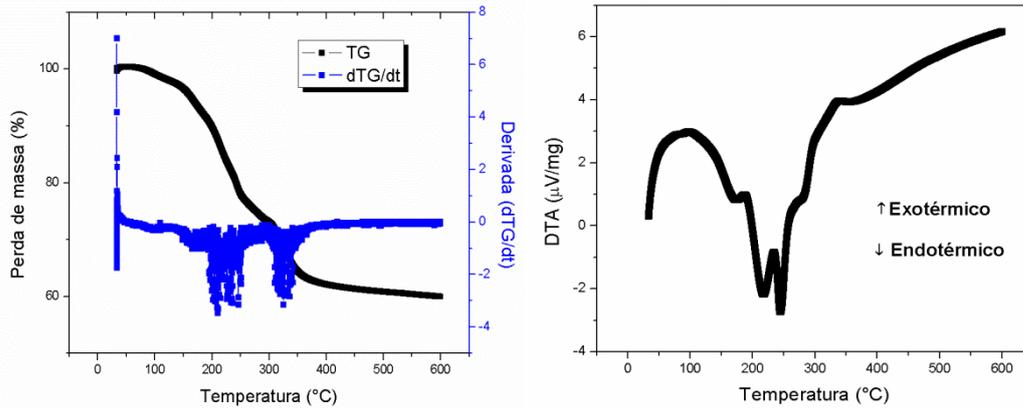


Figura 4.17 - Análises térmicas do pó PA-Bi N: a) TG e b) DSC.

Do pó calcinado na temperatura definida acima por duas horas de patamar, procedeu-se à análise por difração de raios X das fases presentes e cristalinidade, como pode ser observado na figura 4.18. Nota-se a presença de duas fases: o oxicarbonato (ou subcarbonato) de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) e fase α monoclinica do Bi_2O_3 , pertencente ao espacial P21/c, cujos picos coincidem com os padrões JCPDS números 41-1488 e 41-1449, respectivamente. É importante ressaltar a presença majoritária de subcarbonato, porém aumento de temperatura significa evaporação excessiva do bismuto. Acredita-se que, durante a sinterização, o subcarbonato decomponha-se em óxido muito fino e bem distribuído.

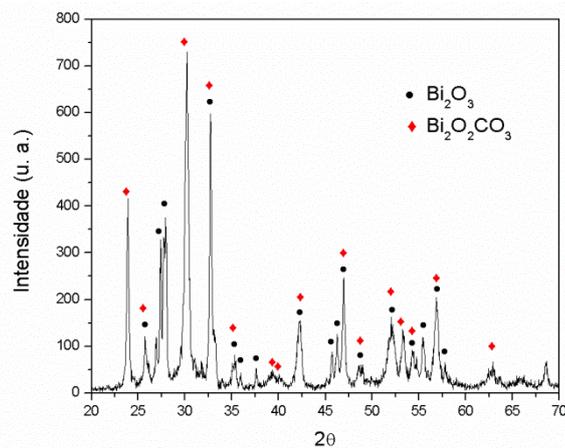


Figura 4.18 – Difrátograma do pó PA-Bi N calcinado a 420 °C por 120 minutos em que é possível notar a presença de duas fases: α - Bi_2O_3 e subcarbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$).

A área superficial medida pelo método BET foi de $2,33 \pm 0,92 \text{ m}^2/\text{g}$, o que indica, ou partículas razoavelmente grandes, ou presença de aglomerados mais densos, podendo estes serem constituídos de partículas finas ou grosseiras.

Das micrografias de microscópio eletrônico de varredura, é possível visualizar a presença de aglomerados majoritariamente compostos de partículas finas e algumas maiores, porém inferiores a 200 nm (figura 4.19 (a)). Na figura 4.19 b (de maior aumento), é possível verificar uma distribuição muito larga de partículas, desde 40 a 150 nm.

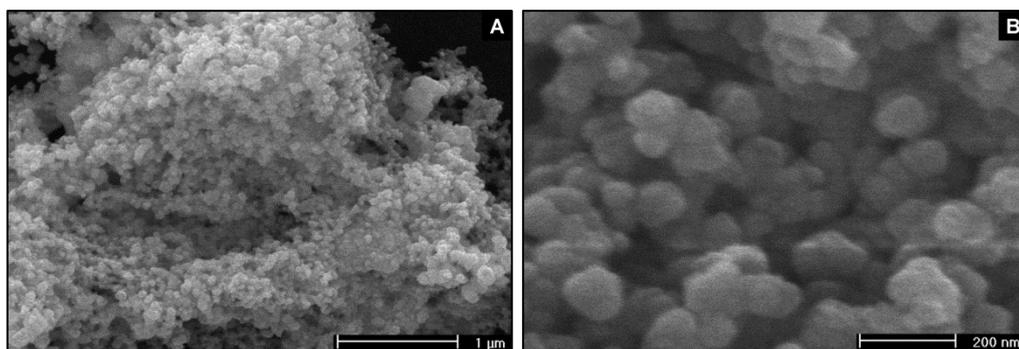


Figura 4.19 – Micrografias em MEV do pó calcinado: a) aglomerado e b) detalhe das partículas.

Com esse pó, procedeu-se, então, à sinterização por micro-ondas da primeira composição baseada em ZnO contendo óxido de bismuto nanoestruturado a 0,5%-mol, que foi comparada, nas mesmas condições de sinterização e mesmo nível de dopagem, ao Bi_2O_3 nanoestruturado.

4.1.6 Conclusões parciais

Nesse método utilizado para a síntese dos aditivos nanoestruturados de um varistor, a etapa de captação de cátions em solução e formação dos olatos é extremamente rápida e simples: não necessita de aquecimento e dá-se em apenas 10 minutos. Vem depois a secagem por liofilização, em duas horas ou, no caso do PA-Cr N, por uma hora, em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. A etapa de

calcinação é a mais dispendiosa e ocupa mais de 80% do tempo de síntese, gastando no máximo 4 horas e 30 minutos (inclusos o aquecimento, patamar e resfriamento), totalizando menos de 7 horas para completar a síntese, além de não requerer uso de equipamentos especiais, sendo possível secar as amostras em estufa.

O método é muito mais rápido que as convencionais 12 horas gastas na síntese hidrotermal ou os tempos longos de maturação nos métodos Pechini e sol-gel; além da possibilidade de melhor controle morfológico em comparação à síntese por combustão. Ainda que nesta tese tenham sido apresentados apenas óxidos simples, a tese possibilita também a síntese de materiais mais complexos como o titanato de bário e de chumbo, zircônia parcialmente estabilizada [97], manganita de lantânio [98] e também nanopartículas de ferrita de bismuto BiFeO_3 [172].

A reação de complexação forma compostos muito estáveis, como já discutido, porém não está muito claro o mecanismo de formação. A formação de olatos, em que uma cadeia polinuclear — aqui o caso do poliácrlato — liga-se ao cátion. Todos os cátions utilizados formam compostos de coordenação, ou seja, os ligantes podem formar estruturas tetraédricas ou octaédricas.

O Cu^{2+} , assim como o Cr^{3+} apresentam número de coordenação 6, passível de coordenação octaédrica, este último formando complexos insolúveis muito estáveis. No caso do Bi^{3+} , são comuns os números de coordenação 4 e 6. As estruturas octaédricas e tetraédricas podem coexistir para o Co^{2+} e, no caso do Mn^{2+} que também possui números de coordenação 4 ou 6, é possível formar complexos com estruturas tetraédricas ou octaédricas, porém os complexos muito estáveis dão-se com agentes quelantes.

O processo de quelação, um tipo especial de olação, ocorre quando a estrutura possui mais de um ponto de ligação e ocupa mais de uma posição de coordenação no mesmo cátion, formando assim uma estrutura cíclica e estável. Devido ao poliácrlato possuir muitos pontos de ligação na mesma molécula (aproximadamente 63 no caso do PA utilizado aqui de peso molecular 4500) e, especialmente no caso da estabilidade descrita para o Mn^{2+} , supõe-se que o processo de complexação aqui se dá pela formação de quelatos. Porém os

olatos lineares também podem existir (ou mesmo coexistir), já que também é possível formar uma resina em forma de malha na qual cada cadeia de PA ocupa somente uma posição de coordenação para cada ponto ligante. No entanto, na mesma molécula existem muitos cátions ligados.

De maneira análoga à dos métodos Pechini e sol-gel, os cátions estão presos à malha polimérica, com mobilidade muito baixa e supõe-se que eles estejam situados a uma distância considerável um do outro, e que impossibilita, durante a calcinação, crescimento excessivo dos cristais, obtendo-se assim pós com partículas primárias muito finas.

O processo de calcinação é idêntico para os complexos aqui formados, em que, numa primeira etapa, perde-se água adsorvida, endotérmica no caso do bismuto e exotérmica nos demais casos, seguida do início da decomposição da resina com acentuada perda de massa e possível formação de compostos intermediários e, por fim, nova perda de massa e formação dos óxidos, diferente no caso do bismuto pela permanência de fase carbônica, como o subcarbonato de bismuto.

Após a calcinação, são obtidos aglomerados cuja morfologia é similar à dos obtidos por outros métodos de síntese baseados em precursores poliméricos, tais como o sol-gel e Pechini e suas variações; e, de modo similar, é possível controlar o tamanho de partículas primárias em escala nanométrica, porém de maneira muito mais simples e ágil.

Os óxidos sintetizados foram utilizados como dopantes na matriz de ZnO nanoestruturado para a obtenção de varistores sinterizados exclusivamente por micro-ondas com morfologia fina e excelentes resultados de propriedades elétricas, como será visto na próxima seção.

4.2 Sinterização por micro-ondas

4.2.1 Sinterização por micro-ondas de 2,45 GHz

4.2.1.1 Sinterização do ZnONB

4.2.1.1.1 Caracterização do pó ZnO Nabond

No intuito de confirmar e garantir as características informadas pelo fabricante bem como ter controle sobre a matriz de ZnO nanoestruturado, que é base deste trabalho, procedeu-se à caracterização de área superficial, de fases presentes e morfológica.

No difratograma da figura 4.20, verifica-se a presença única de ZnO hexagonal, cujos picos correspondem à zincita, padrão JCPDS número 34-1451. O tamanho médio de cristalito calculado com base na equação 3.4 é de 43 nm.

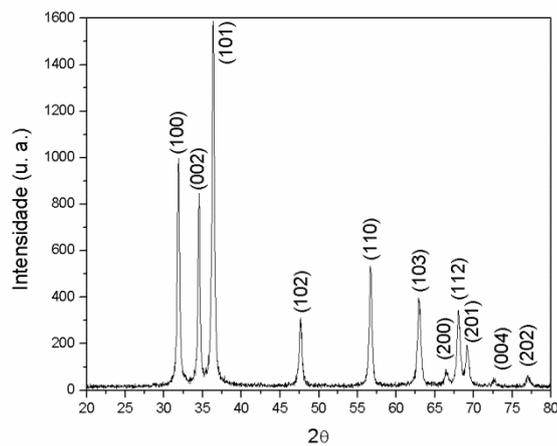


Figura 4.20 – Padrão de difração de raios X para o matriz ZnO Nabond. Todos os picos correspondem à fase hexagonal zincita e coincidem com o padrão JCPDS número 34-1451.

A área superficial calculada pelo método de BET foi de $14,20 \pm 2,87$ m^2/g , muito inferior à especificação técnica da empresa que não detalha o método utilizado para o cálculo da área superficial. O diâmetro esférico médio calculado com essa área é de 75 nm, indicando a possível presença de aglomerados.

Ao analisar a figura 4.21, é possível verificar a presença de aglomerados compostos de partículas equiaxiais em maior frequência e outras elipsoidais, com tamanho médio de 38 nm distribuído entre 10 e 80 nm.

Pelos cálculos nota-se que, embora as partículas sejam de tamanho médio correspondente ao limite superior dos dados fornecido pelo fabricante (35 nm), há a presença de partículas maiores e aglomerados. Ainda assim, supõe-se que esse pó será de excelente compactação durante a prensagem, que se dá após a preparação da mistura pela incorporação dos aditivos de processamento (ácido oléico e PABA), como descrito anteriormente. De fato, a figura 4.21 b mostra a superfície de uma pastilha já prensada, cuja densidade relativa é de 54%.

Esse pó ZnO nano foi prensado isostaticamente na forma de pastilhas, conforme descrito na seção 3.2 e também conformado para a dilatométrica convencional, procedendo-se, em seguida, à sinterização.

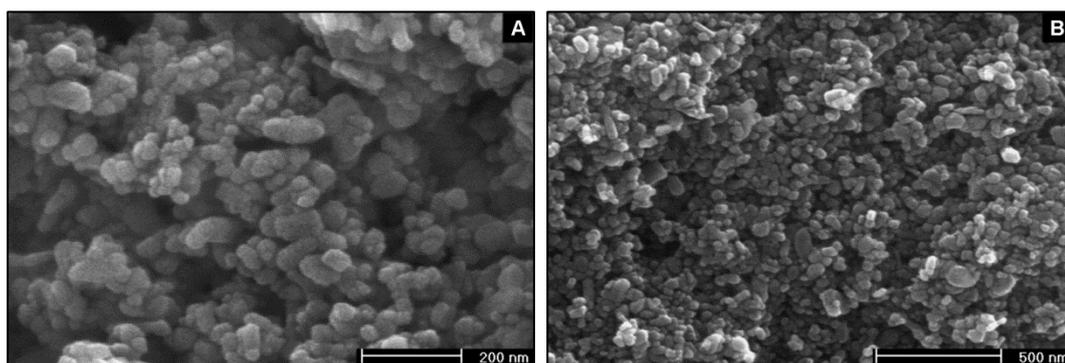


Figura 4.21 – Aspecto morfológico em MEV: a) pó ZnO Nabond e b) pastilha prensada.

4.2.1.1.2 Dilatometria de ZnONB

O pó prensado foi submetido à dilatométrica convencional, e a curva de retração em função da temperatura pode ser vista na figura 4.22. É possível verificar dois pontos de inflexão a 970 e 1150 °C, indicando o início e o fim da sinterização, provavelmente correspondentes à segunda etapa da sinterização em que há maior densificação da peça e fechamento de poros. Até cerca de 880 °C e após 1175 °C, há uma mudança de inclinação da curva em comparação à faixa de temperatura em questão, indicando uma taxa de

retração modesta e retrações lineares de 1,5% até 880 °C e 0,5% de 1175 a 1200 °C.

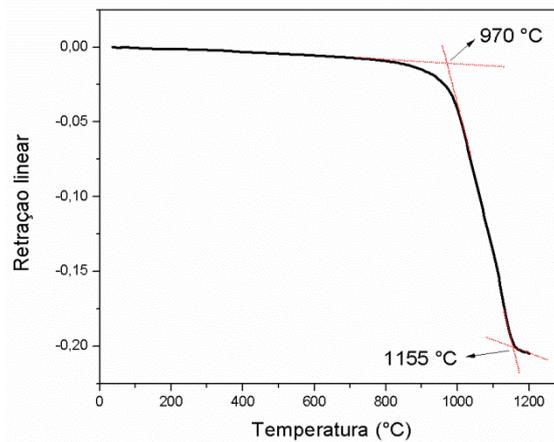


Figura 4.22 – Dilatometria convencional de ZnONB.

É possível estimar a densidade instantânea ρ da amostra por meio da curva de retração linear obtida através da relação da equação 4.1, em que ρ_v é a densidade a verde da amostra, e $\Delta L/L_0$ é a retração linear normalizada para a dimensão inicial L_0 da amostra. O fator inferior $1+\Delta L/L_0$ é soma e não subtração, pois a retração é dada como valor real e não absoluto.

$$\rho = \frac{\rho_v}{(1+\Delta L/L_0)^3} \quad (4.1)$$

Da equação, foi possível plotar o gráfico (figura 4.23) da densidade instantânea ρ em função da temperatura. Observam-se a curva típica senoidal e irrisório aumento na densidade até 970 °C.

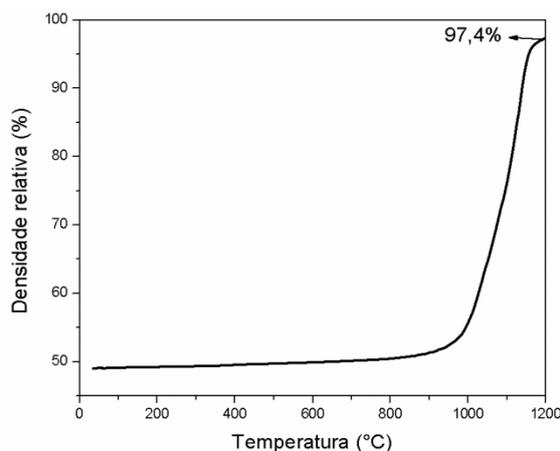


Figura 4.23 - Gráfico da densidade inferida pela retração linear em função da temperatura.

4.2.1.1.3 Sinterização assistida por micro-ondas de ZnONB

As pastilhas prensadas uniaxialmente apresentaram densidade relativa média de 54% e foram sinterizadas por micro-ondas nas temperaturas de 800 a 1200 °C com incrementos de 50 °C, sob taxa de aquecimento de 100 °C/min e patamar de 10 minutos. Taxas mais elevadas de aquecimento pouco influenciam na densidade final das peças [4, 128, 173-174], porém têm grande impacto no controle microestrutural, sendo possível reduzir o tamanho médio de grão, como foi observado em trabalhos anteriores [4,128]. A densificação nos últimos estágios de sinterização depende apenas da temperatura e é independente da taxa de aquecimento, como pode ser visto na equação 4.2 [173,174].

$$\frac{1}{3} \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) = \int_{T_0}^T H(T) dT \quad (4.2)$$

Os gráficos da figura 4.24 são as densidades relativas e retrações lineares calculadas para as amostras ZnONB sinterizadas por micro-ondas sob taxa de aquecimento de 100 °C/min.

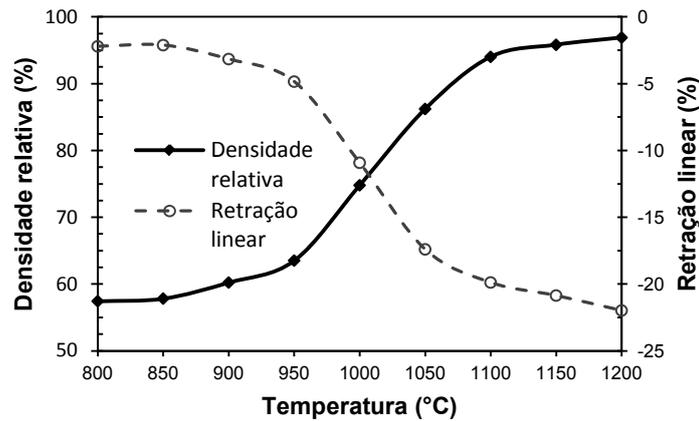


Figura 4.24 – Densidade relativa e retração linear em função da temperatura de sinterização em micro-ondas da amostra ZnONB.

Comparativamente à dilatométrica convencional, a retração linear em micro-ondas é mais acentuada, porém deve-se ressaltar que, nesse caso, houve patamar nas temperaturas de sinterização, embora muito curto, de apenas 10 minutos. Observa-se a típica curva em forma de “S” para a sinterização, indicando o fim da densificação. Abaixo de 950 °C, não houve incremento significativo na curva de densificação, sugerindo uma temperatura crítica em que o segundo estágio de sinterização é atingido muito próximo da sinterização convencional.

O terceiro estágio de sinterização é comumente definido quando a densidade atinge valores superiores a 90, e a fase em que há crescimento acentuado no grão e pouco incremento na densidade só é atingido em temperaturas superiores a 1050 °C. Comparativamente com a figura 4.23, a sinterização por micro-ondas alcança o terceiro estágio mais precocemente em relação à sinterização convencional.

As micrografias da figura 4.25 mostram cada uma das etapas da sinterização.

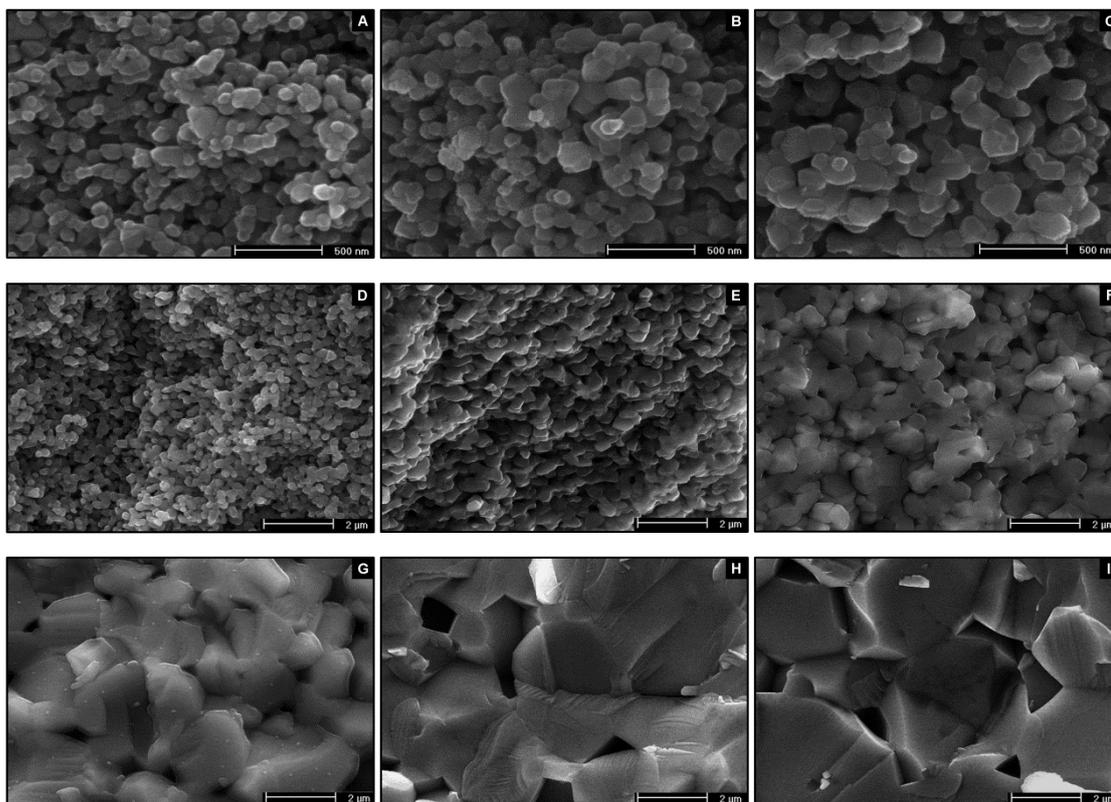


Figura 4.25 – Micrografia em MEV de ZnONB sinterizada por micro-ondas a uma taxa de aquecimento de 100 °C/min, mantidas por 10 minutos a: a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C, d) 950 °C, e) 1000 °C, f) 1050 °C, g) 1100 °C, h) 1150 °C e i) 1200 °C.

É possível verificar que a aquisição de forma facetada ocorre apenas a 950 °C, sendo relevante a 1050 °C. Em temperaturas inferiores, os grãos, já com pescoços formados, ainda mantêm a morfologia do pó a verde. É mister ressaltar que, em temperaturas superiores a 1000 °C, já se tem um grau de densificação elevado pela redução da quantidade de poros e de aparência mais alongada e facetada. Acima 1100 °C, há maior competição entre crescimento e densificação. A densificação tem ganhos mais expressivos, sendo possível verificar o crescimento excessivo de grão, até o fim da sinterização. Nesta fase, os poros já não têm mais a forma arredondada.

Embora todo o processo ocorra de forma semelhante à da sinterização convencional, o fluxo de material, é muito mais intenso em micro-ondas, visto

que o tempo total de sinterização não superou os 20 minutos, incluindo o aquecimento e o patamar.

No gráfico da figura 4.26 é possível visualizar a evolução na densificação e no crescimento do ZnONB sinterizado em micro-ondas. Incrementos muito acentuados no tamanho médio de grão acima de 1100 °C, em detrimento do pouco ganho na densidade relativa podem ser constatados.

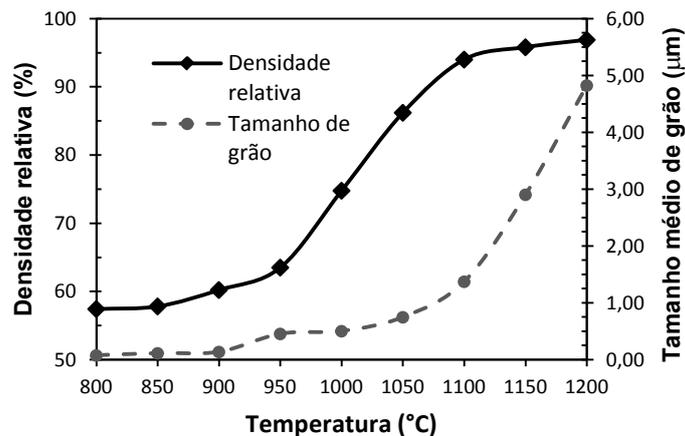


Figura 4.26 – Curvas de densidade relativa à teórica e tamanho médio de grão em função da temperatura para as amostras ZnONB sinterizadas em micro-ondas.

De 1100 °C para 1150 °C, o tamanho de grão mais que duplicou, de 1,37 μm para 2,90 μm, seguido de crescimento exagerado a 1200 °C, atingindo 4,83 μm. Porém os ganhos em densidades foram modestos: de 94,0% a 1100 °C, para 95,8% a 1150 °C, e 96,9% a 1200 °C, porém essa última equivalente à mesma densidade e temperatura da curva de dilatométrica sob aquecimento convencional da figura 4.23, podendo-se afirmar que cinética e sinterização são semelhantes tanto convencionalmente quanto por micro-ondas [4].

Em nanossinterização, o crescimento de grão é inevitável, e o principal desafio no processamento de nanoestruturas é a retenção de grãos diminutos [176]. Muitos estudos tentaram, em forno convencional, manter nanoestruturas como Roy *et al.* [177] e Qin *et al.* [178]. Roy *et al.*, ao sinterizarem o ZnO nano em forno convencional, obtiveram densidade relativa de aproximadamente 87% a 900°C por uma hora e tamanho médio de grão de 1,5 μm. Ao aumentarem o

tempo de patamar, a densidade elevou-se até cerca de 98% com crescimento de grão, atingindo 2,3 μm . Qin *et al.*, que partiram de partículas de ZnO com 30 nm e sinterizaram de 700°C até 900°C, de 30 min a 5 h, obtiveram peças com densidade relativa máxima de aproximadamente 93% e partículas com tamanho médio de 130 nm, muito inferior ao obtido neste trabalho, porém com distribuição muito larga de tamanho de partículas; e a morfologia não aparenta condizer com a densidade reportada.

Embora a densidade atingida a 900 °C seja muito inferior à dos autores acima, ~60%, ainda o tamanho médio de grão de 130 nm é muito inferior ao obtido por Roy *et al.* e idêntico ao obtido pelos segundos, com morfologia muito mais homogênea e em tempo curtíssimo de apenas 10 minutos de patamar. Todavia, para atingir densidade muita próxima à de Roy, a temperatura deve ser aumentada a 1200 °C, com sacrifício microestrutural: grãos de 4,83 μm a 96,9%. No entanto, esses autores necessitaram de longos períodos de 6 h e, quando sinterizaram por uma hora, obtiveram 87% de densidade e tamanho de grão, de 1,5 μm . Tamanhos de grão inferiores a 1,3 μm foram conseguidos neste trabalho e densidade muito superior, de 94%, porém a temperatura de processamento foi elevada a 1100°C, o que não significa gastos energéticos maiores para o caso de micro-ondas, já que se atingiu essa temperatura em apenas 10 minutos, aquecendo-se as peças a 100 °C/min e apenas 10 minutos de patamar.

O acelerado processo difusional, quando o óxido de zinco e outros materiais são submetidos a campos eletromagnéticos, foi relatado anteriormente e é condizente com os resultados aqui apresentados. Savary *et al.* [76] sinterizaram, em cavidade monomodal, pastilhas de ZnO nanoestruturado e, embora a taxa de aquecimento fosse de 20 °C/min e praticamente sem patamar, observaram também o rápido incremento na densidade com retenção no crescimento. O tipo de cavidade utilizada afeta diretamente a interação micro-ondas/material. Em cavidade monomodal, é possível posicionar a amostra nos máximos de campo elétrico ou magnético com potência de incidência muito menor comparada à cavidade multimodal (onde as dimensões são maiores que o comprimento de onda), em que muitos

modos de ressonância são criados que, por um lado possibilita distribuição mais homogênea dos campos elétricos e magnéticos, ou seja, as amostras interagem com ambos os campos elétricos e magnéticos; por outro lado é energeticamente menos eficiente já que a eficiência de aquecimento é muito menor e piora a medida em que amostras menores são processadas.

Além disso, a potência absorvida é dependente da frequência incidente e das permissividades elétricas e magnéticas imaginárias, que, por sua vez, são dependentes térmicos e de frequência, além das características intrínsecas, especialmente a densidade. Martin *et al.* [179] observaram que a 2,45 GHz, o ZnO tem um incremento muito acelerado na permissividade a aproximadamente 800 °C, o que possibilita maior absorção de potência e conseqüente aquecimento.

Binner *et al.* [111] observaram aumento excessivo no tamanho de grão, quando as amostras foram sinterizadas hibridamente (aquecimento convencional e por micro-ondas ao mesmo tempo) em cavidade multimodal, a temperaturas de 1100 a 1150 °C, relacionando tal fato ao “efeito micro-ondas”. Os resultados aqui apresentados mostraram efeito semelhante em temperaturas elevadas, também acima de 1100 °C, e também processados em cavidade multimodal.

Como já explanado anteriormente, em cavidade multimodal, tanto os campos elétricos quanto os magnéticos de modos múltiplos podem incidir sobre a peça em questão, esta interagindo com ambos os campos. Em trabalho recente, Badev *et al.* [106] reportaram aumento quase idêntico no tamanho de grão quando as amostras foram sinterizadas tanto em micro-ondas quanto convencionalmente. Observaram, ainda, um aumento na densidade e no tamanho de grão, quando as amostras foram expostas ao campo magnético por longo período de tempo.

Porém, ainda resta explicar como os campos elétrico e magnético aumentam a difusão de material para possibilitar tão rápida densificação e crescimento. As possíveis explicações são: I) no caso do ZnO e outros semicondutores, no contorno de grão existem muitos portadores de carga que facilmente são polarizados pelo campo elétrico e a quantidade de portadores é

diretamente dependente da temperatura. O campo eletromagnético acelera a difusão de defeitos no contorno de grão, especialmente no caso do campo elétrico que influencia apenas uma pequena camada mais externa do grão, onde se localiza maior parte dos defeitos [180]. II) O campo magnético gera correntes de indução responsável pelo aquecimento. A interação dessas correntes geradas e o próprio campo magnético induzem a forças radiais de Laplace (ou lorentzianas) responsáveis por pressões superficiais idênticas a uma pressão mecânica externa que melhora o rearranjo e contato entre as partículas, aumentando o processo difusional [106]; e sua magnitude é ainda reforçada em partículas de menores tamanho.

O aumento do processo difusional pode ainda ocorrer devido à presença de fase líquida, como descrito a seguir.

4.2.1.2 Sinterização dos ZnO-05Bi (n) e (A)

Nesta seção, serão abordados os aspectos da sinterização das composições ZnO nano (NABOND) dopadas com 0,5%-mol de Bi₂O₃ nano (ZnO-05Bi(n)), obtido pelo método utilizado na seção 4.1.5; e o microestruturado (ZnO-05Bi(A)) adquirido da Aldrich.

Foram comparadas as curvas de densificação obtidas por dilatométrica convencional para cada uma das composições, além das comparações de sinterização por micro-ondas. Será abordado também o aspecto de comportamento elétrico das composições.

4.2.1.2.1 Dilatometria de ZnO-05Bi (n) e (A)

As curvas de retração linear em função da temperatura (figura 4.27) das composições ZnO-05Bi(n) e ZnO-05Bi(A) foram tomadas em dilatômetro convencional a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 1150 °C. A essa curva foi plotada também a dilatométrica de ZnONB já obtida na seção anterior.

A adição de óxido de bismuto nanoestruturado possibilitou que o início da sinterização ocorresse a 16 °C antes do que a de bismuto microestruturado.

Essa retração ocorre devido ao início da fusão do Bi_2O_3 . A temperatura de fusão na literatura, para esse óxido, é superior a $825\text{ }^\circ\text{C}$, o que pode indicar a presença de particulado muito fino mesmo no ZnO-05Bi (A). A $1150\text{ }^\circ\text{C}$, ambas as curvas chegam a um grau de retração de 22%, 2% superior à retração máxima atingida para o ZnO a $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

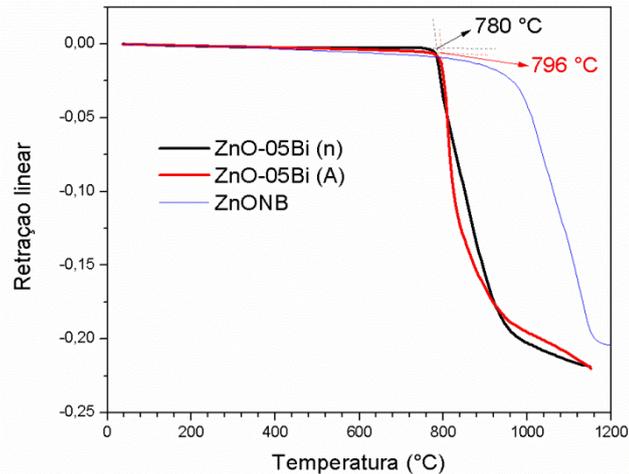


Figura 4.27 – Curva de dilatométrica das composições ZnO-05Bi (n) e (A) comparadas à curva de ZnONB.

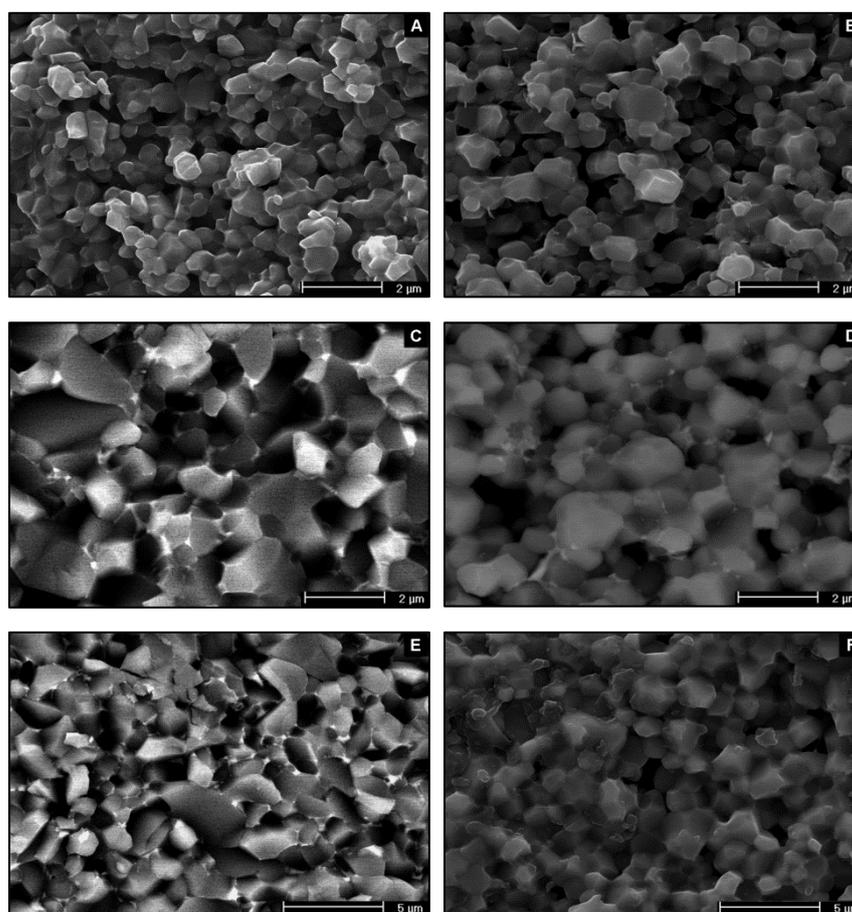
Neste caso, a sinterização ocorre via fase líquida, que possibilita a densificação em nível mais elevado do que a obtida pela sinterização via fase sólida; além de redução na temperatura de sinterização. Neste tipo de sinterização, tem-se o aumento difusional pela fase líquida de átomos dissolvidos do contorno de grão e consiste em três fases distintas [174-175]: I) primeiramente a difusão do líquido via capilaridade e rearranjo microestrutural, especialmente das partículas de ZnO; II) segue-se a rápida difusão dos átomos pela sua dissolução no líquido a partir do contorno e sua reprecipitação nele, fase que ocorre logo após a diminuição da velocidade do rearranjo das partículas; e III) por fim, tem-se a fase de amadurecimento (*Ostwald ripening*), que ocupa a maior parte da sinterização e onde ocorre o fechamento dos poros isolados devido ao preenchimento da fase líquida além do crescimento de grãos devido à continuidade da dissolução/precipitação, quando ela ainda ocupa o contorno.

4.2.1.2.2 Sinterização assistida por micro-ondas de ZnO-05Bi (n) e (A)

As micrografias de ambas as composições ZnO-05Bi (n) e (A), nas temperaturas de sinterização mais relevantes, podem ser vistas na figura 4.28 e os gráficos de densidade relativa e tamanho médio de grão em função da temperatura podem ser conferidos na figura 4.29.

A 850 °C, já é possível observar a forma facetada e redução da porosidade em ambas as amostras contendo Bi, distintamente do ZnONB em que os grãos adquirem a forma facetadas a 950 °C e são relevantes a 1050 °C.

A densificação das amostras contendo Bi₂O₃ nanoestruturado é mais rápida que a com Bi₂O₃, alcançando a densidade máxima de 97,6 % a 900 °C e tamanho de grão equivalente à amostra (A) de 1,13 μm.



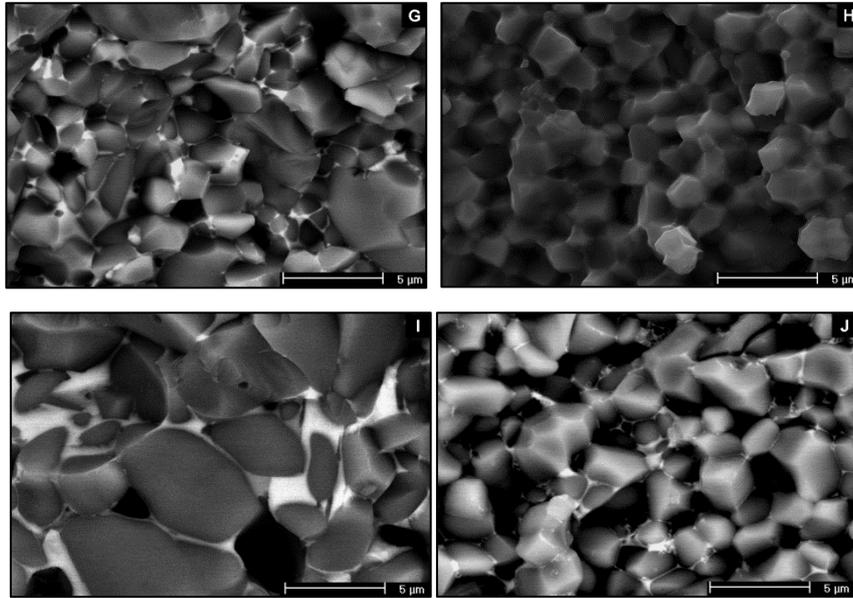


Figura 4.28 – Microestrutura em MEV das composições ZnO-05Bi (n) à esquerda (a, c, e, g e i) e (A) à direita (b, d, f, h, j) nas temperaturas: a) 850 °C (SE), b) 850 °C (SE), c) 900 °C (BSE), d) 900 °C (BSE), e) 950 °C (BSE), f) 950 °C (SE), g) 1000 °C (BSE), h) 1000 °C (SE), i) 1100 °C (BSE) e j) 1100 °C (BSE).

A amostra contendo Bi_2O_3 microestruturado alcança densidade superior à nano, 98,1%, porém em temperatura mais elevada de 950 °C.

O aumento da temperatura de sinterização favorece a queda da densidade, possivelmente por evaporação do Bi_2O_3 . Nas micrografias das figuras 4.28 i e j é possível verificar a formação de uma fina camada de Bi_2O_3 , importante para as propriedades não ôhmicas como será visto a seguir. Essa camada está homogeneamente distribuída, o que mostra que, além do processo ser rápido, a sinterização por micro-ondas ainda promove distribuição homogênea de Bi_2O_3 , tanto nano quanto microestruturado.

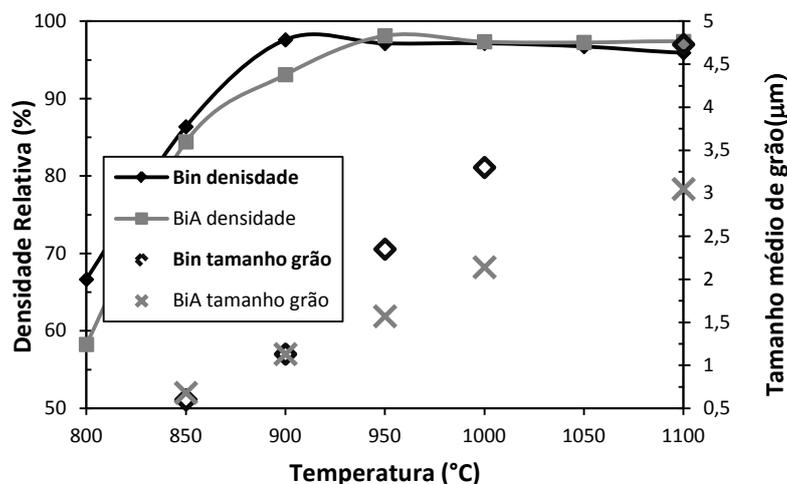


Figura 4.29 – Densidade relativa e tamanho médio de grãos em função da temperatura para as composições ZnO-05Bi (n) e (A), chamadas no gráfico de Bin e BiA, respectivamente.

A sinterização assistida por fase líquida é, de fato, muito importante para o aumento na densidade relativa, aproximadamente 4% superior ao ZnO puro, e redução na temperatura de sinterização, de 1100 °C para 950 °C, no caso de óxido de bismuto microestruturado e para 900 °C, no caso de Bi₂O₃ nano. Porém o aumento no tamanho médio de grão é evidente, praticamente decuplicando o valor a 900 °C. Acima de 900 °C, o efeito do aditivo nano no crescimento de grão é mais acentuado, chegando a 4,73 μm quando dopado com o nano e sinterizado a 1100 °C, contra 3,05 μm quando se tem o Bi₂O₃ microestruturado em sua composição. Embora trabalhando em escala micrométrica, Senda e Bradt [37] também observaram o efeito da adição de Bi₂O₃ no crescimento excessivo de grão de ZnO. Observaram também a queda em cerca de 30% na energia de ativação para o crescimento de grão e aumento no expoente cinético de crescimento de grão, de 3 sem o óxido de bismuto, para 5 com a adição dele.

A sinterização em micro-ondas, por outro lado, diminui o processo de evaporação do bismuto como reportado por Cong *et al.* [36], ainda que o utilizado seja em nanoescala, como aqui.

O óxido de bismuto, quando adicionado ao ZnO, promove o aparecimento de comportamento não linear, como já discutido anteriormente, e será reportado a seguir.

4.2.1.2.3 Caracterização elétrica de ZnO-05Bi (n) e (A)

Normalmente, a adição de fase formadora de líquido apresenta a desvantagem de piorar as propriedades almeçadas, porém aqui, além dos benefícios apontados, o óxido de bismuto é adicionado intencionalmente como promotor de não linearidade em cerâmicas varistoras.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam as propriedades microestruturais e elétricas das composições ZnONB, ZnO-05Bi (n) e (A). Ao alcançar densidades mais elevadas, o ZnO puro apresenta comportamento condutor com coeficiente α linear ($=1$), altas correntes de fuga e baixíssimo campo elétrico de ruptura, que tende a diminuir ainda mais com o aumento das densidade e tamanho médio de grão. A 1100 °C, o limite de corrente de 5 mA do equipamento é atingido a 34 V.

Tabela 4.1 – Propriedades elétricas e microestruturais do ZnONB.

T (°C)	ZnONB				
	D (μm)	ρ_{rel} (%)	α	E_r (V/cm)	I_f (μA)
850	0,11	57,8	-	-	-
900	0,14	60,2	-	-	-
950	0,46	63,5	-	-	-
1000	0,75	74,8	1	198	1068
1100	1,37	94,0	limite equipamento a 34 V		

A adição de óxido de bismuto induz o comportamento não linear como esperado, porém apenas no Bi_2O_3 tal comportamento é modesto, como pode ser visto na tabela 4.2 a e b.

Tabela 4.2 – Propriedades elétricas e microestruturais das composições: a) ZnO-05Bi (A) e b) ZnO-05Bi (n).

a)

T (°C)	ZnO-05Bi (A)						
	D (μm)	ρ_{rel} (%)	α	E_r (V/cm)	I_f (μA)	r ($\Omega \cdot \text{cm} (\times 10^6)$)	V_{GB} (V)
850	0,68	84,4	6,6	4498,0	163	7,64	0,31
900	1,13	93,1	5,3	3104,6	172	4,72	0,35
950	1,57	98,1	5,2	2612,2	157	4,05	0,41
1000	2,14	97,4	4,9	2202,9	176	3,13	0,47
1100	3,05	97,4	4,6	1312,2	175	1,86	0,40

b)

T (°C)	ZnO-05Bi (n)						
	D (μm)	ρ_{rel} (%)	α	E_r (V/cm)	I_f (μA)	r ($\Omega \cdot \text{cm} (\times 10^6)$)	V_{GB} (V)
850	0,60	86,4	2,3	1559,6	276	1,710	0,094
900	1,13	97,6	1,9	337,3	266	0,304	0,038
950	2,35	97,1	1,9	124,2	190	0,113	0,031
1000	3,30	97,2	3,1	54,3	165	0,037	0,017
1100	4,73	96,0	5,8	43,0	109	0,036	0,021

Apesar da densidade ter sido razoavelmente baixa, a 850 °C é onde se tem o coeficiente de não linearidade mais elevado para a dopagem a 0,5%-mol de Bi_2O_3 microestruturado (tabela 4.2 (a)), além do maior campo elétrico de ruptura, este diminuindo como esperado com o crescimento de grão. A corrente de fuga para essa composição permaneceu praticamente constante, cerca de 170 μA , valor considerado alto para um varistor, porém indicando que a microestrutura permanece homogênea durante a sinterização, e mostrando, possivelmente, estabilidade composicional e microestrutural durante a sinterização com o aumento de temperatura.

De fato, uma redução em quase três vezes no campo elétrico de ruptura é acompanhada de incremento também triplicado do tamanho médio de grão. É possível também verificar a queda na resistividade da cerâmica e aumento no valor da voltagem da barreira de potencial. Valores mais elevados na resistividade r do contorno indicam mais armadilhas no contorno de grão e,

consequentemente, valores mais elevados da altura da barreira de potencial. Valores muito baixos na voltagem da barreira de potencial significa que pouca energia é necessária para promover os elétrons aprisionados nas armadilhas da barreira para a banda de condução e, consequentemente, ocorrer a avalanche de elétrons, quer seja por emissão termiônica, quer seja por tunelamento, transformando o dispositivo em condutor em voltagens muito baixas de operação.

A altura da barreira de potencial sob o ponto de vista microestrutural é formada pela deposição de íons no contorno de grão que possibilitem sua formação e elevação. A composição com o único aditivo Bi_2O_3 sugere que somente o bismuto não é suficiente para promover uma barreira energeticamente elevada, tanto micro quanto nanoestruturado, como discutido a seguir.

Efeito inverso não esperado é observado no ZnO dopado com óxido de bismuto nanoestruturado (tabela 4.2 (b)), em que o maior valor do coeficiente de não linearidade só é atingido a temperaturas mais elevadas, juntamente com a redução da corrente de ruptura, possivelmente pela maior homogeneidade microestrutural atingida nessa temperatura de sinterização para esse sistema, embora coexista com o fenômeno de de-densificação e possível evaporação excessiva do bismuto e início da perda de ZnO. Não menos intrigante é o fato do campo elétrico de ruptura, que, apesar de seguir a tendência de redução com o aumento do tamanho de grão como esperado, não atingiu seu máximo valor junto com o maior α e a menor corrente de fuga. Isso indica evidente efeito do tamanho de grão na diminuição do campo elétrico de ruptura. Além disso, o óxido de bismuto nanoestruturado impossibilita a formação de barreira de alta energia, além de promover a formação de contornos de baixa resistividade. Uma das possíveis causas é a evaporação precoce do bismuto, que possibilita o contato grão-grão de ZnO condutor. Outra possível causa é a formação de fases pouco absorvedoras de oxigênio ou pouca incorporação dele durante o resfriamento, o que impossibilita a formação de armadilhas no contorno, abaixando de forma drástica a resistividade e a voltagem do contorno de grão. Lembrando que valores típicos de V_{GB} para varistores são de 2 a 4

V/contorno de grão, e o da resistividade na região de pré ruptura é da ordem de 10^{10} a 10^{20} Ω .cm.

Com esses dados, foi possível verificar que, embora traga algumas vantagens, como redução na temperatura de início de retração linear em dilatometria convencional e aquisição de densidade máxima em temperatura inferior, a dopagem com o Bi_2O_3 nanoestruturado em matriz nanoestruturada de ZnO processado integralmente por micro-ondas não confere muito mais benefícios, enquanto que a aditivação com o óxido de bismuto microestruturado, além de possibilitar homogeneidade microestrutural e composicional tal como o Bi_2O_3 nano, ainda confere menor tamanho de grão, maior densidade máxima atingida (embora em temperatura mais elevada) e melhores propriedades elétricas. Portanto, optou-se pelo uso do microestruturado ao invés do nanoestruturado nas composições seguintes.

4.2.1.3 Sinterização de ZBSCM-05

As pastilhas da composição ZBSCM-05 foram sinterizadas em micro-ondas de 800 °C a 1200 °C por 10 minutos, a altas taxas de aquecimento de 100 °C/min.

Na figura 4.30, é possível verificar a curva sigmoide típica de sinterização. Até 850 °C, pouco varia a densidade, apresentando densificação irrisória em comparação à densidade relativa a verde. A retração linear, da mesma forma, permanece constante e inferior a 1,5%, porém sofre severo incremento quando em temperaturas superiores a 850 °C, pouco variando acima de 950 °C, atingindo o máximo a 1050 °C, cerca de 21,7%.

As adições dos óxidos de antimônio, cobre e manganês promoveram a densificação precoce comparada ao ZnO puro, porém tardia em comparação às composições cujo único aditivo é o Bi_2O_3 , com início a 900 °C e atingindo seu patamar e também o máximo de 96,5%, a 1000 °C. Acima de 1100 °C, é possível observar o fenômeno de-densificador, possivelmente pela evaporação de material.

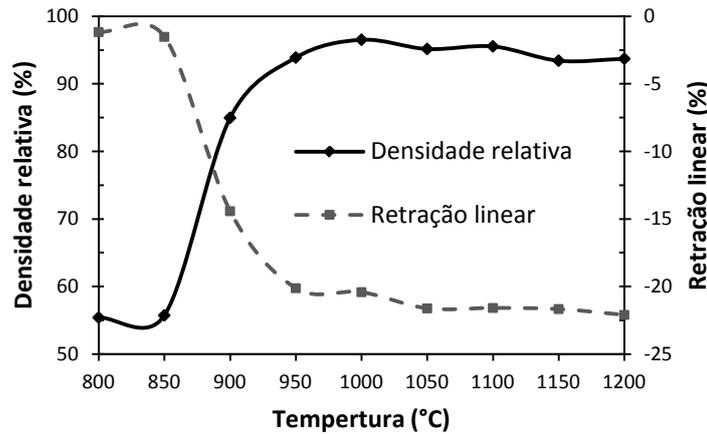


Figura 4.30 – Curvas de densificação e de retração linear em função da temperatura de sinterização em micro-ondas para a composição ZBSCM-05.

Com base na curva de densificação, a segunda fase da sinterização é atingida acima de 850 °C e transcorre até cerca de 950 °C. O grau de densificação é muito elevado (de ~55% até cerca de 94% a 950 °C) para uma curta faixa de temperatura e pouquíssimo ganho é tido acima de 950 °C. O crescimento excessivo de grão ocorre após o máximo de densificação ser atingido (figura 4.31), a 1000 °C, em que há um incremento de aproximadamente 2,5 μm para 5,6 μm , a 1100 °C, e exagerados 10 μm a 1200 °C.

Microestruturalmente, abaixo de 900 °C, as partículas ainda apresentam geometria arredondada (figuras 4.32 a e b), tornando-se facetada aos 900 °C, o que coincide com a temperatura em que ocorre o segundo estágio de sinterização. Além da baixa densidade, aos 900 °C a distribuição de óxidos de antimônio e bismuto (regiões mais claras na micrografia em BSE da figura 4.32 (c) ainda não é totalmente homogênea e, possivelmente, os contornos de grãos ainda não foram devidamente formados, resultando-os muito resistivos: em voltagens superiores a 2000 V aplicadas nas pastilhas de 1 mm de espessura, praticamente não houve condução, ocasionando aquecimento excessivo devido ao efeito Joule.

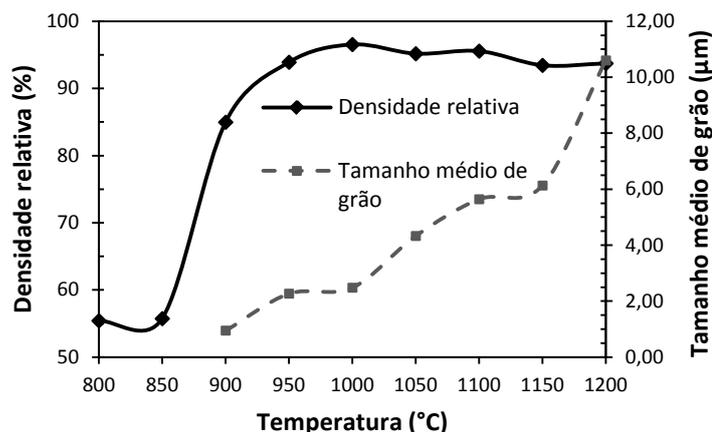


Figura 4.31 – Curvas de densidade relativa e de tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização em micro-ondas, para a composição ZBSCM-05.

A densificação com o aumento da temperatura acima de 950 °C favorece também microestruturas mais homogêneas com relação à distribuição de dopantes. A 1100 °C, é possível verificar a presença dos formadores de fase líquida em maior quantidade nos pontos triplos dos grãos, configurando um filme intergranular; porém essa não é a condição em que são atingidas as melhores propriedades elétricas, como discutido a seguir.

Os contornos de grão invertidos (IB) ou contornos gêmeos são encontrados, com certa frequência, em semicondutores cujos cristais não são centrossimétricos, como é o caso do ZnO [181], porém puros são raros os grãos que apresentam tal estrutura. No entanto, a adição de dopantes na formulação pode favorecer a formação de IB. A adição de óxido de gálio, titânio e estanho favorece a formação de IB's em concentrações elevadas de até 33%-mol no caso do SnO₂ [182-183]. O óxido de antimônio também favorece a formação de IB's em baixas concentrações [47]. Neste trabalho, a adição de apenas 0,5%-mol de Sb₂O₃ já torna possível a existência dos IB's (figura 4.33 a e b), que são bem evidentes acima de 900 °C. O mecanismo de formação de IB's na presença de Sb ainda não é muito bem estabelecido na literatura; no entanto, é possível descartar sua formação por deformação de cisalhamento do grão, já que esta causa múltiplos IB's como ocorre em metais, porém é sugerido que o contorno de grão consista numa monocamada de espinélio

$Zn_7Sb_2O_{12}$, ainda que o bismuto possa difundir para essa monocamada quanto está presente na composição.

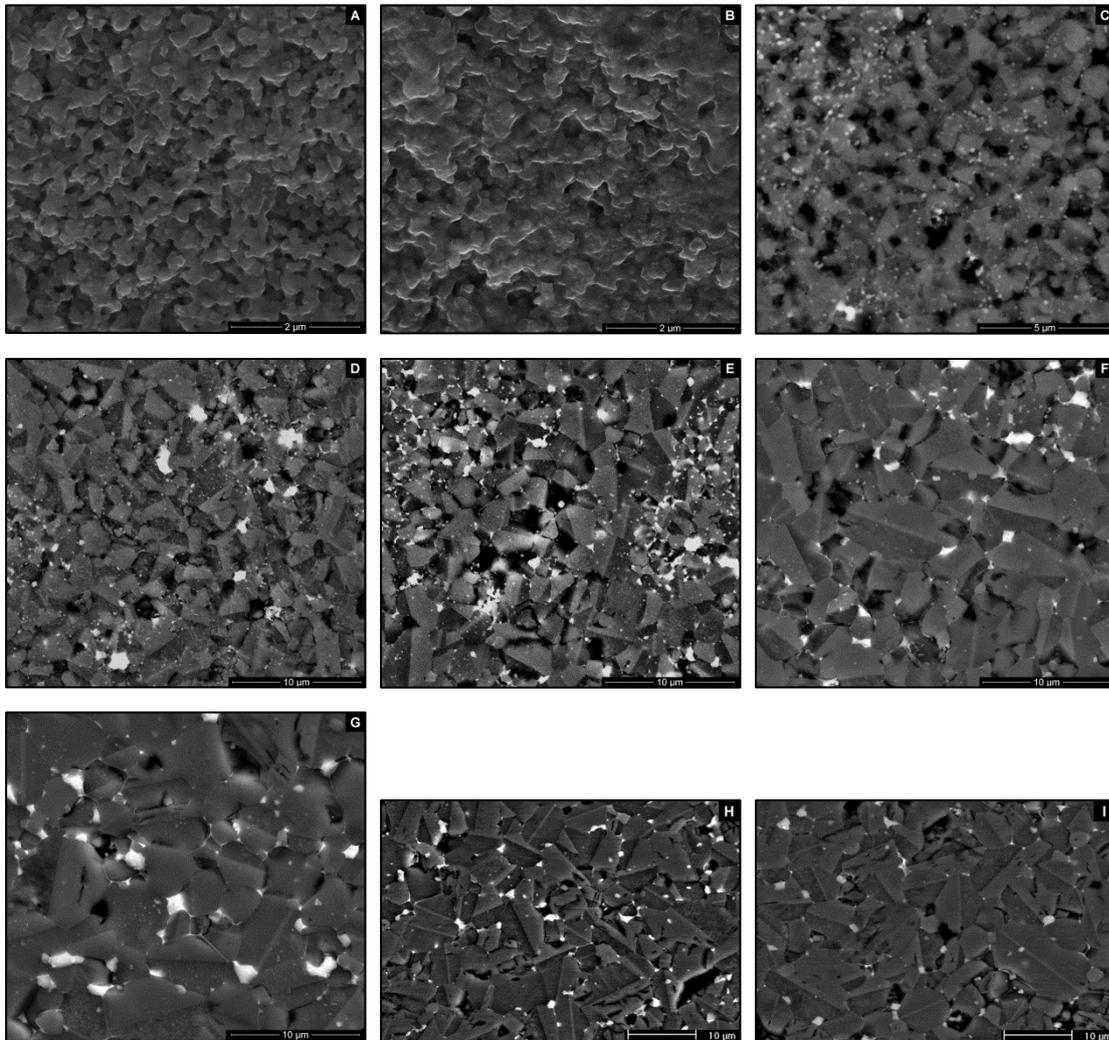


Figura 4.32 – Micrografias em MEV das amostras polidas e atacadas quimicamente da composição ZBSCM-05 sinterizadas por micro-ondas a: a) 800 °C (SE), b) 850 °C (SE), c) 900 °C (BSE), d) 950 °C (BSE), e) 1000 °C (BSE), f) 1050 °C (BSE), g) 1100 °C (BSE), h) 1150 °C (BSE) e i) 1200 °C (BSE).

Os contornos de grão invertidos exercem papéis importantes microestruturalmente e com relação às propriedades elétricas do material. Em temperaturas superiores a 800 °C, forma-se o espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ após algumas transformações, dentre elas a oxidação de Sb_2O_3 a Sb_2O_5 (527 °C),

seguida da reação com ZnO e formação de ZnSb_2O_6 entre 700 e 800 °C; por fim, tem-se a reação com mais 6 ZnO. O IB exibe as mesmas propriedades não lineares que o contorno de grão e, como virtualmente cada grão é bissecionado pelo IB, este modifica o livre caminho dos elétrons, reduzindo a possibilidade de que um grão condutor de ZnO muito grande funcione como um facilitador para que ocorra a condução de elétrons, distribuindo melhor a corrente e possibilitando menores valores de corrente de fuga e aumento no campo elétrico de ruptura.

A fase espinélio, além de formar o IB, pode permanecer no interior do grão, possibilidade apontada nas figuras 4.33 a e b (flechas brancas). A existência destes pontos pode impedir o crescimento excessivo de grão, assim como sua presença no contorno; entretanto, esse fenômeno é favorecido com o aumento da concentração Sb [41,184,185]. O crescimento de grão com a formação de IB é anisotrópico e é favorecido ao longo do próprio plano de IB. Para confirmar essa hipótese, um mapeamento químico em linha sobre o ponto foi efetuado, como pode ser visto nas figuras 4.33 c e d. A figura 4.33c mostra em detalhes o ponto sob suspeita de existência da fase espinélio. O mapeamento em linha dos elementos selecionados — oxigênio, zinco, bismuto e antimônio — mostra claramente a ausência de bismuto, uma queda na concentração de zinco e aumento nas concentrações de antimônio e oxigênio, confirmando a presença intragranular de segunda fase de espinélio. A queda na concentração de zinco ocorre por essa região ter menor quantidade do elemento comparada à região pura, além de possivelmente ter ocorrido a lixiviação preferencial do zinco durante o ataque químico com Nital 2%.

Ainda, a presença de Sb desfavorece a densificação especialmente em altas concentrações. De fato, comparando-se com a composição anterior que contém apenas óxido de bismuto, a densificação máxima é mais tardia e em menor magnitude: ocorre a 1000 °C atingindo 96,5%, contra os 98,1% atingidos a 950 °C na composição ZnO-05Bi (A).

Ao analisar os tamanhos médios de grão, houve um acelerado crescimento, maior que os já relatados em composições de ZnO puro e apenas

com Bi_2O_3 . Maiores concentrações de antimônio poderiam suplantar o efeito de acelerador de crescimento causado pelo manganês e pelo cobre.

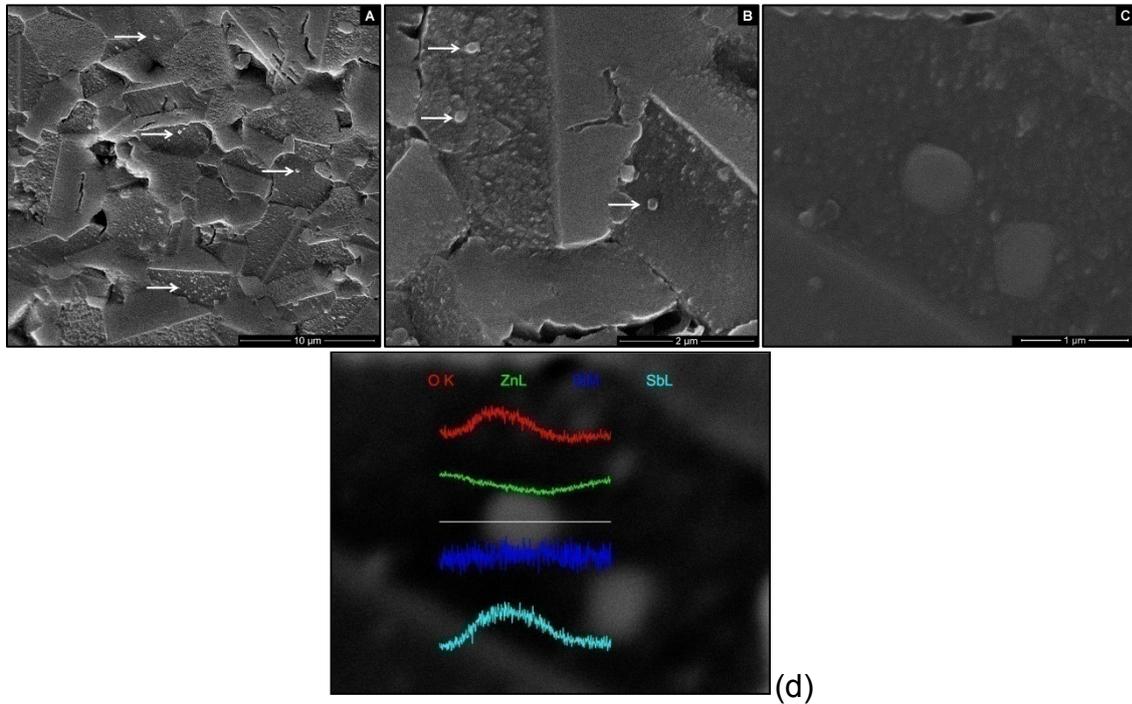


Figura 4.33 – Presença constante de contornos de grão invertidos quando há adição de antimônio ao ZnO: a) flechas brancas indicam possível presença de espinélio, b) aumento mostrando detalhes do IB, c) região em que procedeu o mapeamento elementar em linha e d) mapeamento elementar em linha de um ponto específico.

As figuras 4.34 e 4.35 são os mapeamentos elementares de duas condições de sinterização: a 1000 °C e a 1200 °C, coincidentemente um dos melhores α e a que apresentou o pior coeficiente de não linearidade, como mostrado na tabela 4.3.

É possível verificar a concentração mais elevada de Zn, e que coincide com pontos de Sb, possivelmente com a presença da fase espinélio. Também nesses pontos é possível verificar, em ambos os casos, que os elementos Mn e Cu dissolvem-se necessariamente em Sb e que alguns pontos de maior concentração de oxigênio correspondem justamente às regiões em que estão

concentrados os elementos Cu e Mn. De fato, a fase espinélio pode dissolver grandes quantidades desses elementos.

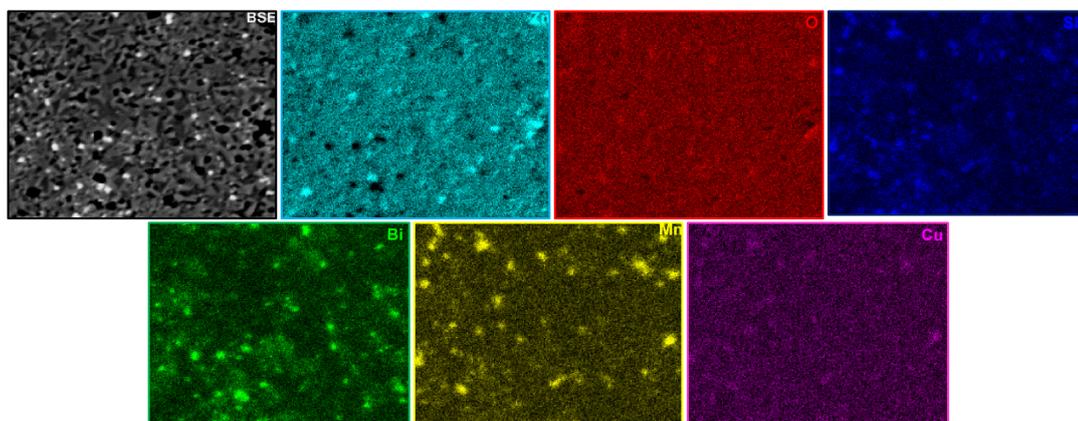


Figura 4.34 – Mapeamento elemental da amostra ZBSCM-05 sinterizada por micro-ondas a 1000 °C: acima, da esquerda para a direita, são as fotos em BSE, seguidas do mapeamento do zinco, oxigênio e Sb; abaixo, os mapeamentos do Bi à esquerda, seguido do, Mn e Cu.

O bismuto aloca-se preferencialmente onde não há tais elementos, embora, nas regiões com altas concentrações de Cu e Mn, haja rastros de bismuto. Nas regiões de alta concentração de bismuto, também é verificada a presença de antimônio, o que poderia significar a formação de pirocloro $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$; porém, justamente nesses pontos, há pouca ou nenhuma presença de Zn, e essa falta é mais evidente na figura 4.35. A ausência ou baixa presença de Zn sugere pouca formação de pirocloro, coexistência de $Sb_2O_3-Bi_2O_3$, quer seja em uma fase amorfa, quer em uma fase secundária; ou ainda, muito provavelmente, durante o ataque químico pode ter havido lixiviação do zinco, visto que o nital ataca preferencialmente o Zn, de acordo com a hipótese levantada anteriormente.

Apesar de a absorção de micro-ondas pelo manganês e cobre poder ser mais elevada, o que acarretaria aquecimento excessivo nas regiões ricas nesses elementos e conseqüentemente evaporação excessiva, os

mapeamentos mostram que todos os elementos continuam na composição, mesmo quando sinterizados a 1200 °C.

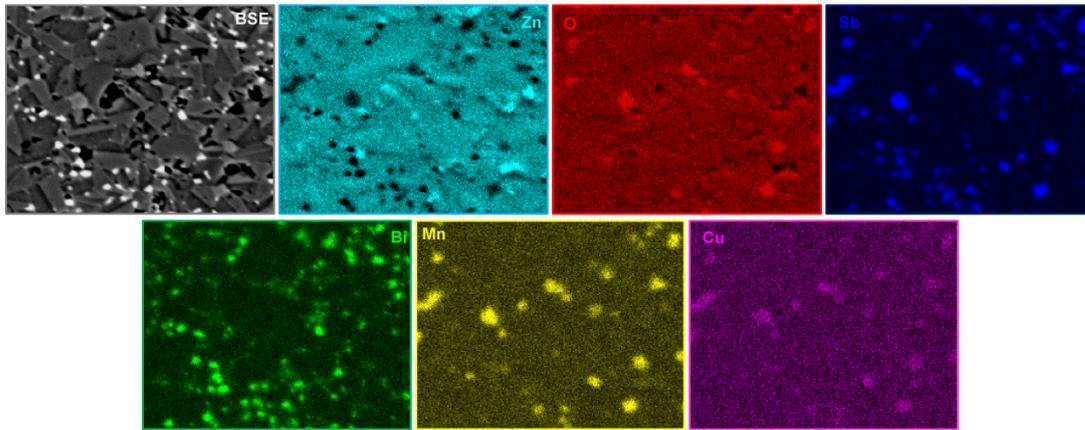


Figura 4.35 – Mapeamento elemental da amostra ZBSCM-05 sinterizada por micro-ondas a 1200 °C: acima, da esquerda para a direita, são as fotos em BSE seguidas do mapeamento do zinco, oxigênio e Sb; abaixo, os mapeamentos do Bi à esquerda, seguido do, Mn e Cu.

Embora haja baixa concentração de dopantes e falta de alguns elementos essenciais no surgimento de excelentes características elétricas como o Co, Cr e Ni, além de dopantes secundários como o Li, Ag, e Al, ainda assim a adição de 2% possibilitou o desenvolvimento de bom comportamento não linear em temperatura baixa de processamento de 950 °C. Nessa temperatura, segundo a tabela 4.3, foi alcançado α de 40, altíssimo campo elétrico de ruptura de quase 15 kV/cm e baixa corrente de fuga, de apenas 58 μ A, além de alta resistividade, o suficiente para não colapsar a barreira de potencial por tornar o contorno muito resistivo. Como já discutido anteriormente, o coeficiente de não linearidade é calculado de acordo com a faixa de operação desejada, aqui entre 1 e 5 mA/cm². É importante ressaltar que tais propriedades só são atingidas quando a peça alcança certos níveis de densidade — aqui acima dos 93% — em que ocorre o fechamento de poros pelo preenchimento com a fase líquida. Nesse caso, pode-se dizer que a percolação da fase líquida nos contornos de grão é homogênea. Isso tudo

ocorreu em tempos muito curtos, de apenas dez minutos de patamar no processamento por micro-ondas.

É possível verificar o declínio nas propriedades conforme a temperatura de sinterização aumenta. O tamanho de grão é inversamente relacionado com o campo elétrico de ruptura, em que este decresce com o aumento do tamanho médio de grão, já a corrente de fuga é relacionada com a homogeneidade composicional e microestrutural.

Aumentando-se a temperatura de sinterização, pode ocorrer a evaporação de componentes, especialmente os formadores da fase líquida mais voláteis, tornando heterogênea a distribuição das espécies formadoras de contorno de grão resistivo, o que explicaria parcialmente maiores correntes de fuga. Nesse caso, as maiores perdas relatadas na literatura [186] é a evaporação do óxido de bismuto como já descrito anteriormente.

Considerando que a temperatura de fusão do Bi_2O_3 é mais elevada que a do óxido de antimônio, esperava-se que o Sb_2O_3 evaporasse mais. Porém ele reage com o ZnO formando espinélio, que é mais estável em temperaturas elevadas. A evaporação do Bi_2O_3 favorece a diminuição da concentração de defeitos no contorno, reduzindo assim o coeficiente de não linearidade bem como o campo elétrico de ruptura, e conseqüentemente aumentando a corrente de fuga. Além disso, grãos maiores aumentam a probabilidade de contato direto intergranular. Estes contatos são de baixa resistividade e possibilitam caminhos condutivos aos elétrons.

A voltagem por barreira V_G permanece praticamente constante e na faixa comum para um varistor entre 2 e 4 V, exceto para a temperatura de sinterização em que é alcançado um valor muito superior de 7,86 V, o que indica um campo elétrico de ruptura elevado para essa composição com o tamanho médio de grão de 10 μm . Como já mencionado, o crescimento do grão tem efeito danoso no campo elétrico de ruptura, porém ocorreu o inesperado efeito de aumento no campo elétrico, embora as outras propriedades tenham seguido a tendência de piora.

Tabela 4.3 – Características microestruturais e propriedades elétricas da composição ZBSCM-05 sinterizada por micro-ondas em diversas condições.

T (°C)	ZBSCM-05						
	D (µm)	ρ_{rel} (%)	α	E_r (V/cm)	I_f (µA)	r (Ω.cm (x10 ⁶))	V_G (V)
800	-	55,4	-	-	-	-	-
850	-	55,7	-	-	-	-	-
900	0,95	85,0	-	-	-	-	-
950	2,27	93,9	40,0	14859,4	58	76,5	3,37
1000	2,48	96,5	37,0	10712,0	65	51,0	2,66
1050	4,33	95,2	23,3	7516,2	79	30,2	3,25
1100	5,64	95,6	20,8	6684,5	77	27,1	3,93
1150	6,13	93,4	17,2	5218,4	81	19,8	3,20
1200	10,60	93,7	16,1	7418,8	84	15,3	7,86

As curvas de campo elétrico, em função da densidade de corrente, podem ser visualizadas na figura 4.36.

A curva das pastilhas sinterizadas a 950 °C atinge maiores valores de campo elétrico de ruptura, como já explanado anteriormente. Porém, como também já relatado, a condição de sinterização em temperatura mais elevada de 1200 °C suplantou, no campo elétrico de ruptura, as duas condições de sinterização anteriores, ainda assim com o aumento muito elevado no tamanho médio de grão, aproximadamente o dobro, ainda que suas outras propriedades elétricas tenham seguido a tendência de piora. Uma possível explicação para esse aumento considerável no campo elétrico de ruptura é a difusão de íons Cu^{2+} para uma camada mais externa do grão de ZnO, ocupando interstícios ou mesmo substituindo o Zn, já que seu coeficiente difusional no ZnO a 1200 °C é de $7,57 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ [187]. Isso pode possibilitar o incremento de armadilhas próximas ao contorno de grão e aumento no nível energético da barreira de potencial.

Porém, ainda há um lapso na explicação sobre o aumento da corrente de fuga que, embora seja inerente ao incremento de temperatura de sinterização, maiores barreiras de potencial deveriam levar à queda em I_L , ao menos que a microestrutura não permaneça homogênea. De fato, a figura 4.32 (i) mostra uma distribuição muito larga no tamanho de grão, com desvio-padrão de $\pm 4,82 \text{ µm}$, que poderia justificar essa queda em I_L com a melhora em E_r .

Como uma conclusão parcial dos benefícios conjugados da sinterização por micro-ondas e adição do óxido de cobre às propriedades varistoras dessa composição, deve-se comparar com o trabalho de Savary *et al.* [76]. Eles sinterizaram rapidamente por 5 minutos, em micro-ondas, a 1145 °C, 1175 °C e 1200 °C, uma composição com partículas estimadas em 19 nm e o mesmo nível de aditivção da composição ZBSCM-05, de 2%-mol dividida igualmente por Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO e MnO . Ressalte-se que os autores adicionaram óxido de cobalto à composição, ao invés do óxido de cobre. Apesar de a composição dos autores acima apresentar tamanhos médios de grão muito próximos aos obtidos aqui, especialmente ao sinterizarem a 1200 °C, as densidades obtidas por eles foram superiores nas temperaturas mais elevadas.

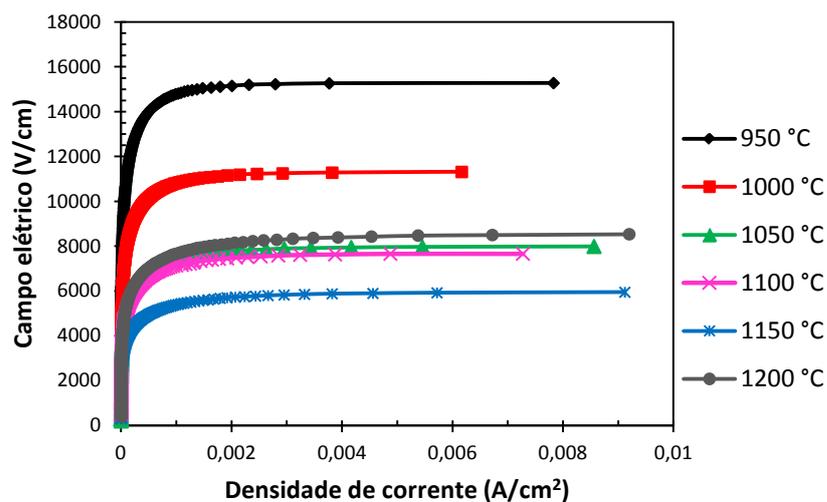


Figura 4.36 – Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para cada temperatura de sinterização da composição ZBSCM-05.

Quando o quesito de comparação são as propriedades elétricas, a adição de cobre é muito mais benéfica e as propriedades aqui conseguidas são muito superiores, com exceção da corrente de fuga, e em temperaturas mais baixas. A melhor condição dos autores acima foi a sinterizada a 1145 °C, em que obtiveram α de 14,2 e E_r de 3960 V/cm, porém a corrente de fuga atingiu

níveis de cerca de 30 μA na composição deles. No entanto, a adição de cobre quintuplicou o campo elétrico de ruptura em comparação com os autores acima, e quase triplicou o coeficiente de não linearidade.

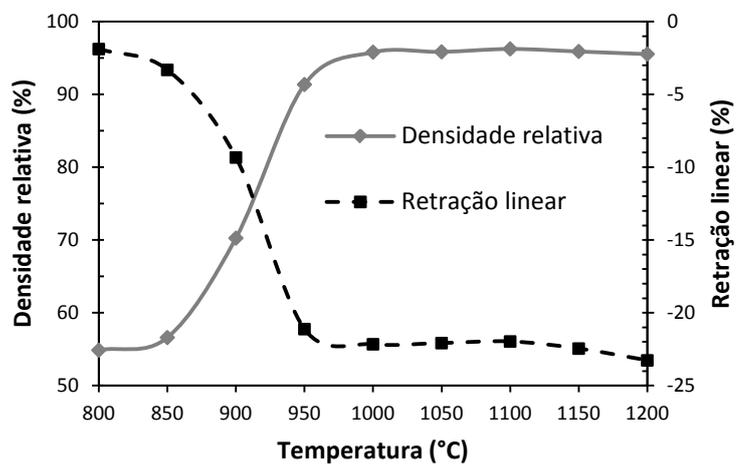
4.2.1.4 Sinterização de Mnano

A composição nessa subseção foi baseada na composição desenvolvida por Matsuoka [25], de melhor resultado e base da maioria dos varistores. Essa composição tem como matriz o ZnO e aditivos microestruturados na proporção de 1% em mol de óxido de antimônio, e 0,5% em mol cada dos óxidos de bismuto, manganês, cobalto e cromo. O autor obteve coeficiente de não linearidade de 50 a 1350 °C, com tamanho de grão de 10 μm , e campo elétrico de ruptura (nomeado por ele de resistência não linear) de 1350 V/cm.

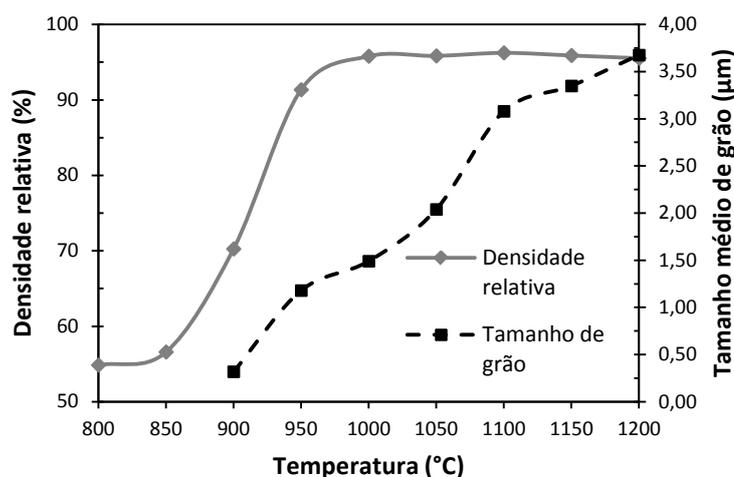
Os gráficos das figuras 4.37 a e b mostram o comportamento de densificação, retração linear e crescimento de grão em função da temperatura.

Antes de 900 °C, as amostras ainda permanecem no estágio inicial de sinterização, em que irrisória retração linear de no máximo 3,3% é medida, passando a quase 9,5% a 900 °C, ponto em que o segundo estágio da sinterização é alcançado. Nesse ponto, os grãos já atingem quase 320 nm de diâmetro médio. Em incremento de apenas 100 °C, de 850 a 950 °C, as pastilhas retraem mais de 21%, acompanhadas de uma densificação até 91,4%, e os grãos alcançam valores superiores a 1 μm , temperatura em que as propriedades elétricas estão otimizadas conforme a tabela 4.4. A partir dessa temperatura, a retração linear pouco varia e a densidade relativa alcança o valor máximo de 96,3% a 1100 °C. Porém, entre 1000 e 1100 °C, o ganho na densidade é muito discreto, e, após 1100 °C, é possível observar uma pequena queda na densidade, fenômeno de de-densificação já discutido, que possivelmente se deve à evaporação dos componentes, especialmente do Bi_2O_3 , que acarreta também a piora de algumas das propriedades elétricas. Subasri *et al.* [80], utilizando composições contendo os mesmos elementos da utilizada aqui, porém com nível de dopagem duas vezes maior para o óxido de

bismuto e para o óxido de manganês, obtiveram densidade ligeiramente superior a 1100 °C e 30 minutos de patamar com taxa de aquecimento de aproximadamente 15 °C/min.



(a)



(b)

Figura 4.37 – Curvas da composição Mnano: a) densidade relativa e retração linear em função da temperatura de sinterização; b) densidade relativa e tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização.

No entanto, o incremento na temperatura de sinterização favorece o crescimento exagerado de grão, atingindo aproximadamente 3,7 μm, a 1200 °C.

Microestruturalmente, essa composição Mnano comporta-se de maneira semelhante à Matsuoka original microestruturada. Os tamanhos

médios de grão são equivalentes nas mesmas temperaturas: a 950 °C atingiu-se cerca de 1 µm em ambas; a 1050 °C chegou-se em 2 µm, evoluindo para 3 µm a 1150 °C.

Comparando-se à composição anterior, os tamanhos médios de grão nas temperaturas mais elevadas são muito menores devido ao aumento da concentração de Sb. A retenção de tamanho de grãos dá-se especialmente pela presença de maior número de grãos com contornos invertidos (IB), além da maior probabilidade de formação de espinélio intragranular.

As micrografias da figura 4.38 de d a i mostram claramente a presença marcante em maior quantidade de IB's. Bernik *et al.* [42] perceberam que, com o aumento de antimônio na composição, menor é o tamanho médio de grão. Eles propuseram que, com o aumento da concentração de antimônio, maior número de grãos com IB seriam formados e, durante a sinterização, os grãos adjacentes se colidiriam mais cedo e barrariam o contínuo crescimento, mantendo os grãos em escala reduzida de tamanho. Além disso, a presença de espinélio intragranular funciona como âncora para evitar o crescimento excessivo de grão.

Ainda analisando as micrografias, é possível perceber as fases de sinterização: a 800 e 850 °C (a e b), grãos com pescoços formados, porém ainda com morfologia arredondada, passando ao aspecto facetado a 900 °C (c) e evoluindo microestruturalmente com o fechamento dos poros e crescimento. Na micrografia (e), percebe-se uma microestrutura já bem definida quanto ao facetamento granular e distribuição homogênea dos aditivos dissolvidos nos óxidos formadores de fase líquida representados pelas regiões bem claras na figura. O mapeamento elementar da amostra sinterizada a 950 °C pode ser visto na figura 4.39.

Ao comparar os dados de tamanho médio de grão com os obtidos por Matsuoka, é possível verificar o crescimento acentuado de grão até certa temperatura pela sinterização de semicondutores por micro-ondas, agravado pelas nanopartículas iniciais. Embora a sinterização seja muito rápida, a 950 °C foram atingidos os mesmos valores de tamanho médio de grão de aproximadamente 1 µm. Subasri *et al.* [80] obtiveram o mesmo nível de

crescimento acelerado de grãos na sinterização por micro-ondas de nanopartículas. Como já relatado em seção anterior, apesar do tempo de sinterização ser muito curto, de 10 minutos de patamar mais 9 minutos para atingir a temperatura de 950 °C (taxa de aquecimento de 100 °C/min), é possível verificar a presença constante de contornos de grão formados por causa da presença dos aditivos, que confere as propriedades não lineares.

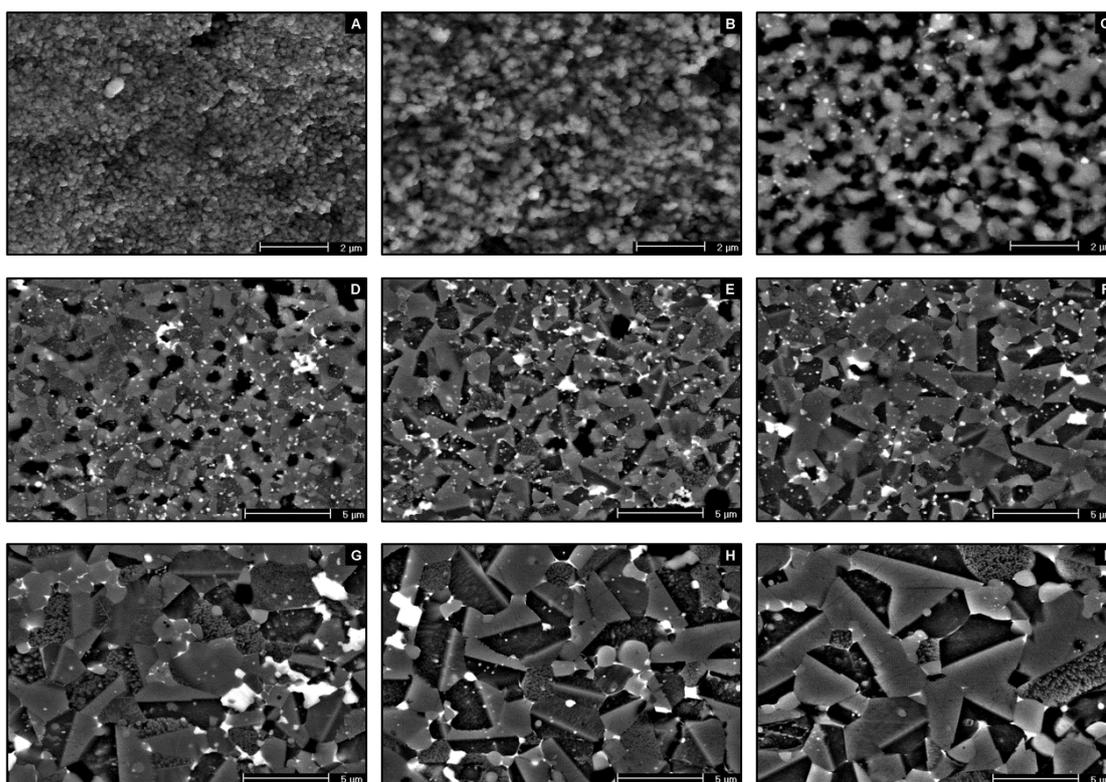


Figura 4.38 – Micrografias em MEV da composição Mnano sinterizada por micro-ondas nas temperaturas: a) 800 °C (SE), b) 850 °C (SE), c) 900 °C (BSE), d) 950 °C (BSE), e) 1000 °C (BSE), f) 1050 °C (BSE), g) 1100 °C (BSE), h) 1150 °C (BSE) e i) 1200 °C (BSE).

A série de mapeamentos elementares da figura 4.39 mostra a distribuição de bismuto e antimônio na peça. Nos pontos em que há presença marcante de bismuto (regiões mais claras), há também a presença do antimônio, sugerindo a formação de pirocloro, porém em algumas regiões existe apenas o bismuto. Para ambos os elementos, é possível verificar distribuição homogênea, reafirmando o vantajoso processamento rápido por

micro-ondas. Com relação ao antimônio, nas regiões mais evidentes há falha de zinco, sugerindo novamente sua possível lixiviação durante o ataque químico. O manganês, novamente, solubiliza-se onde há presença majoritária de antimônio, bem como o cromo, porém o cobalto, além de solubilizar-se nas regiões mais ricas em antimônio, tem presença marcante em regiões ricas em bismuto.

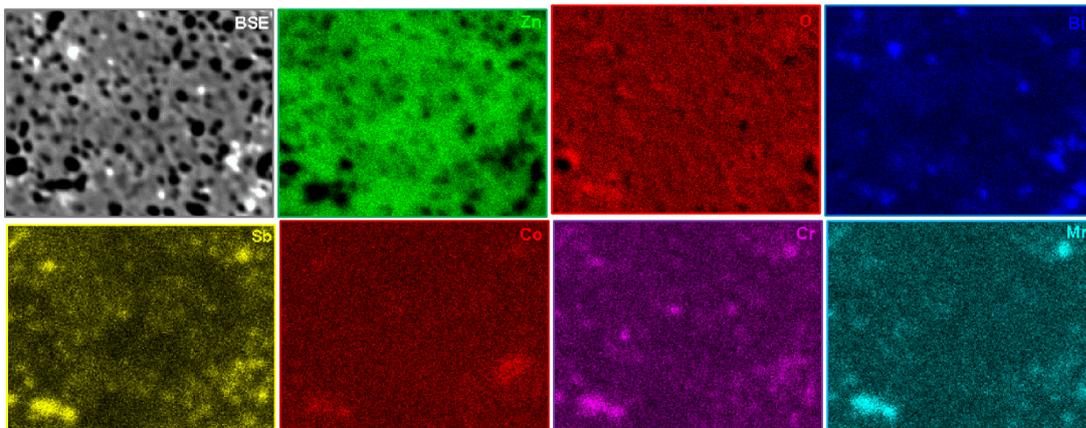


Figura 4.39 - Mapeamento elemental da composição Mnano sinterizada por micro-ondas a 950 °C: acima, da esquerda para a direita, são as fotos em BSE, seguidas do mapeamento do zinco, do oxigênio, e bismuto; abaixo, os mapeamentos do Sb à esquerda, seguido do cobalto, cromo e manganês.

O maior coeficiente de não linearidade atingido aqui é de 27 a 950 °C, pouco inferior aos 30 para ser candidato a um varistor, e é praticamente idêntico ao atingido pela mesma composição utilizada por Matsuoka [25]. No entanto, utilizando-se composições nanoestruturadas aliado ao processamento por micro-ondas, o campo elétrico de ruptura obtido aqui é, ao menos, duas vezes superior aos conseguidos por Matsuoka e praticamente com o mesmo tamanho médio de grão.

Aumento na concentração de dopantes pode melhorar o coeficiente de não linearidade quando composições nanoestruturadas são processadas por micro-ondas. Subasri *et al.* [80] obtiveram α de 70, valor muito superior aos conseguidos aqui e também por Matsuoka. No entanto, o dobro de óxido de

bismuto e de manganês foi utilizado. Além disso, o coeficiente de não linearidade foi calculado no limite do equipamento, que pode corresponder justamente a uma região de poucos pontos, levando a um valor errôneo de medidas. A corrente de fuga foi calculada pelos autores em $0,75E_r$, que pode elevar a qualidade do dispositivo obtendo-se menores I_L . O campo elétrico de ruptura seguiu a tendência já prevista, diminuindo com o crescimento de grão. Comparando-se ao trabalho aqui obtido, eles obtiveram um campo elétrico de ruptura superior de 9600 V/cm a 1100 °C com grãos a 2,5 μm de tamanho médio. Com tamanho de grão equivalente, aqui neste trabalho foi obtido campo elétrico também inferior de 8851 V/cm. Porém, comparando-se as temperaturas de sinterização, a 1000 °C foi possível obter E_r superior aos obtidos por Subasri *et al.*, com tamanho de grão de 1,5 μm . No caso dos autores, pelo fato de a sinterização ter sido excessiva, com tempo de uma hora, eles atingiram tamanho médio de grão de 4 μm .

A tabela 4.4 a seguir retrata as características microestruturais e as propriedades elétricas da composição Mnano sinterizada por micro-ondas.

Aqui, é importante ressaltar dois fatores para a melhoria das propriedades elétricas: a composição e o tamanho de grão. Na dos autores, há excesso de bismuto e manganês, que, embora evaporem a temperaturas altas, ainda mantêm uma proporção de Bi_2O_3 no contorno mais elevada que a daqui, obtendo-se valores otimizados nas propriedades; e, mesmo com o grão de tamanho mais avantajado, ainda assim o campo elétrico foi mais alto, comparado aos dados da tabela 4.4. Porém o tempo de patamar que os autores utilizaram foi excessivo, não levando às melhores propriedades otimizadas, que poderiam ter sido alcançadas com o aumento nas proporções de dopantes.

Tabela 4.4 – Características microestruturais e propriedades elétricas da composição Mnano sinterizada por micro-ondas de frequência 2,45 GHz em diversas condições.

T (°C)	Mnano						
	D (μm)	ρ_{rel} (%)	α	E_r (V/cm)	I_f (μA)	r (Ω.cm (x10 ⁶))	V_G (V)
800	-	54,9	-	-	-	-	-
850	-	56,6	-	-	-	-	-
900	0,31	70,3	-	-	-	-	-
950	1,18	91,4	27,0	11091,8	77	44,6	1,64
1000	1,49	95,8	20,8	9727,5	74	40,7	2,69
1050	2,04	95,9	20,4	8851,2	66	41,0	2,78
1100	3,08	96,3	19,6	7709,0	68	34,8	2,98
1150	3,35	95,9	17,5	6295,1	69	28,9	2,92
1200	3,68	95,5	11,9	4742,4	97	14,6	2,37

As curvas de campo elétrico de ruptura, em função da densidade de corrente para cada temperatura de sinterização, podem ser observadas na figura 4.40. Para essa composição, as curvas apresentaram, de forma regular, queda em E_r com o aumento da temperatura, relacionado com o aumento no tamanho médio de grão.

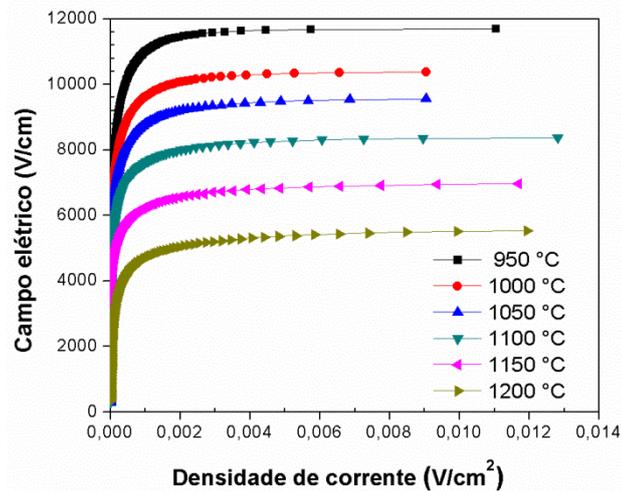


Figura 4.40 – Curvas de campo elétrico de ruptura em função da densidade de corrente em cada temperatura de sinterização.

4.2.1.1 Sinterização de Mnano-Cu

Não existem muitos trabalhos, até a presente data, de varistores contendo cobre em sua composição, e ainda mais escasso o processamento por micro-ondas deste material.

A adição de cobre a composições baseadas na composição original de Matsuoka nanoestruturada e processada por micro-ondas foi objeto de estudo deste trabalho. O cobre pode ser muito benéfico, por um lado, melhorando as propriedades elétricas, porém pode requerer maiores temperaturas de sinterização para atingir as melhores propriedades, como será visto a seguir.

As figuras 4.41 a e b representam as curvas de densidade relativa, retração linear e tamanho médio de grão em função da temperatura.

O comportamento da composição Mnano-Cu durante a sinterização nada difere da composição anterior, apresentando curva sigmoideal (figura 4.41 a) e densificação acima de 900 °C, atingindo o terceiro estágio aos 950 °C e 93,7% de densidade relativa. Acompanhando a densificação, a retração linear começa a ser significativa acima de 900 °C, atingindo 20,2% aos 950 °C.

O crescimento de grão dá-se de forma acentuada entre 1000 e 1200 °C (figura 4.41 b), atingindo 4,99 μm e desvio padrão de 1,77 μm no fim da sinterização. A densidade máxima atingida é aos 1100 °C, e permanece invariante em 1150 °C, com pequeno decréscimo a 1200 °C.

Comparando-se com a composição anterior, a adição de óxido de cobre reduziu levemente em 0,4% a melhor densidade atingida, aqui ocorrida a 1200 °C, não sendo observado, portanto, o fenômeno de de-densificação (figura 4.42 a). Além disso, o cobre na composição possibilita acelerar a densificação até atingir a fase final. Isso pode ocorrer devido a dois fatores: a absorção da radiação incidente pelo cobre é mais eficiente, criando pontos de aquecimento diferencial e de maior temperatura, permitindo que os formadores de fase vítrea nos arredores também atinjam maiores temperaturas e sua viscosidade seja diminuída, o que possibilita maior difusão por capilaridade acelerando a difusão de material. Ainda relativamente à viscosidade, o cobre pode ser dissolvido no óxido de bismuto líquido e possibilitar a redução de sua

viscosidade, e, da mesma forma discutida, acelerar o processo de transporte de massa.

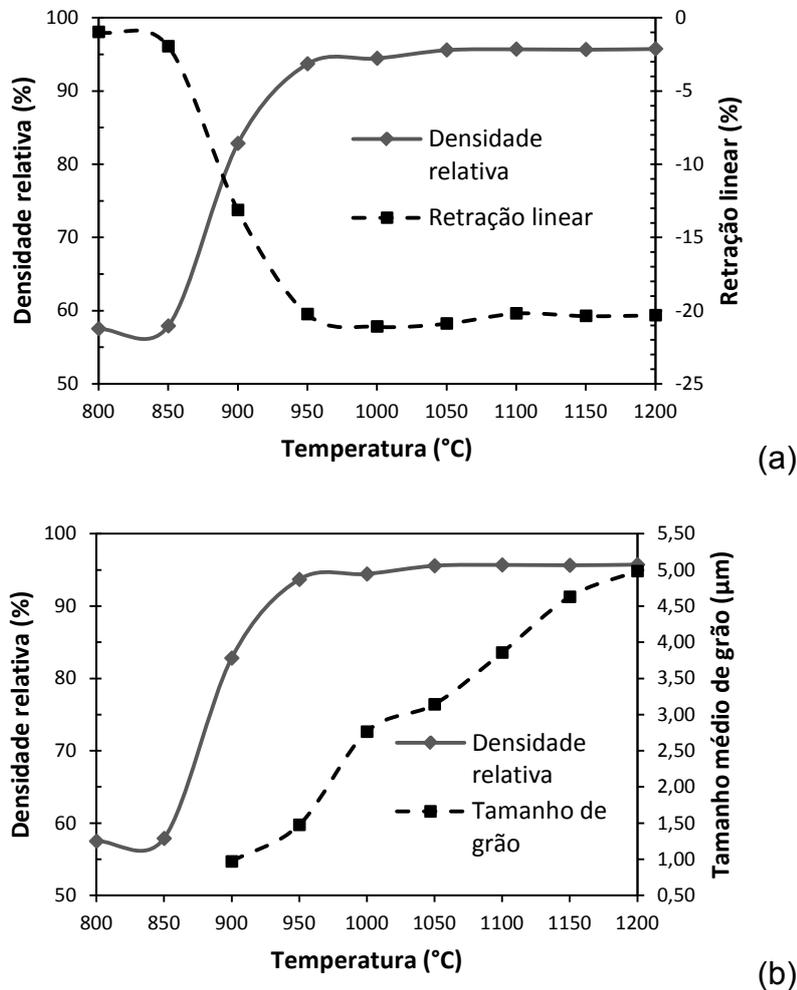
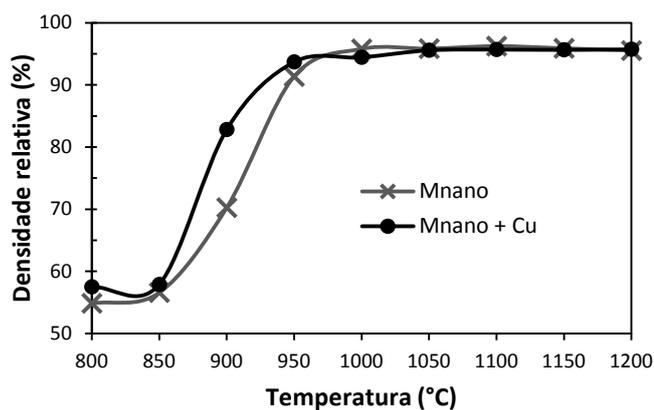


Figura 4.41 – Curvas da composição Mnano-Cu: a) densidade relativa e retração linear em função da temperatura de sinterização; b) densidade relativa e tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização.

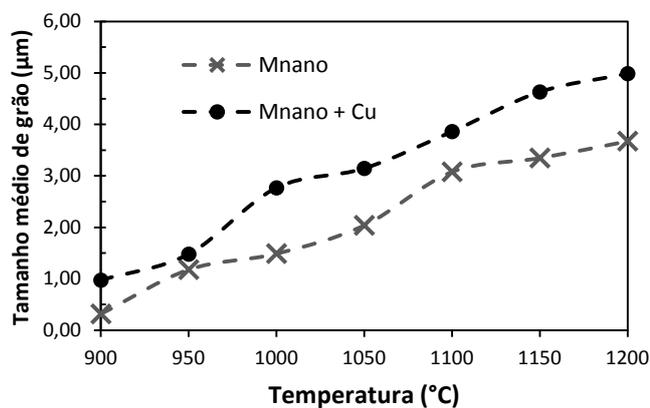
Essa é uma boa justificativa para explicar o crescimento mais acentuado de grão em qualquer temperatura de sinterização, como visto na figura 4.42 b.

Na temperatura mais elevada, de 1200 °C, a composição contendo cobre apresentou tamanho médio de grão 1,5 μm superior aos observados na composição sem cobre. O cobre adicionado na forma de nitrato de cobre tri-

hidratado apenas ao ZnO até 1%-p, que corresponde a cerca de 0,34%-mol de CuO [28], retêm o crescimento, porém quantidades maiores aumentam o crescimento de grão. Fato antagônico foi observado por Bellini [1], inclusive quando a fase líquida de fritas de vidro estava presente. Os resultados aqui observados estão mais alinhados aos relatados por Bellini.



(a)



(b)

Figura 4.42 – Curvas comparativas entre as composições Mnano e Mnano-Cu: a) densidade relativa e; b) tamanho médio de grão em função da temperatura de sinterização.

Outra importante característica da adição de cobre pode ser observada nas micrografias correspondentes às maiores temperaturas de sinterização, especialmente nas figuras 4.43 d a i.

Nessas figuras, é mais evidente a observação de pontos esbranquiçados no meio do grão, que corresponde ao espinélio intragranular. A princípio, tal fase deveria funcionar como imobilizador do crescimento de grão,

porém, apesar de sua observação mais evidente sugerir maior formação de grãos de tamanhos maiores, a adição de cobre à composição diminuiu esse efeito imobilizador, ainda assim impossibilitando o crescimento excessivo de grão.

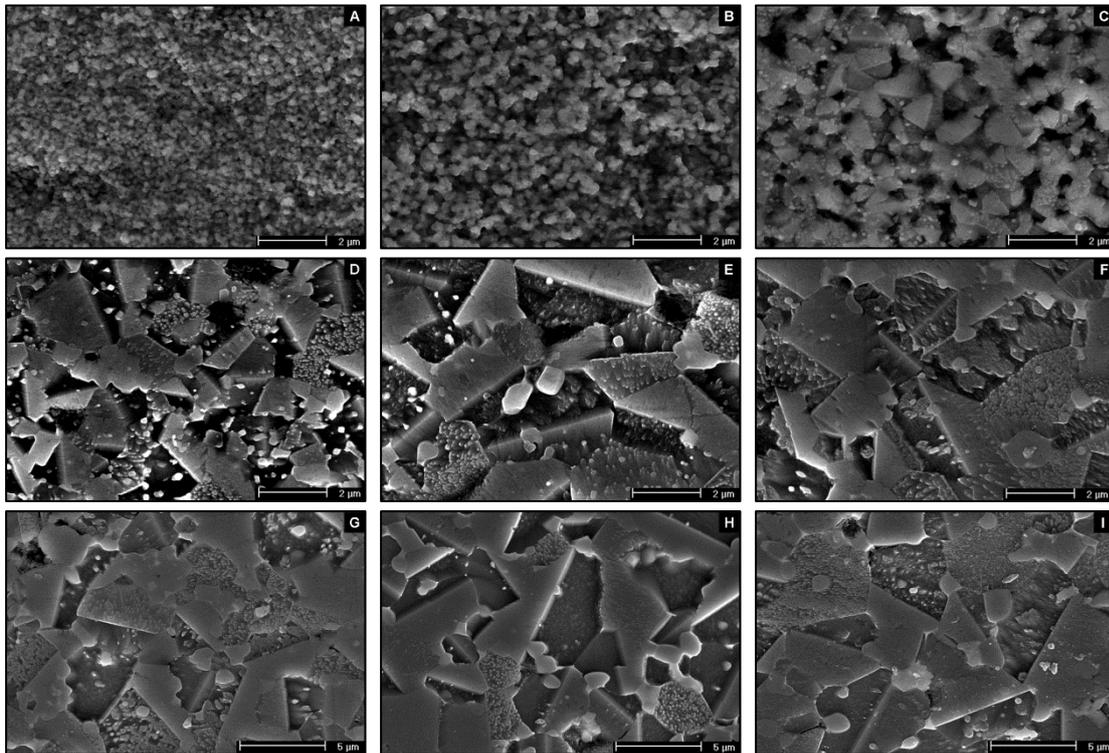


Figura 4.43 – Micrografias em MEV da composição Mnano-Cu sinterizada por micro-ondas nas temperaturas: a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C, d) 950 °C, e) 1000 °C, f) 1050 °C, g) 1100 °C, h) 1150 °C e i) 1200 °C. (SE).

A adição de cobre possibilitou maior homogeneidade microestrutural, possivelmente refletindo em melhorias nas propriedades elétricas.

A presença de contornos de grãos invertidos, os IB's, é evidente em praticamente todos os grãos assim como na composição anterior, devido à presença de antimônio, especialmente acima de 850°C.

O cobre tem um efeito benéfico nas propriedades elétricas quando adicionado à composição baseada na original de Matsuoka, como pode ser visto na tabela 4.5. O principal valor de mensuração de um varistor é o coeficiente de não linearidade e, nessa composição, chegou a 71,4, valor muito

superior aos conseguidos até agora e também superior à composição de Matsuoka, sendo equivalente ao obtido por Subasri *et al.* [80], porém, em temperatura inferior, atingindo o valor em apenas 1000 °C sinterizados muito rapidamente, em 10 minutos. Mesmo com o aumento da temperatura e tendência à queda nesse valor, ainda continuaram muito elevados até 1100 °C, mantendo-se constante a 47,6 em 1050 e 1100 °C.

Tabela 4.5 – Características microestruturais e propriedades elétricas da composição Mnano-Cu sinterizada por micro-ondas em diversas condições.

T (°C)	Mnano-Cu						
	D (μm)	ρ_{rel} (%)	α	E_r (V/cm)	I_f (μA)	r (Ω.cm (x10 ⁶))	V_G (V)
800	-	57,5	-	-	-	-	-
850	-	57,9	-	-	-	-	-
900	0,97	82,8	-	-	-	-	-
950	1,48	93,7	-	-	-	-	-
1000	2,77	94,5	71,4	11561,1	37	91,9	3,19
1050	3,14	95,6	47,6	8570,4	43	62,5	2,67
1100	3,86	95,7	47,6	7943,3	31	78,7	3,07
1150	4,63	95,7	37,0	6839,1	47	45,4	3,17
1200	4,99	95,8	37,0	5834,5	46	39,1	2,91

Relativamente às propriedades elétricas, no caso do campo elétrico de ruptura, não houve grande incremento em comparação à composição anterior; ainda assim é um valor elevado, porém suas curvas de campo elétrico, em função da densidade de corrente, são também regulares como na composição anterior, decrescendo com o aumento da temperatura de sinterização, como pode ser visto na figura 4.44. É possível observar a queda em E_r com o aumento da temperatura de sinterização, devido especialmente, porém não só, ao aumento no tamanho médio de grão. Entretanto, quando a composição é sinterizada a 1000 °C, ela apresenta um valor muito superior de resistividade em comparação à composição sem cobre, e sua adição possibilita estabilizar o valor da voltagem de barreira V_G entre 2,7 e 3,2 V.

O último fator que mede a qualidade de um varistor é a corrente de fuga calculada na região de pré-ruptura. Os valores atingidos aqui variaram de 37 a 47 μA, que é considerado excelente para um varistor, porém inferior aos

relatados por Bellini [1]. Não foi observada a tendência de aumento no seu valor, conforme a temperatura de sinterização aumenta.

Isso, possivelmente, deve-se ao fato de o cobre estabilizar a microestrutura, tornando-a mais homogênea, bem como influenciar na redução de evaporação de componentes, especialmente os que compõem o contorno de grão.

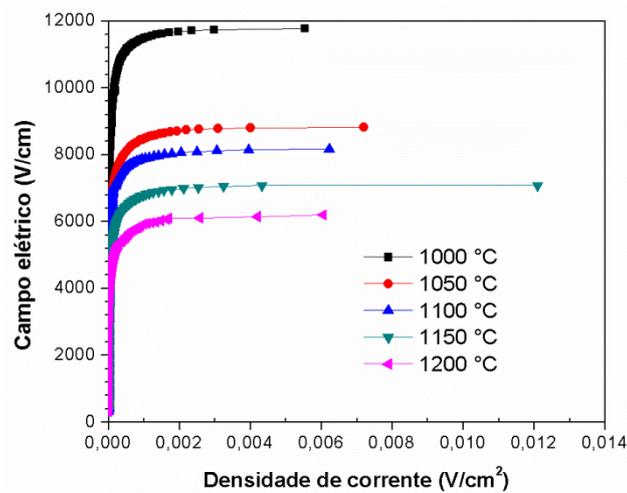


Figura 4.44 – Curvas de campo elétrico de ruptura em função da densidade de corrente em cada temperatura de sinterização da composição Mnano-Cu.

A distribuição elementar do bismuto e do antimônio na composição é aparentemente homogênea, como pode ser visto na figura 4.45.

Novamente, percebe-se baixa presença do zinco nas regiões ricas em antimônio. Há aumento na concentração de oxigênio nas regiões ricas em antimônio e bismuto, o que pode indicar sua incorporação durante o resfriamento. Já os metais de transição cobre, cobalto, cromo e manganês seguem a tendência de estarem presentes nos locais de maior concentração de antimônio.

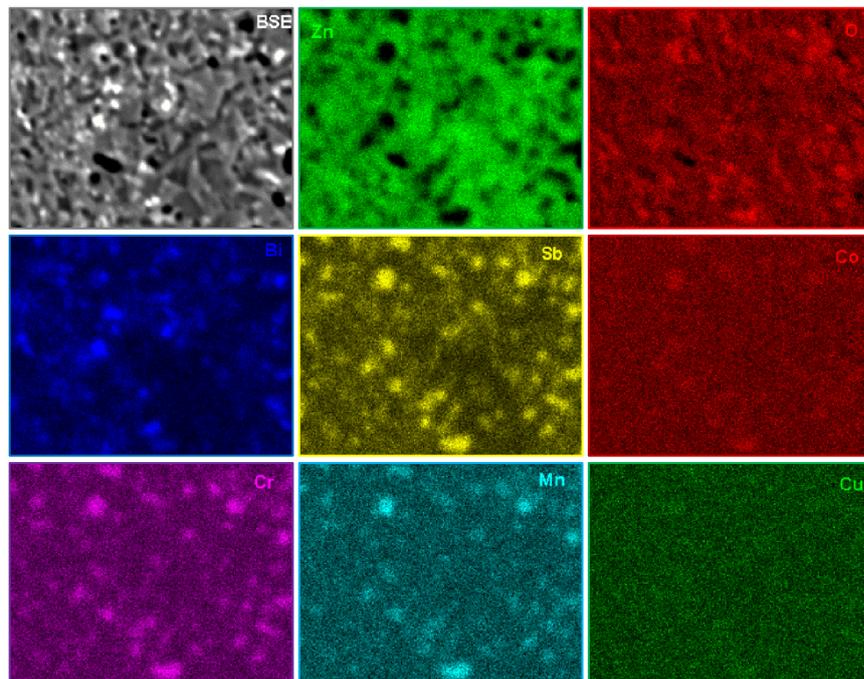


Figura 4.45 - Mapeamento elemental da composição Mnano-Cu sinterizada por micro-ondas a 1000 °C: acima, da esquerda para a direita são as fotos em BSE, seguidas do mapeamento do zinco e do oxigênio; no centro, à esquerda, os mapeamentos do bismuto, do Sb e seguido do cobalto; abaixo e à esquerda, o cromo e manganês, e por último o cobre.

4.2.1.2 Comparação entre as composições ZBSCM-05, Mnano e Mnano-Cu

A adição de cobre é benéfica, quando se almejam melhorias nas propriedades elétricas, e a sinterização por micro-ondas, apesar de ser muito rápida nas condições aqui utilizadas, realçou as propriedades, melhorando o processo difusional.

Além disso, o cobre melhora o processo difusional, quer pela absorção localizada mais efetiva e conseqüente temperatura diferenciada nesses pontos levando à queda de viscosidade da fase líquida (dependente da temperatura), quer pela formação de fase líquida menos viscosa pela sua dissolução, levando a maiores níveis de densificação logo que inicia a segunda fase da

sinterização, como pode ser visto na figura 4.46 a. A presença de outros elementos evitam o processo de de-densificação acentuado, possivelmente por estabilizar o óxido de bismuto, tornando-o menos volátil, especialmente quando em conjunto o Mn e o Co, como relatado por Matsuoka [25].

No entanto, essa melhora no processo difusional implica em aumento do tamanho médio de grão (figura 4.46 b) em acordo com Bellini [1], porém em desacordo com Chiou *et al.* [28], com um nível de aditivação muito próximo. O efeito do aumento da concentração de antimônio na redução do tamanho médio de grão é evidente nas composições ZBSCM-05 e Mnano-Cu, nesta última contendo o dobro de Sb. Como já discutido anteriormente, os principais fatores que impedem o crescimento do grão, quando há Sb na composição, são o aumento de IB's, que possibilita a colisão dos grãos mais cedo e impossibilitando o crescimento e a formação de maior quantidade de espinélio intragranular, que ancora o crescimento de grão.

O cobre é um elemento não muito estudado na composição de dispositivos de comportamento não ôhmico como varistores, mas mostrou-se elemento-chave na melhoria das propriedades elétricas.

O coeficiente de não linearidade aumenta significativamente com a adição de cobre, tanto em composição com menor nível de dopagem quanto na baseada em Matsuoka. A ação conjunta dos outros metais de transição aditivos (Co, Mn e Cr) com o cobre possibilitou elevar α até 71,4.

O campo elétrico de ruptura na composição ZBSCM-05 é o mais elevado, chegando a quase 15 kV/cm para temperatura de sinterização de 950 °C; no entanto, é o maior tamanho de grão atingido nessa temperatura, sugerindo que, para uma mesma composição, o tamanho de grão dita os valores de campo elétrico de ruptura, porém de uma composição a outra, o nível da barreira de potencial formado pela adição de outros elementos será um dos fatores, junto com o microestrutural.

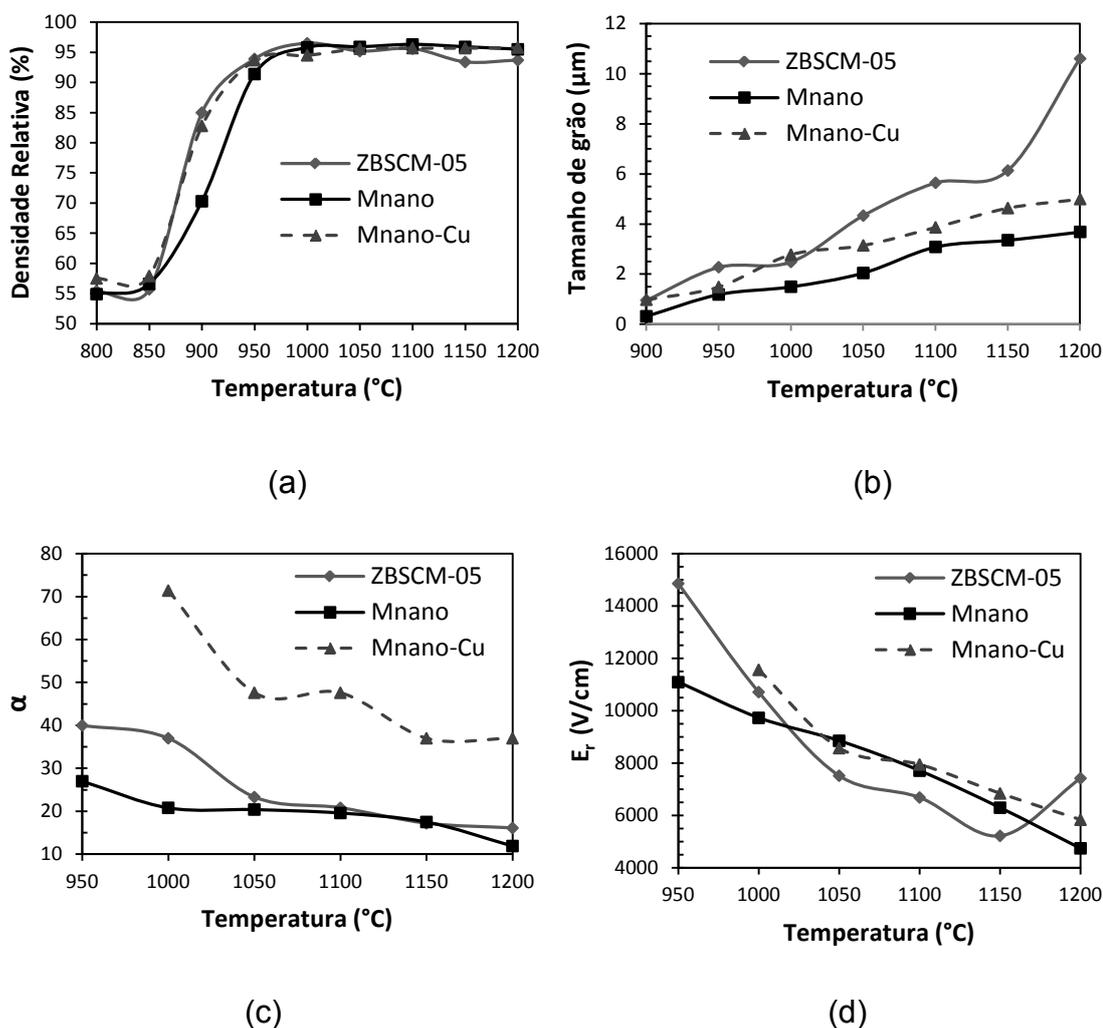


Figura 4.46 – Curvas comparativas das composições ZBSCM-05, Mnano e Mnano-Cu: a) densidade relativa, b) tamanho médio de grão, c) coeficiente de não linearidade e d) campo elétrico de ruptura em função da temperatura de sinterização.

O aumento da concentração de Sb, em conjunto com a adição de Co e Cr, possivelmente levaram ao abaixamento na barreira de potencial, comparando-se as composições contendo cobre; porém, ao cruzar as composições Matsuokas com e sem cobre, percebem-se campos elétricos de ruptura equivalentes, porém em temperaturas diferentes. O cobre, em conjunto com os outros elementos e concentrações, impossibilita a formação de um elemento varistor a menos de 1000 °C; no entanto, seu nível energético para

tornar-se condutivo está muito próximo da composição sem cobre e bem abaixo da composição contendo menos dopantes.

O nível de proteção (PL) é medido pela relação entre as voltagens inferior e superior na faixa de atuação proposta, ou seja, $PL=V_2/V_1$. A faixa de atuação para a composição Mnano é a mais larga das três, já que seu PL calculado foi de 1,061, contra os PL de 1,041 para a ZBSCM-05 e 1,023 na composição Mnano-Cu.

Baixas correntes de fuga significam menores perdas energéticas no sistema quando em estado estável, ou seja, em estado não ativo ou de baixos campos elétricos. Quando qualquer diferença de potencial é aplicada ao dispositivo, os elétrons migram para o contorno na direção do campo e são aprisionados pelas armadilhas nessa região. Alguns poucos elétrons podem, no entanto, fluir de duas formas: ou pela probabilidade de alguns elétrons atingirem energia suficiente para transpor a barreira de potencial, ou existe um caminho condutivo devido à não uniformidade microestrutural causado pela não formação de um contorno resistivo ou falha difusional dos formadores do contorno ocasionado pelo contato direto grão-grão de ZnO.

A adição de alguns elementos ou aumento de suas concentrações podem alterar o nível energético da barreira, para cima ou para baixo, ocasionando variação na corrente de fuga. Quando há diminuição exagerada da barreira, qualquer variação no nível de energia aplicado, ou seja, qualquer tensão aplicada, é possível observar o aumento da corrente. No entanto, quando esse aumento na energia da barreira de potencial é exagerado, o contorno torna-se tão resistivo que simplesmente não há nenhum estado energético suficiente para transpor essa barreira e o dispositivo deixa de atuar. A correta escolha dos componentes da barreira possibilita baixas correntes de fuga e perfeito funcionamento do dispositivo com altos campos elétricos de ruptura.

No caso da composição Mnano-Cu, a adição do cobre possibilitou estabilização do contorno de grão, e menores correntes de fuga foram observadas nas condições de melhores α (figura 4.47). Na composição livre de cobre, as menores correntes de fuga são observadas nas temperaturas

intermediárias, possivelmente quando os contornos estão devidamente formados e a microestrutura atinge sua maior homogeneidade.

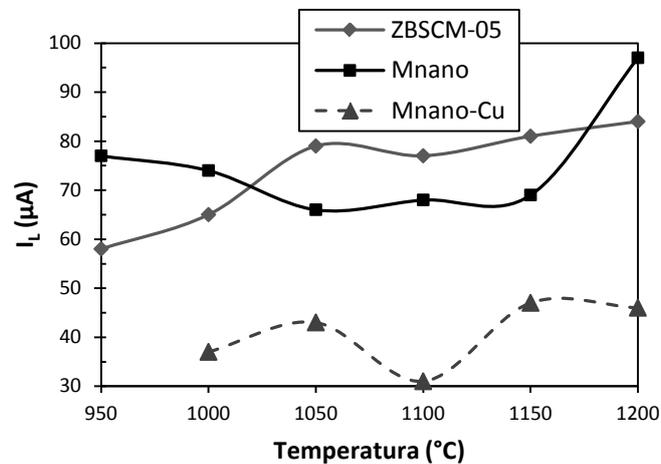


Figura 4.47 – Curvas comparativas de corrente de fuga em função da temperatura de sinterização das composições ZBSCM-05, Mnano e Mnano-Cu.

Porém a degradação do varistor, causada pela evaporação de seus constituintes e/ou formação de caminhos condutores intergranular, acarreta no aumento das correntes de fuga nas temperaturas de sinterização elevadas, em todas as composições, ainda que o cobre estabilize melhor os contornos e o conjunto dele com os outros elementos possibilitou correntes de fuga muito inferiores às das outras composições.

4.2.2 Sinterização por micro-ondas de 30 GHz

O processamento em alta frequência de micro-ondas, também chamado processamento em ondas milimétricas, é ainda muito restrito devido ao alto custo dos equipamentos que usam tecnologia completamente diferente daquelas para a geração de frequências mais baixas de até 10 GHz, além da necessidade de treinamento mais especializado para a operação dos equipamentos devido aos riscos de voltagens mais elevadas bem como a radiação em si.

Há poucos trabalhos relatando o uso de frequências elevadas no processamento de materiais, especialmente as composições baseadas em ZnO, e nenhum sobre varistores até o momento.

A potência absorvida pelo material é diretamente proporcional à frequência, ou seja, o material absorve mais energia, dentre outros fatores, quando incidem sobre ele campos de frequência mais elevada (equações A15 a e b). No entanto, a profundidade de penetração é inversamente proporcional à frequência. Segundo Link *et al.* [124], um aumento na absorção da potência incidente no material sob frequência de 30 GHz por um fator de 10 a 100 vezes superior aos conseguidos em campos de 2,45 GHz, indicando melhor acoplamento entre o material e as micro-ondas. Isso possibilita o aquecimento do material sem os elementos de aquecimento, no caso susceptores. De fato, as duas composições aqui processadas nessa frequência foram conduzidas sem a utilização de susceptores.

As curvas das figuras 4.48 a, b e c apresentam as características físicas das composições Mnano e Mnano-Cu sinterizadas em 30 GHz.

A adição de cobre, assim como já discutido anteriormente, tem efeito benéfico na cinética de sinterização, trazendo o início da sinterização para temperaturas menores, como é o caso das curvas de retração linear, e também adiantando a densificação. Porém altas frequências de processamento aplicadas a essas composições não contribuem para a antecipação do segundo estágio de densificação, adiando-a 50 °C, fazendo efeito apenas no início da sinterização, em que maiores densidades relativas são conseguidas, ao mesmo tempo que retrações maiores são observadas até 850 °C. No entanto, maiores densidades relativas são obtidas com o processamento nessa frequência de 30 GHz para ambas as composições: Mnano atingiu 96,6% a 950 °C contra 96,2% atingidos em 2,45 GHz a 1100 °C, e Mnano-Cu chegou a expressivos 98,1% da densidade teórica na mesma temperatura de 1050 °C contra 95,7% em 2,45 GHz alcançados também a 1100 °C. Aqui, mesmo com composições ligeiramente diferentes, foram atingidos níveis equivalentes aos obtidos por Subasri *et al.* [80], muito próximos aos obtidos por sinterização em duas etapas [145,146].

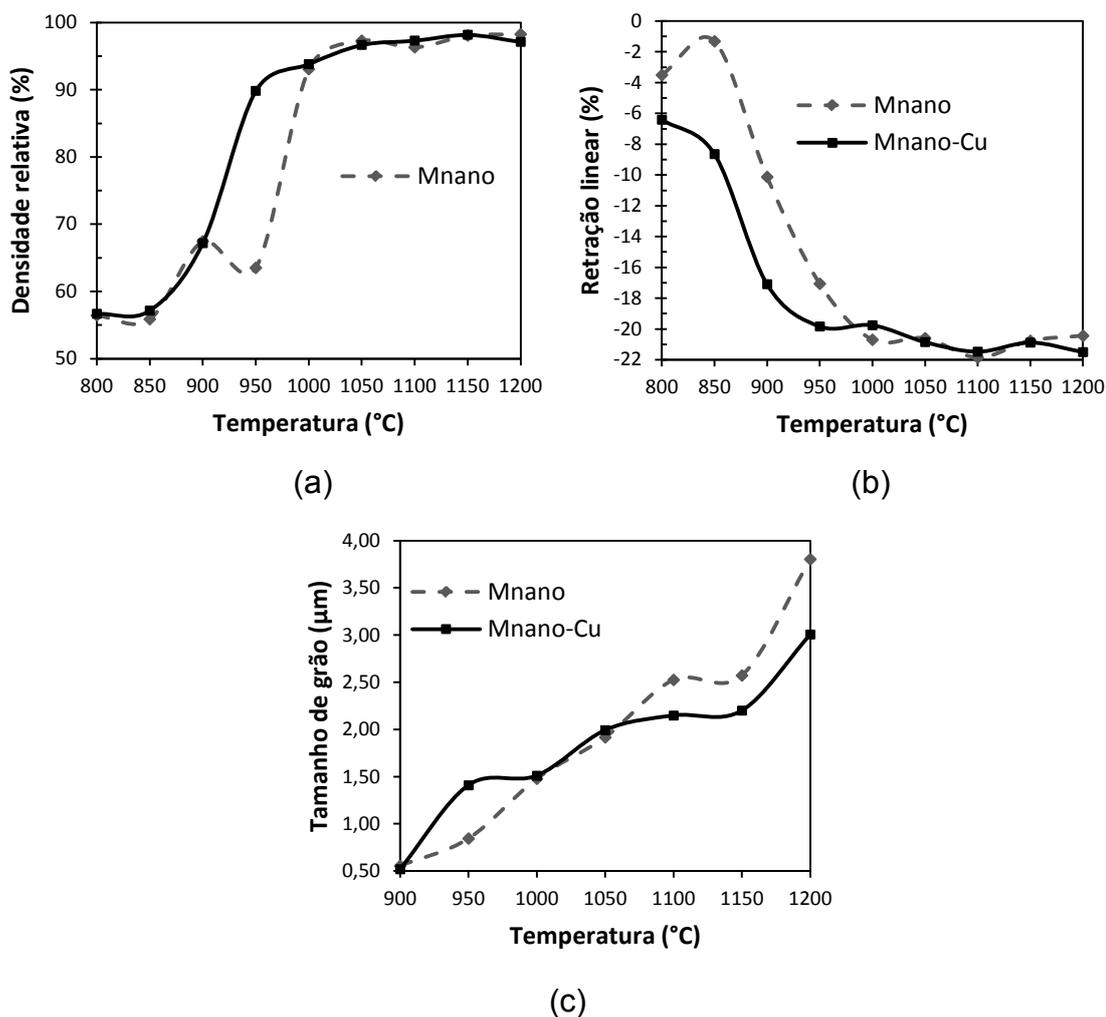


Figura 4.48 – Curvas de densidade relativa (a), retração linear (b) e tamanho médio de grão (c) em função da temperatura de sinterização a 30 GHz das composições Mnano e Mnano-Cu.

Embora tardia com relação ao início da terceira etapa de sinterização, houve redução na temperatura de densificação quando comparada às duas frequências de micro-ondas incidentes.

Para essas composições sinterizadas a alta frequência, o crescimento de grão é influenciado negativamente com a presença de cobre até certa concentração — agora em acordo a Chiu *et al.* [28], que afirmaram a potencialidade de adição de cobre em matriz de ZnO como retentor do crescimento de grão.

Mesmo a 1200 °C, a sinterização em 30 GHz possibilitou uma microestrutura mais fina com tamanho médio de grão de 3 µm, quando adicionado óxido de cobre, muito inferior ao obtido na sinterização a 2,45 GHz. Cabe ressaltar aqui a utilização de taxa e aquecimento de 20 °C/min, 20% da utilizada na sinterização a 2,45 GHz. Embora taxas menores de aquecimento devessem possibilitar crescimento acelerado de grãos [16], o processo difusional a 30 GHz, em composições contendo cobre, parece ser diferenciado, já que foi possível reduzir o tamanho médio de grão mesmo sob menores taxas de aquecimento.

Ademais, microestruturas mais homogêneas podem ser vistas nas micrografias das figuras 4.49 e 4.50.

Os contornos de grão invertidos já podem ser visualizados a 900 °C, e a presença de espinélio intragranular se faz presente e é facilmente notada já a 950 °C.

Por meio de análise comparativa com a mesma composição sinterizada a 2,45 GHz, é possível perceber microestrutura muito mais homogênea com relação à distribuição de tamanho de grão, que tem grande efeito na corrente de fuga. O tamanho médio de grão é equivalente ao da mesma composição sinterizada a 2,45 GHz até 1050 °C, sendo suplantado a 2,45 GHz entre 1100 °C e 1150 °C; e a 1200 °C, as amostras sinterizadas a 30 GHz apresentam grãos ligeiramente superiores aos da de 2,45 GHz: 3,80 µm e 3,68 µm, respectivamente.

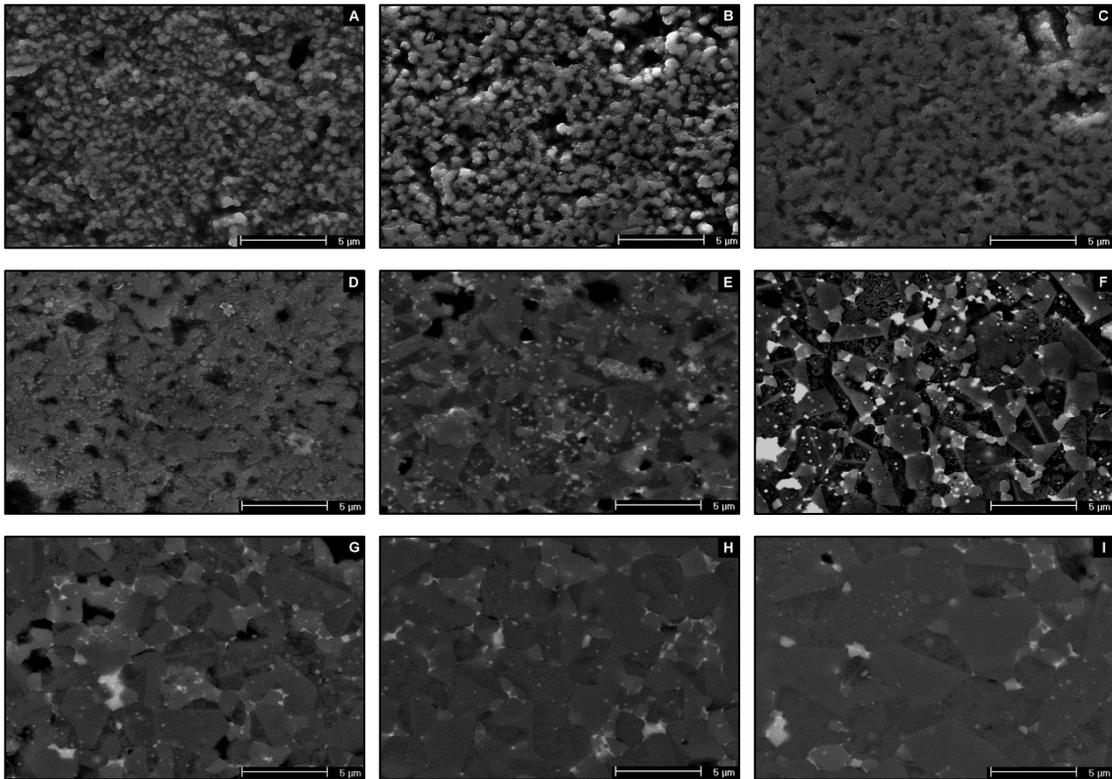


Figura 4.49 – Micrografias em MEV da composição Mnano sinterizadas sob frequência de 30 GHz por 10 minutos, a taxa de aquecimento de 20 °C/min: a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C, d) 950 °C, (SE); e) 1000 °C, f) 1050 °C, g) 1100 °C, h) 1150 °C e i) 1200 °C, (BSE).

A distribuição das fases formadoras de líquido após o resfriamento mostra-se perfeitamente situada, nos contornos de grão, como fina camada e nos pontos triplos já a 1100 °C (fig. 4.49 g). Para essa composição, microestruturalmente a distribuição mais homogênea parece ser a sinterizada a 1200 °C, e coincide com o melhor coeficiente de não linearidade e menor corrente de fuga, porém o tamanho de grão avantajado impossibilitou melhor campo elétrico de ruptura.

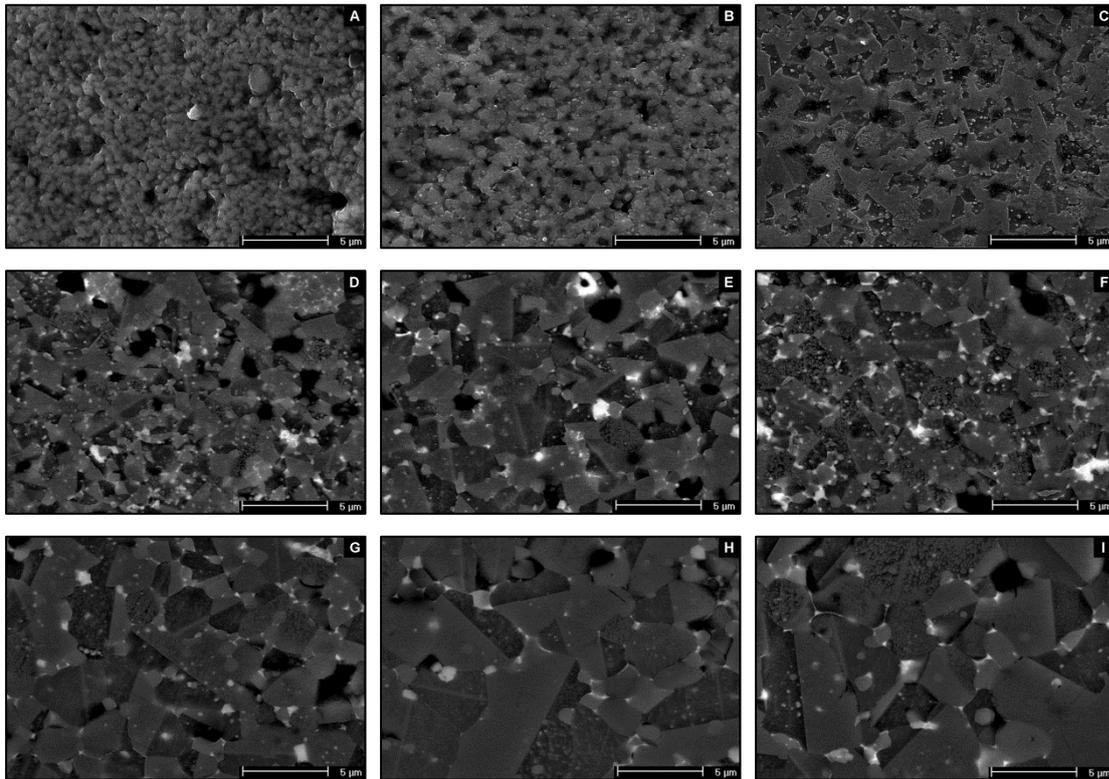


Figura 4.50 – Micrografias em MEV da composição Mnano-Cu sinterizadas sob frequência de 30 GHz por 10 minutos, a taxa de aquecimento de 20 °C/min: a) 800 °C, b) 850 °C, c) 900 °C, (SE); d) 950 °C, e) 1000 °C, f) 1050 °C, g) 1100 °C, h) 1150 °C e i) 1200 °C, (BSE).

De forma idêntica, para a composição Mnano-Cu sinterizada a 30 GHz, é possível perceber microestrutura mais homogênea comparada à mesma sinterizada a 2,45 GHz.

O conjunto da adição de cobre e utilização de frequências mais elevadas trouxeram muitos benefícios, dentre eles a redução no tamanho médio de grão em qualquer temperatura de sinterização. Além disso, os contornos de grão invertidos, fato que, dentre outros pontos, influencia na retenção de tamanho de grão, podem ter sido formados antes, como sugere a micrografia da figura 4.50 b, que corresponde à temperatura de sinterização de 850 °C. Como já discutido anteriormente, sua formação antecipada possibilita que grãos adjacentes choquem-se antes e evitem o crescimento excessivo, como realmente pode ter ocorrido quando se compara a composição Mnano-Cu sinterizada em ambas as frequências. Há uma redução de 40% no tamanho

médio de grão, de 4,99 μm para 3,01 μm . Grãos menores possibilitam maiores campos elétricos de ruptura, como será discutido a seguir.

Porém, comparando-se as duas composições sinterizadas a 30 GHz, a composição sem cobre apresenta melhor homogeneidade microestrutural em temperaturas elevadas e, aparentemente, distribuição menor e mais estreita no tamanho médio de grão.

Outro fato interessante é a presença de grãos geometricamente mais equiaxiais, nas composições sinterizadas a 30 GHz, especialmente nas maiores temperaturas de sinterização.

As propriedades elétricas da composição Mnano foram beneficiadas com a sinterização a 30 GHz, como pode ser visto na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Características físicas e propriedades elétricas da composição Mnano sinterizada a 30 GHz.

Mnano								
T (°C)	ρ_{th} (%)	RL (%)	D (μm)	α	E_r (V/cm)	I_L (μA)	r ($\Omega\cdot\text{cm} \times 10^6$)	V_{GB} (V)
800	64,6	-3,5	-	-	-	-	-	-
850	57,0	-1,3	-	-	-	-	-	-
900	70,7	-10,1	0,56	-	-	-	-	-
950	89,7	-17,1	0,85	-	-	-	-	-
1000	94,9	-20,7	1,48	23,7	9506,05	76	38,84	1,41
1050	96,6	-20,6	1,92	23,3	7585,78	55	42,77	1,46
1100	96,1	-21,9	2,53	28,6	5942,92	44	41,06	1,50
1150	96,2	-20,8	2,57	35,7	6039,49	26	75,92	1,55
1200	95,2	-20,4	3,80	37,0	5834,45	27	69,9	2,22

Nessa frequência de sinterização, atingiu-se α de 37 e a menor corrente de fuga para todas as composições até agora de apenas 26 μA , indicando, de fato, uma composição muito homogênea no contorno de grão. Ainda, essas propriedades foram alcançadas em temperatura elevada, de 1200 °C, sugerindo menor efeito na evaporação, especialmente do bismuto, a temperaturas elevadas, porém tal efeito não ocorre em temperaturas inferiores.

Apesar desses incrementos, o campo elétrico de ruptura sofreu queda e comparativamente até 1150 °C, as amostras sinterizadas a 2,45 GHz

apresentaram campos elétricos mais elevados, sendo suplantado apenas a 1200 °C. Visto que o campo elétrico de ruptura depende especialmente da quantidade de barreiras por dispositivos, ou seja, é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão e, como discutido anteriormente, os tamanhos médios de grão para essa composição sinterizada, tanto a 2,45 GHz quanto em 30 GHz, de maneira geral, equivalente, os campos elétricos de ruptura para ambas as composições deveriam também se comportar de maneira equivalente. No entanto, a figura 4.51 mostra o comportamento não esperado para o campo elétrico de ruptura quando comparadas as sinterizações em 2,45 e 30 GHz.

Com maiores tamanhos médios de grão entre 1050 e 1150 °C, a composição Mnano sinterizada a 2,45 GHz deveria apresentar menores campos elétricos de ruptura, o que não é observado, e mostra que a abordagem relativa à quantidade de barreira é insuficiente para explicar tal comportamento. Como já dito, a quantidade de barreiras de potencial influencia diretamente em E_r quando a mesma composição é sinterizada pelo mesmo processo, como observado na figura 4.51. Aparentemente, campos de alta frequência induzem a redução da altura da barreira de potencial sem interferir na corrente de fuga, já que esta é menor quando sinterizada a 30 GHz, sugerindo microestrutura mais homogênea. Ainda, analisando-se as resistividades na região de pré-ruptura de ambas as sinterizações nas tabelas 4.4 e 4.6, percebe-se que as amostras sinterizadas a 30 GHz suplantam as sinterizadas em 2,45 GHz.

Tendo conhecimento do tamanho médio de grão superior e da homogeneidade microestrutural, resta, portanto, a abordagem composicional. Sabe-se que o bismuto, provavelmente, não evaporou excessivamente nas a 1200 °C quando comparado com a sinterização a 2,45 GHz; no entanto, é muito provável que houve maior volume evaporado na condição de 30 GHz, quer seja pela frequência, quer seja pela taxa de aquecimento reduzida, que implica maior tempo de sinterização.

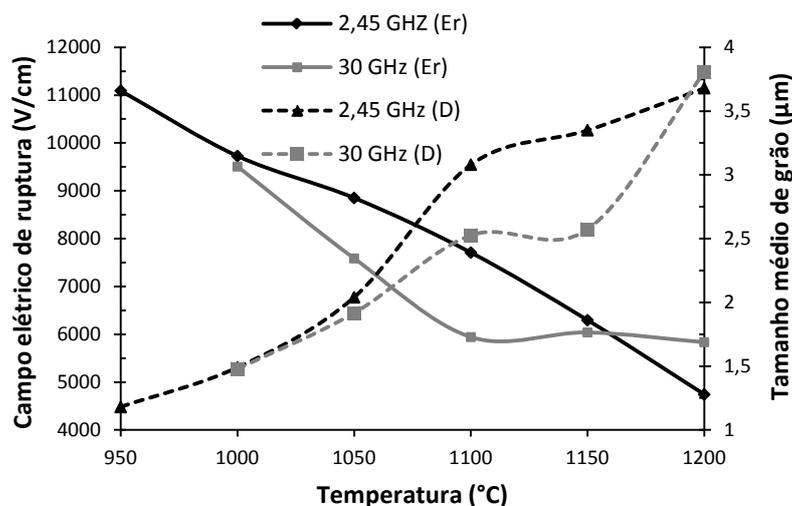


Figura 4.51 – Curvas comparativas dos tamanhos médios de grão e campos elétricos de ruptura em função da temperatura de sinterização da composição Mnano processada por micro-ondas, a frequências de 2,45 e 30 GHz.

A adição de cobre à composição, como já discutido, é benéfica na aquisição de propriedades melhores do que em composições sem cobre. Além disso, o cobre melhora as características físicas quando a composição é processada em 30 GHz.

A tabela 4.7 traz um resumo de todas as características e propriedades da composição Mnano-Cu processada em 30 GHz.

Tabela 4.7 – Características físicas e propriedades elétricas da composição Mnano-Cu sinterizada a 30 GHz.

Mnano-Cu								
T (°C)	ρ_{th} (%)	RL (%)	D (μm)	α	E_r (V/cm)	I_L (μA)	r ($\Omega \cdot cm \times 10^6$)	V_{GB} (V)
800	68,3	-6,4	-	-	-	-	-	-
850	69,3	-8,6	-	-	-	-	-	-
900	85,3	-17,1	0,52	-	-	-	-	-
950	92,1	-19,8	1,41	-	-	-	-	-
1000	95,2	-19,8	1,51	58,8	12416,52	40	93,97	1,88
1050	98,1	-20,9	1,99	45,5	10232,93	45	70,05	2,04
1100	97,7	-21,5	2,15	37,0	7726,81	46	53,05	1,66
1150	97,2	-20,9	2,20	25,6	6695,85	52	39,78	1,47
1200	97,6	-21,5	3,01	18,5	5610,48	64	25,35	1,69

Essa composição atingiu valor bem elevado de coeficiente de não linearidade, ainda inferior à composição sinterizada a 2,45 GHz, que também, a 1000 °C, atingiu valor de 71,4. No entanto, o campo elétrico de ruptura foi elevado em quase 1000 V/cm. Superior também foi a resistividade na região de pré-ruptura para essa composição sinterizada a 30 GHz.

Comparando-se as composições sinterizadas sob frequência elevada de 30 GHz, percebe-se claramente o efeito do cobre na melhora das propriedades elétricas, como pode ser visto nas curvas das figuras 4.52 a e b. O cobre aumentou o campo elétrico de ruptura e o coeficiente de não linearidade. O cobre, por ser um cátion tipo doador, incorporou mais armadilhas no contorno de grão, aumentando a altura da barreira de potencial, e, conseqüentemente, obtendo-se valores mais elevados de E_r .

O comportamento do coeficiente de não linearidade, em função da temperatura de sinterização é totalmente diferente para as composições com e sem cobre, como já discutido anteriormente, no entanto as curvas comparativas da figura 4.52-a ressaltam tal comportamento. O aumento da temperatura favorece a redução em α para a Mnano-Cu, porém há incremento no valor dele para a composição Mnano. Ambas as composições apresentam campo elétrico de ruptura equivalentes em temperaturas mais elevadas de processamento (1200 °C); porém, em temperaturas inferiores, E_r da composição Mnano-Cu suplantou em quase 25% o obtido na composição Mnano (figura 4.52-b), sendo o mais elevado obtido até agora nesta tese, superando inclusive os obtidos por Subasri *et al.* [80] e parte dos obtidos por Shahraki *et al.* [145]; no entanto ainda inferior aos obtidos em diversos outros trabalhos, embora seja considerado um campo elétrico de ruptura elevado.

A adição de cobre, entretanto, retraiu o nível de proteção, idêntico ao ocorrido em sinterizações a 2,45 GHz. A composição Mnano atingiu um nível de proteção de 1,044, enquanto que o nível de proteção para a Mnano-Cu foi de 1,028. Comparando-se com a sinterização a 2,45 GHz, houve acentuada queda na composição Mnano, que era de 1,061, e um modesto ganho para a composição Mnano-Cu, de 1,023 para 1,028.

A sinterização em frequência mais elevada reduziu a voltagem do contorno de grão para ambas as composições, que é um efeito direto da redução no tamanho médio de grão. A voltagem do contorno de grão ficou em níveis não esperados, abaixo dos 2 V comuns aos varistores cuja faixa é reportada entre 2 e 4 V, com exceção da composição Mnano cujo melhor resultado em α coincide com V_{GB} de 2,22 V, e a composição Mnano-Cu que também apresentou valor de aproximadamente 2 a 1050 °C.

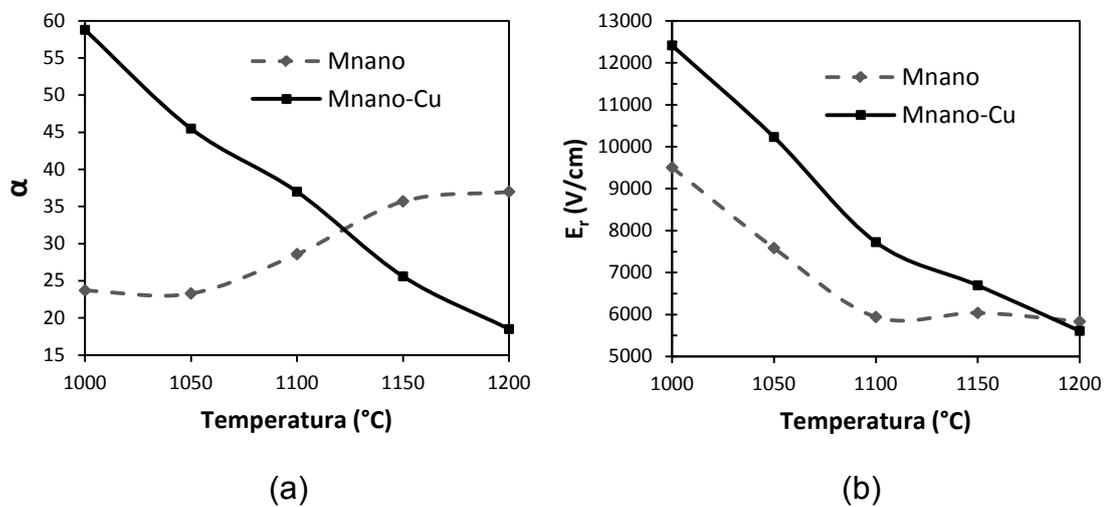


Figura 4.52 – Curvas comparativas do coeficiente de não linearidade (a) e do campo elétrico de ruptura (b) em função da temperatura de sinterização das composições Mnano e Mnano-Cu sinterizadas em 30 GHz.

O comportamento dos campos elétricos em função da densidade de corrente segue um padrão já visto anteriormente composto de uma região linear, seguido de uma região de transição e, logo após, uma região não linear em que o dispositivo atua, como se pode conferir nas figuras 4.53 a e b.

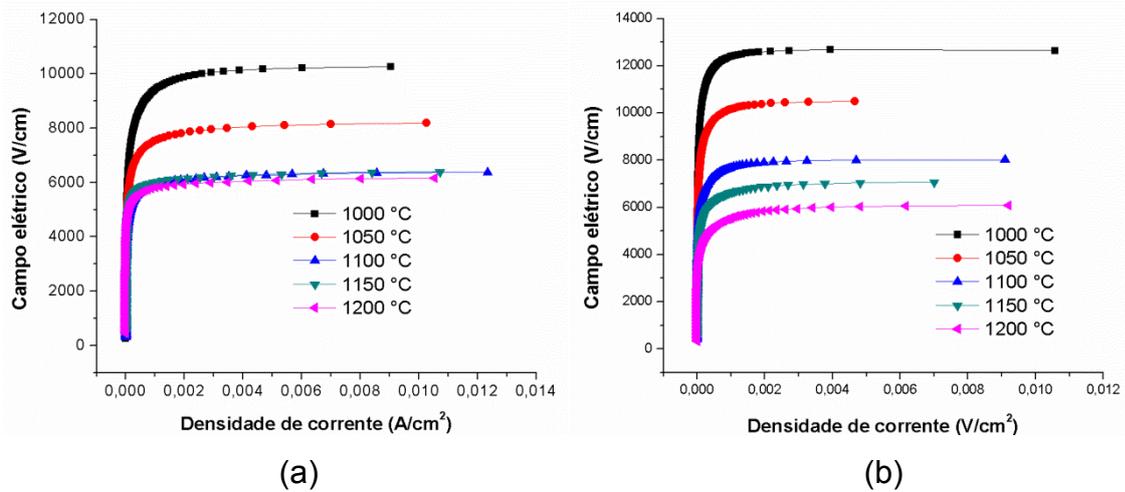


Figura 4.53 – Curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente das composições: a) Mnano e b) Mnano-Cu.

De maneira geral, a sinterização em frequência elevada trouxe benefícios microestruturais para ambas as composições Mnano e Mnano-Cu. Foi possível alcançar densidades mais elevadas que a de seus equivalentes sinterizados a frequência mais baixa de 2,45 GHz. Além disso, a sinterização em 30 GHz possibilitou que o segundo estágio de sinterização fosse alcançado em temperaturas inferiores. Especialmente no caso da Mnano-Cu, houve considerável queda no tamanho médio de grão de 4,99 μm para 3,01 μm , a 1200 °C, por exemplo.

No caso da composição Mnano, as características elétricas só puderam ser observadas a 50 °C acima da mesma composição sinterizada em 2,45 GHz. Relativamente à temperatura de sinterização, não houve variação na temperatura da ocorrência das propriedades varistoras. Além disso, os melhores resultados de coeficiente de não linearidade e corrente de fuga para a composição Mnano, foram obtidos a 1200 °C, enquanto que, para a Mnano-Cu, ocorreu na mesma temperatura em que a composição foi processada a 2,45 GHz.

Ainda sobre as frequências de sinterização utilizadas aqui, 30 GHz melhorou potencialmente o coeficiente de não linearidade da composição sem adição de cobre e, a com cobre, revelou excelentes valores de α , embora seu melhor resultado seja inferior ao obtido em 2,45 GHz.

Os campos elétricos de ruptura foram reduzidos no caso da composição Mnano, porém houve considerável aumento no campo máximo para a composição Mnano-Cu. As voltagens da barreira de potencial foram praticamente constantes em torno de 1,5 V para a composição Mnano, atingindo 2,22 V quando sinterizada a 1200 °C. No caso da composição Mnano-Cu, houve certa flutuação nos valores de V_{GB} , atingindo o máximo de 2,04 V, a 1050 °C, permanecendo inferior a 2 V em todas as outras temperaturas de sinterização.

O cobre, como já discutido anteriormente, tem efeito benéfico tanto na sinterização quanto nas propriedades elétricas. Com relação à sinterização, ele acelera o processo difusional nas fases iniciais de sinterização, obtendo-se densidades relativas e retrações lineares mais elevadas em temperaturas mais baixas. De maneira distinta da sinterização em 2,45 GHz, o cobre ajuda a redução de tamanho médio de grão, e microestruturas mais finas são obtidas quando a adição dele à composição é aliada à sinterização em frequências mais elevadas.

Relativamente às propriedades elétricas, como já visto anteriormente, o cobre na composição possibilita campo elétrico de ruptura mais elevado e aumento muito significativo no coeficiente de não linearidade, bem como resistividade na região não linear também aumentada. Possibilita, também, baixas correntes de fuga, porém a composição livre de cobre sinterizada sob 30 GHz apresentou os menores valores até agora, chegando a 26 μA , quando sinterizada a 1150 °C; e a 27 μA , quando sinterizada a 1200 °C.

A sinterização em duas etapas é uma técnica promissora quando o intuito é a retenção no crescimento de grãos, porém até agora existem poucos trabalhos na literatura que unem as técnicas de aquecimento por micro-ondas com a *two step sintering*, como será apresentado a seguir.

4.2.3 Sinterização em duas etapas por micro-ondas

A sinterização em duas etapas (TSS) é uma técnica relativamente recente e foi desenvolvida por Chen e Wang [129] para sistemas cujas

matérias-primas fossem partículas nano ou submicroestruturadas e tinha por objetivo evitar o crescimento excessivo de grão, tornando a microestrutura instável à difusão de matéria para o crescimento.

A técnica consiste no aquecimento até certa temperatura em que se atinja densidade elevada, porém que não seja ultrapassada a segunda etapa da sinterização, e, sem nenhum ou quase nulo patamar nessa temperatura, a amostra seja resfriada até uma segunda temperatura e nela mantida por longos períodos de tempo. Normalmente, a temperatura T_1 é definida como aquela em que a densidade é superior a 75% da densidade teórica, quando os poros se tornam instáveis à retração [129,145]. Em T_1 é mantida por um tempo curtíssimo, t_1 , apenas para atingir o equilíbrio térmico e baixada rapidamente a T_2 , em que é mantida por longo período de tempo. A T_2 é escolhida como o início da inflexão na curva de densificação.

A técnica é viável para praticamente todos os materiais e é amplamente aplicada aos materiais cerâmicos. Até recentemente, não havia trabalhos sobre a agregação de TSS ao aquecimento por micro-ondas e ainda não há nenhum relato sobre a utilização da técnica de sinterização em duas etapas por micro-ondas (MW-TSS) aplicadas a varistores.

Visto que, para cada composição ao menos 36 condições de sinterização foram efetuadas, à primeira vista os gráficos apresentados nessa seção podem parecer, de certa forma, complexos quanto à interpretação. Para evitar a interpretação errônea e facilitar a máxima extração dos dados e conclusões, o detalhamento explicativo dos gráficos das propriedades apresentados seguir será feito no apêndice A.

4.2.3.1 Sinterização em duas etapas por micro-ondas de ZnONB

As pastilhas foram submetidas à sinterização em duas etapas por micro-ondas, nas condições já apresentadas na tabela 3.5. Para confirmar e compreender o efeito do patamar t_1 de pouca duração na temperatura T_1 da sinterização em duas etapas, as pastilhas foram sinterizadas por 1 minuto nas temperaturas entre 850 °C e 1200 °C e também comparadas à sinterização

descrita na seção 4.2.1.1. Para assegurar o entendimento com relação ao tempo de patamar t_1 , se ele é o mandatório na sinterização, e concluir toda a análise das influências de todas as etapas em TSS, pastilhas foram também sinterizadas em uma única etapa à temperatura constante e patamar de 1 minuto a 120 minutos em 1100 °C.

Os valores da densidade relativa e do tamanho médio de grão para cada uma das 36 condições de sinterização MW-TSS das amostras ZnONB estão representados nas figuras 4.54 e 4.55, respectivamente.

Com relação à densificação (figura 4.54), as amostras sinterizadas em T_1 de 1200 °C obtiveram as maiores densidades relativas, mostrando o efeito da densificação com essa temperatura T_1 . A densificação seguiu um padrão para cada um dos conjuntos, sendo que suas densidades relativas foram aumentando à medida que T_1 também fosse incrementada. As amostras sinterizadas a 850 °C do conjunto 1200 °C apresentaram a maior densidade, atingindo 97,9% quando sinterizadas a 60 minutos. Na T_2 de 900 °C, a densidade pouco variou com t_1 , permanecendo sempre em torno de 96,2%. Finalmente, a 950 °C, as amostras também pouco variaram com o aumento de t_2 , porém aparentemente ocorreu uma queda na densidade. De maneira geral, o conjunto 1200 °C foi pouco influenciado pelo tempo de patamar t_2 , embora tenha adquirido as maiores densidades da composição ZnONB sinterizada em MW-TSS. Tais níveis de densificação são comparáveis ou superiores ao adquirido em MW, na temperatura idêntica de 1200 °C.

As amostras do conjunto T_1 de 1100°C tiveram um comportamento constante e praticamente independente de t_2 ; somente em T_2 de 850 °C, foi possível perceber a influência do tempo de patamar na densificação em temperaturas T_2 mais elevadas. Além disso, as melhores densidades relativas do conjunto 1100 °C foram obtidas nessa condição. No entanto, o grau de densificação teve uma queda muito acentuada, não ultrapassando 83,5%.

Os conjuntos 1050 °C e 1000 °C foram os que apresentaram as piores densidades, e o conjunto de 1050 °C é mais sensível às variações de T_2 e t_2 . O conjunto 1000 °C não apresentou densidade superior a 69%, enquanto que o conjunto 1050 °C chegou aos 77,3%. Em T_2 de 850 °C, ambos os conjuntos

apresentam queda em suas densidades de t_2 , de 10 minutos para 30 minutos, aumentando ligeiramente a 60 minutos. O conjunto 1050 apresenta aumento na densidade relativa com o aumento de t_2 para os T_2 de 900 e 950 °C, sendo bem pronunciado a 900 °C, enquanto que o conjunto 1000 °C apresenta densidade praticamente constante a T_2 de 900 °C, porém é possível verificar o mesmo comportamento de aumento da densidade com o aumento do tempo de patamar a 950 °C.

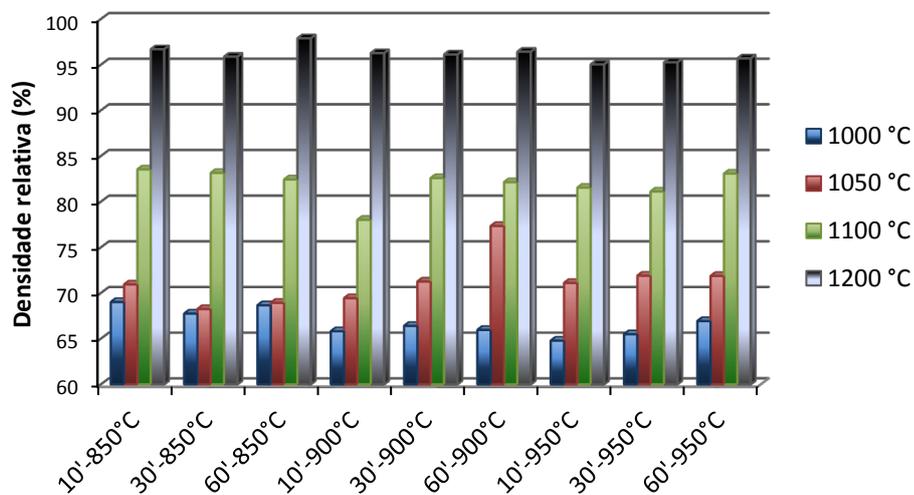


Figura 4.54 – Densidade relativa para cada uma das 36 condições utilizadas em TSS-MW.

Mesmo que as densidades só sejam consideráveis no conjunto 1200 °C, decorrente da análise de tamanho médio de grão, a MW-TSS é mais vantajosa em comparação à MW, especialmente à MW10 (sinterização em micro-ondas 2,45 GHz com patamar de 10 minutos).

Embora haja uma variação no tamanho médio de grão para o conjunto 1200 °C com valores de 2,41 a 2,84 μm , é possível afirmar que pouco influencia as variações em T_2 e t_2 nos tamanhos médios de grão. Apesar disso, na menor temperatura T_2 é onde são observados os maiores tamanhos de grãos, fenômeno também presente nos conjuntos 1050 e 1100 °C, como pode ser verificado na figura 4.55.

Os conjuntos aqui apresentam um padrão de faixa de tamanho médio de grão, sendo diferente para cada conjunto, assim como ocorreu para a densidade. O conjunto 1000 °C apresentou tamanhos médios de grão entre 228 e 326 nm; já o conjunto 1050 °C teve grãos mais avantajados, variando entre 264 e 504 nm, e sendo ainda superior para o conjunto 1100 °C, que apresentou grãos na faixa de 524 nm a 1 µm. Embora suas variações sejam muito elevadas, ainda assim existe um padrão de faixa de tamanho médio de grão; e, com o aumento em T_1 , segue também o aumento do tamanho médio de grão.

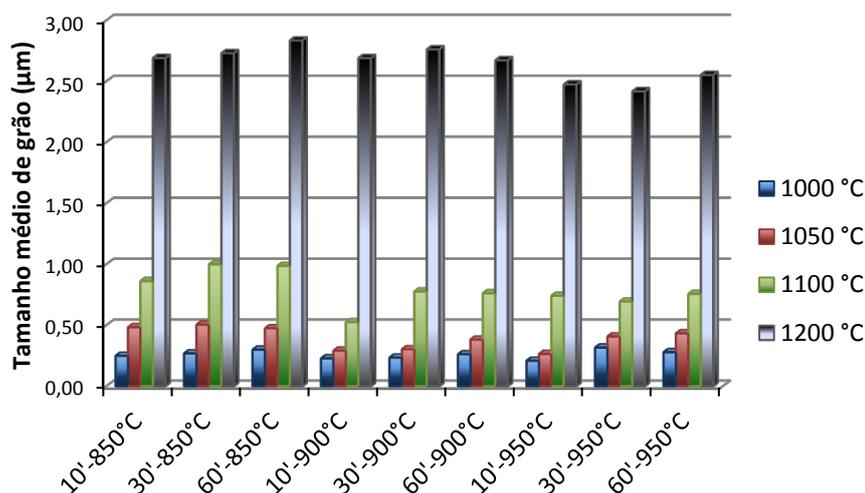


Figura 4.55 – Tamanho médio de grão para cada uma das condições de sinterização MW-TSS do ZnONB.

Assim como, em sinterizações em uma etapa convencional ou por micro-ondas, o processo difusional para crescimento e densificação é regido pela temperatura, aqui é necessariamente dependente de T_1 .

Comparando-se com a sinterização MW10, a MW-TSS é vantajosa. Para um nível de densificação superior a 94%, temperaturas superiores a 1100 °C devem ser consideradas, e para MW10 isso acarreta crescimento acelerado de grão, suplantando a maioria das densidade do conjunto 1200 °C de MW-TSS, porém ao custo de elevado tamanho médio de grão de 4,83 µm — 52%

superior ao maior tamanho médio de grão no conjunto 1200 °C. As sinterizações MW1, que significam tempo de patamar de apenas um minuto, apresentaram também uma densificação elevada de 95,4% a 1200 °C, como pode ser visto na figura 4.56, porém inferior às atingidas em MW e em MW-TSS; e tamanho médio de grão de 2,36 μm inferior ao atingido em MW10 porém inferior ao atingido em MW-TSS.

As curvas de densificação e crescimento de grão comparativas das condições de sinterização MW10 e MW1 podem ser conferidas na figura 4.56. É possível verificar que, em temperaturas de sinterização de até 1100 °C, o grão pouco cresce para MW1, chegando até 1,37 μm para MW10. No entanto, em uma única etapa com um minuto de patamar, não atingiram nem os menores níveis de densificação obtidos na MW-TSS, o que sugere a existência de uma temperatura crucial na sinterização em que ambos os fenômenos de densificação e crescimento ocorram — e que, para esse sistema ZnO-NB, está em torno dos 1200 °C.

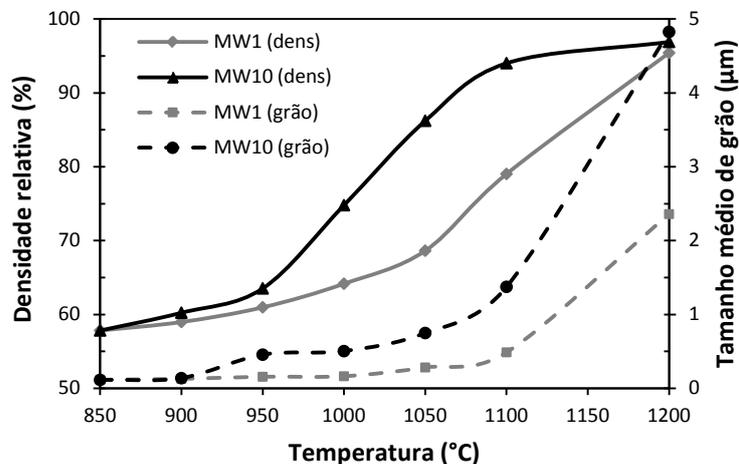


Figura 4.56 – Sinterização por micro-ondas (MW) da composição ZnONB: densidade relativa (linha cheia) e tamanho médio de grão (linha tracejada) em função da temperatura de sinterização nos tempos de 1 e 10 minutos (MW1 e MW10).

A microestrutura nas temperaturas T_2 mais divergentes entre si (850 e 950 °C) dos conjuntos 1000 e 1200 em todos os tempos de patamar t_2 pode ser

conferida nas figuras 4.57 (a a f) e 4.58 (a a f). Pode-se perceber o tamanho diminuto de grão no conjunto 1000 °C e, quando sinterizada em T_2 de 950 °C, é possível notar a variação no tamanho de grão conforme aumenta t_2 . Verificam-se, também, os graus inferiores de densificação entre os conjuntos 1000 e 1200 °C.

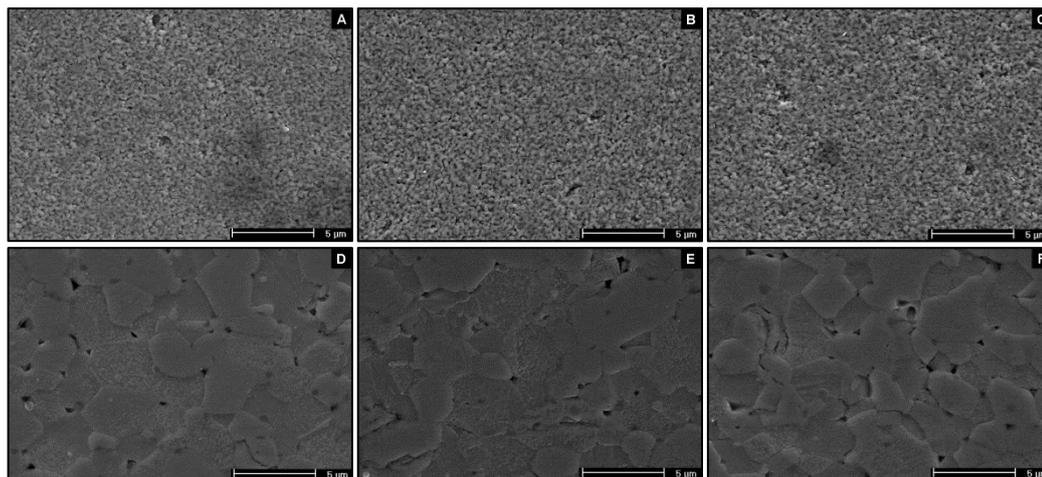


Figura 4.57 – Micrografias em MEV da composição ZnONB sinterizadas em T_2 de 850 °C do conjunto 1000 °C (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min e do conjunto 1200 °C (d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min.

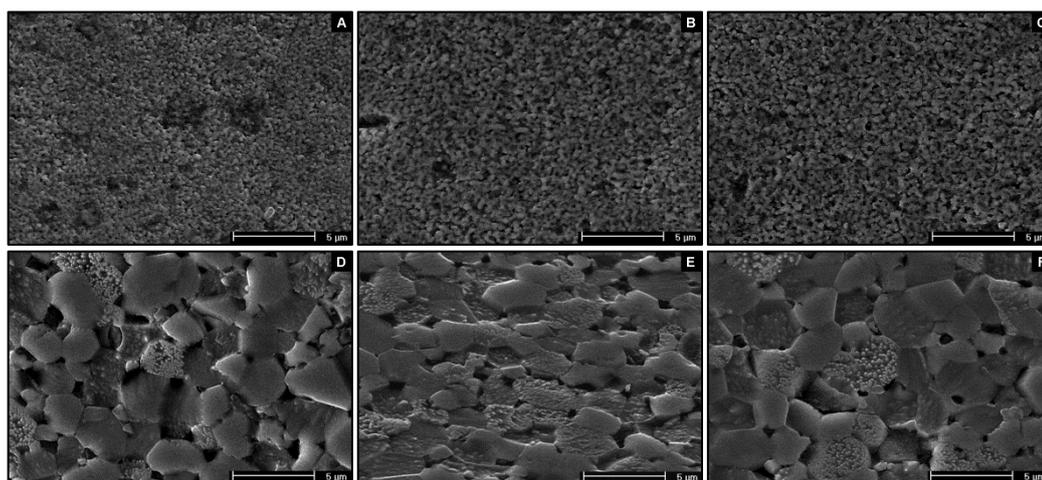


Figura 4.58 – Micrografias em MEV da composição ZnONB sinterizadas em T_2 de 950 °C do conjunto 1000 °C (a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min e do conjunto 1200 °C (d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min.

Ainda relativamente ao tamanho médio de grão, as micrografias apresentam microestrutura bem homogênea em quaisquer condições de T_2 e t_2 para o conjunto 1200 °C, com tamanho médio de grão praticamente inalterado.

Segundo Chen e Wang [129], há uma temperatura crítica em que a microestrutura torna-se instável à densificação, porém o crescimento de grão é retido. Eles sugerem que essa temperatura seja assinalada quando as densidades forem superiores a 75%. Nesse ponto, segundo os autores, os poros tornam-se subcríticos e podem ser preenchidos com material advindo do contorno de grão pela difusão no seu contorno e supressão da migração do seu contorno em si, já que este fenômeno requer maior energia de ativação do que a difusão de matéria nesse contorno e necessita de temperatura mais elevada. Esse fenômeno pode ser confirmado, mesmo sob atuação de campos eletromagnéticos, como é o caso das micro-ondas, em que o material é levado à temperatura em que o processo difusional para o crescimento tem energia suficiente para ocorrer (a 1200 °C); porém seu crescimento é suprimido quando baixa-se rapidamente até temperaturas T_2 muito inferiores, que, segundo as curvas de densificação e crescimento (figura 4.56), não seria possível atingir nem 70% de densidade relativa à teórica. No entanto, foi possível atingir densidade de quase a 98% com tamanho médio de grão muito inferior ao obtido na MW10.

Segundo a literatura, há certo ponto em que a inclinação na curva de tamanho médio de grão *versus* tempo de patamar é muito pequena e coincide exatamente com o aumento da densidade. Esse ponto é chamado tempo de incubação e foi relatado por Wang *et al.* [130] e, posteriormente, por Mazaheri *et al.* [143]. Aparentemente, para as condições aqui utilizadas, com o uso de micro-ondas não parece existir, de fato, um tempo de incubação em que a densidade varia e o tamanho de grão pouco varia; com exceção do conjunto 1000 °C, que, a partir de 900 °C em T_2 , há um tempo de patamar que coincide com a descrição proposta pelos autores acima e é de 30 minutos.

Para uma sinterização em um etapa, aparentemente há o tempo de incubação, como pode ser visto nas curvas de densificação e crescimento de grão em função do tempo de patamar para o ZnONB, sinterizado em micro-

ondas a 1100 °C, da figura 4.59. Esse ponto situa-se justamente entre 1 e 10 minutos, já que nos gráficos de densidade relativa, há incremento na densidade, de 79% para 94%, sem aumento muito exagerado no tamanho médio de grão, de aproximadamente 500 nm para 1,37 µm.

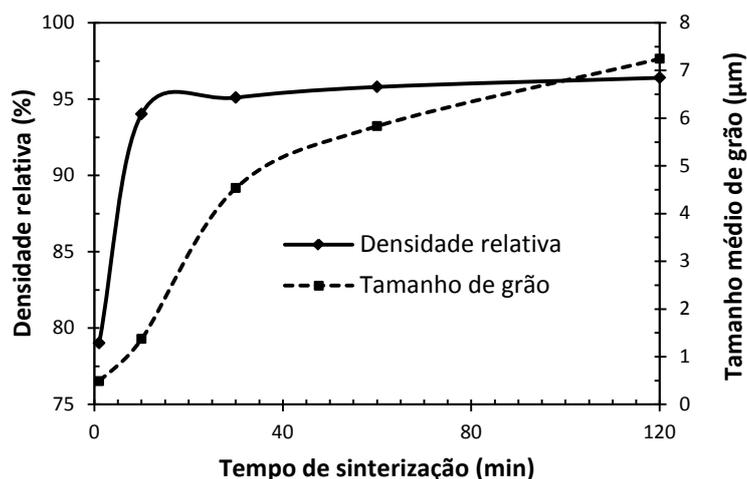


Figure 4.59 – Densidade relativa e tamanho médio de grão em função do tempo de sinterização para ZnONB sinterizado em uma etapa a 1100°C.

Segundo Mazaheri *et al.* [143], foi possível obter uma peça densa de ZnO acima de 97% com tamanho de grão inferior a 1 µm, porém em tempos extremamente longos de 20 horas. Os autores utilizaram ZnO cujas partículas variavam de 20 a 40 nm, muito próximo das utilizadas aqui. Os autores sugerem que os principais mecanismos de sinterização são a difusão pelo contorno de grão e a difusão por vapor, além de evaporação e condensação em temperaturas mais elevadas. No entanto, quando o processo de crescimento suplanta o de densificação, a difusão superficial é o principal mecanismo. Mesmo que os processos de transferência de energia sejam diferentes dos convencionais — aqui envolvendo a interação do material com o campo eletromagnético — os mecanismos de sinterização são os mesmos, como já sugerido na dissertação de Gunnewiek [4].

Já que a densificação é causada pela redução entre as distâncias dos centros de dois grãos adjacentes e pela eliminação de poros, cuja energia gasta

é proporcional à energia superficial e inversamente proporcional ao tamanho de grão. Além disso, a redução nessa energia é a força motriz para o processo de sinterização, e o contorno de grão contribui tão mais intensamente para a densificação que, aparentemente, é o principal mecanismo de sinterização.

Para um melhor entendimento da cinética de crescimento de grão, deve-se calcular os valores do coeficiente difusional n e da energia de ativação para o crescimento de grão Q (que não deve ser confundida com a energia de ativação para a densificação), segundo a equação 4.2:

$$G^n - G_0^n = K_0 t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.2)$$

em que G_0 é o tamanho inicial da partícula, K_0 é o fator pré-exponencial, t o tempo de sinterização, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta [54]. Considerando-se a diferença no termo da esquerda da equação negligível, já que G suplanta G_0 em uma ou mais ordens de grandeza, a equação pode ser reduzida a:

$$\log\left(\frac{G^n}{t}\right) = \log K_0 - 0,434\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.3)$$

O parâmetro n pode ser determinado diretamente a partir da inclinação da curva $\log G$ versus $\log t$ em condição isotérmica, como pode ser visto na figura 4.60 a. Para a isoterma de 1100 °C, o coeficiente difusional n calculado é de 1,9. Esse valor difere de $n=3$ calculado por outros autores [177,188], o que significa processo difusional mais acelerado. De fato, em apenas 1 minuto de sinterização (figura 4.56) o tamanho médio de grão vai a quase 500 nm a 1100°C, e a 2,35 μm a 1200 °C.

Plotando-se um gráfico tipo Arrhenius de $\log(G^n/t)$ versus $1000/T$, é possível determinar a energia de ativação para o crescimento de grão, como pode ser visto na figura 4.60 b.

Foi possível obter Q para duas faixas de temperatura: de 700 a 900 °C, e de 900 a 1100 °C. Para a primeira faixa, a energia de ativação para o crescimento de grão foi de 95,96 kJ/mol, enquanto que, para a segunda faixa,

foi de 278,20 kJ/mol, aparentemente em contradição com o valor do coeficiente difusional. Isso significa que, embora o processo seja muito acelerado, maior energia deve ser gasta para que haja crescimento de grão em temperaturas mais elevadas. Lembrando que esses cálculos baseiam-se em processo estático, ou seja, que suas medidas são inferidas logo depois do resfriamento, ainda sim são coerentes os dados obtidos. Até cerca de 900 °C, os grãos ainda são muito pequenos, sugerindo que maiores energias de superfície estão disponíveis para o processo difusional e, conseqüentemente, menos energia deve ser cedida do sistema para os grãos, para que a difusão ocorra.

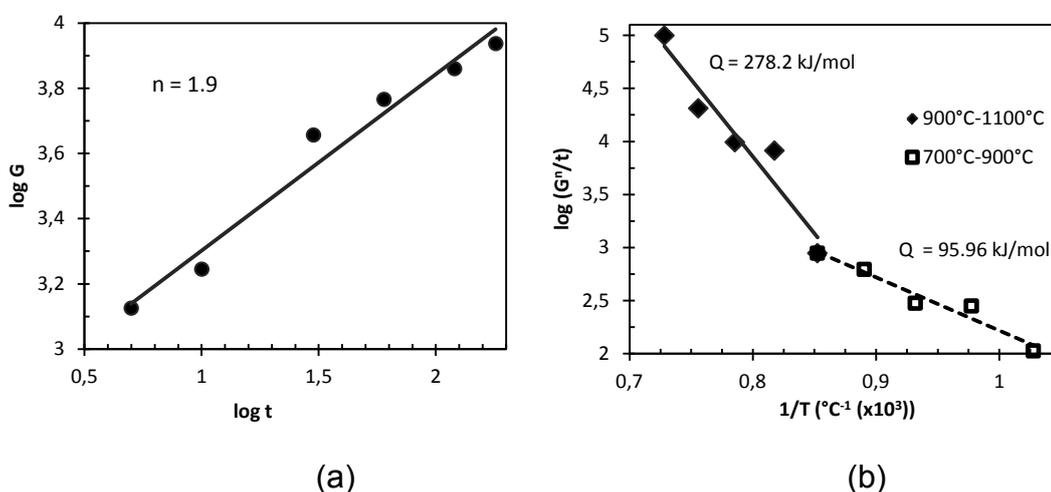


Figure 4.60 – Curvas utilizadas para os cálculos do coeficiente difusional e da energia de ativação: a) $\log G$ versus $\log t$, b) gráfico tipo Arrhenius de $\log(G^n/t)$ versus $1/T$.

No entanto, o processo difusional é muito acelerado como já extensamente discutido.

Uma questão ainda deve ser solucionada: o processo difusional extremo não pode ser advindo apenas de fatores térmicos, ou seja, a transferência de calor, quer por irradiação infravermelha seguida da condução, ou por vibração e polarização dos átomos e estruturas pela incidência do campo eletromagnético, não pode ser suficiente para acelerar, de tal maneira, todo o processo difusional, especialmente nos primeiros estágios da sinterização, em que a energia térmica fornecida não é suficiente para acelerar

de tal maneira o processo, especialmente sabendo-se que a absorção de micro-ondas depende das constantes dielétricas, e estas são diretamente dependentes da temperatura.

É reportado na literatura a existência de efeitos não térmicos associados aos campos eletromagnéticos no processamento de materiais por micro-ondas, especialmente o efeito ponderomotivo [105, 180, 189-197], que envolve uma partícula carregada e um campo eletromagnético oscilante sob ação do campo E. A pressão causada na superfície do grão pelo campo E pode ser comparada à pressão no grão todo, quando é aplicada uma tensão mecânica externa [110, 189-190, 193-194].

O processo de difusão iônico ocorre basicamente com a contradifusão de defeitos de Schottky, como as vacâncias. Sobre um campo elétrico aplicado E, a densidade de fluxo J_F é descrita na equação 4.4, em que a primeira parte da equação corresponde ao processo difusional comum, e a segunda parte corresponde ao processo difusional das vacâncias sob influência de um campo E, onde D_V é o coeficiente difusional, N_V a concentração de vacâncias, e a carga elétrica, T, a temperatura absoluta, e k a constante de Boltzmann [180, 189-191].

$$J = -D_V \nabla N_V + D_V N_V \frac{e}{kT} E \quad (4.4)$$

As vacâncias têm participação crucial no efeito ponderomotivo, já que são as partículas afetadas pelo campo elétrico [194]. A mobilidade de carga é maior na superfície dos materiais do que no interior, e a influência do campo elétrico é mais pronunciada na superfície. Além disso, a espessura da camada afetada pelo campo elétrico é muito pequena, correspondendo a algo muito próximo da superfície, e qualquer perturbação nessa região afeta diretamente as vacâncias com carga e, conseqüentemente, seus átomos vizinhos [190].

Ambos as vacâncias de zinco e oxigênio são defeitos pontuais no ZnO. V_O^0 torna-se móvel acima de 627 °C; V_O a 377 °C; e V_{Zn}'' , que tem a menor energia de formação dentre os defeitos pontuais nativos, começa a ter mobilidade a 267 °C [198].

Mahan [199] estimou as vacâncias de zinco e oxigênio em função da temperatura:

$$N_O = 6,7 \times 10^{22} \exp\left(-1,96 \left(\frac{1}{kT}\right)\right); N_{Zn} = 1,77 \times 10^{19} \exp\left(-1,15 \left(\frac{1}{kT}\right)\right) \quad (4.5)$$

Em torno de 850 °C, o número de vacâncias de oxigênio e de zinco é da ordem de 10^{14} cm^{-3} cada, e esse número aumenta com a temperatura, bem como o coeficiente difusional. A figura 4.61 mostra as estimativas das concentrações de defeitos de zinco e oxigênio (linhas cheia escura de cor preta e a traço e ponto cor cinza, respectivamente) em função da temperatura, assim como a concentração de vacâncias normalizada para o número de sítios cristalinos na célula unitária C_{Vo} , também em função da temperatura (linha vermelha cheia no eixo secundário).

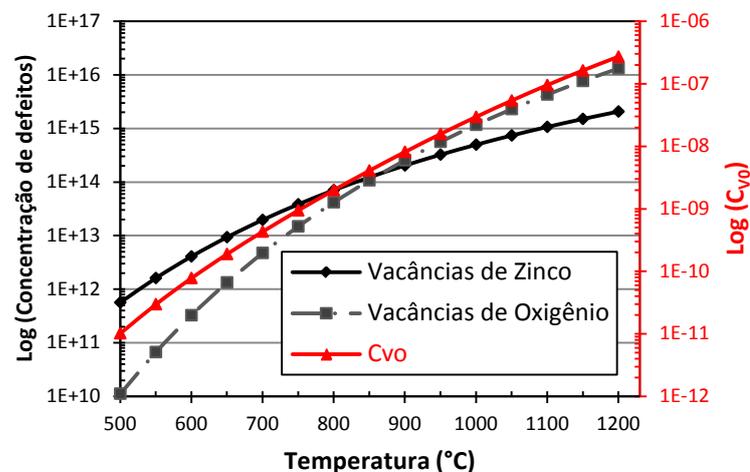


Figura 4.61 – Logaritmo das estimativas de defeitos de zinco e oxigênio no ZnO e o logaritmo da concentração de defeitos normalizada para o número de sítios na célula cristalina do ZnO, ambas em função da temperatura.

Assumindo-se uma espessura de 1 nm para o contorno de grão, a fração volumétrica f_{GB} do contorno de grão é de aproximadamente 10% do volume total para o tamanho médio de partículas deste trabalho, o que implica uma região muito grande afetada pelo campo elétrico [200]. Birnboim *et al.* [193]

descreveram o mecanismo de polarização e intensificação de um campo elétrico aplicado E na região de contato interpartículas, e, para estruturas nanométricas ou de escala muito reduzida, há um excessivo número de regiões com pescoços formados por volume de amostra, o que implica muitas regiões com campos elétricos intensificados nas quais o efeito ponderomotivo pode ser ampliado.

Poros facetados, apesar de não serem comuns em materiais reais visto que eles tendem a tomar formas cilíndricas ao invés das facetadas, são utilizados para descrever os modelos de ação ponderomotiva. No entanto, em materiais nanoestruturados, especialmente no ZnO utilizado neste trabalho, os poros podem permanecer facetados nos estágios intermediários de sinterização, tornando-se mais cilíndricos ao final da sinterização. Nesse caso, o modelo proposto por Rybakov *et al.* [180] pode ser aplicado.

Eles descreveram a relação entre o tempo característico de densificação devido ao efeito ponderomotivo (τ_{MW}) e o da sinterização convencional (τ_{conv}) em função de C_{V0} , do coeficiente de tensão superficial α , do campo elétrico médio incidente no material E_0 , ϵ_0 , do tamanho de grão d e da espessura do contorno de grão δ_{GB} :

$$\frac{\tau_{MW}}{\tau_{conv}} \cong \frac{C_{V0}\alpha\delta_{GB}}{d^2\epsilon_0E_0^2} \quad (4.5)$$

Levando em conta que a difusão de vacâncias ao longo da região entre as partículas é o fator de existência do efeito, nanopartículas com elevada f_{GB} e grande número de regiões empescoçadas devem experimentar um aumento nesse efeito, com elevada relação entre os tempos característicos de sinterização, devido ao efeito não térmico (efeito ponderomotivo) e efeito térmico. Quanto maior essa relação, maior a contribuição do efeito ponderomotivo na sinterização, decaindo, de forma exponencial, com o crescimento do grão, como pode ser visto nas simulações da figura 4.62. Esse efeito é intensificado quando C_{V0} é considerado em função da temperatura. As estimativas da figura 4.62 foram calculadas para cada temperatura de

sinterização, considerando-se $\alpha = 1 \text{ Jm}^{-2}$, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$, $E_0 = 3 \times 10^4 \text{ Vm}^{-1}$ and $\delta_{GB} = 1 \text{ nm}$.

O gráfico significa que, para partículas muito diminutas, a contribuição do efeito não térmico (ou ponderomotivo), devido ao campo elétrico aplicado, suplanta, de duas a três ordens de grandeza, o efeito térmico convencional, ou seja, as partículas sofrem uma pressão no contorno muito elevada, o que promove aumento exagerado dos processos difusionais, justificando parcialmente a sinterização acelerada por micro-ondas.

Em uma cavidade multimodal, tanto o campo elétrico quanto o magnético incidem sobre as peças. O campo magnético, como explicado anteriormente, gera correntes de indução, que são também responsáveis pelo aquecimento, e sua interação como o próprio campo H induz forças radiais (lorentzianas ou de Laplace) que exercem pressões idênticas às mecânicas, aumentando à medida que partículas mais finas são submetidas a esses campos [106].

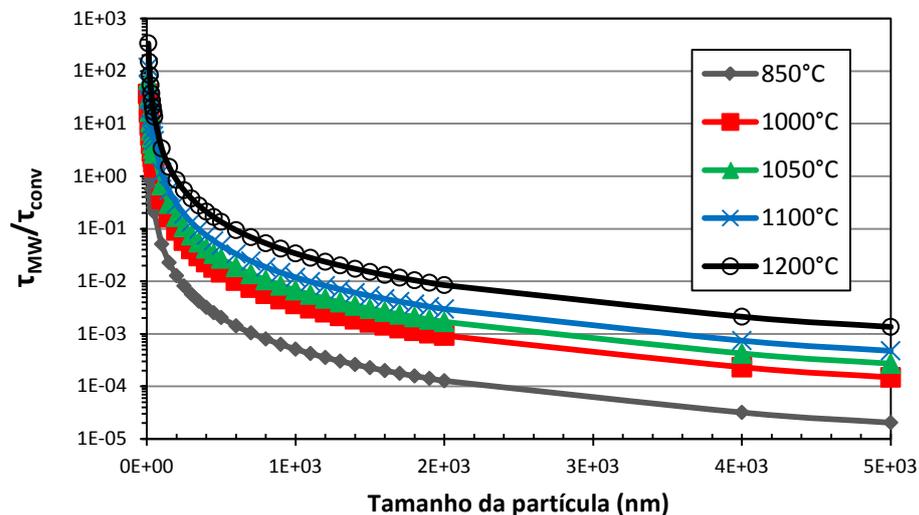


Figura 4.62 – Relação entre os tempos de sinterização por micro-ondas e convencional, em função do tamanho de partícula para cada temperatura de sinterização.

Dessa forma, os efeitos não térmicos (aqui propositadamente no plural) exercem influência, tanto pela ação do campo elétrico quanto pela ação do magnético na sinterização por micro-ondas, especialmente no início da sinterização, quando as partículas ainda são muito pequenas.

Até agora, foi demonstrada a viabilidade da junção da técnica de sinterização em duas etapas com a utilização por micro-ondas em sistema simples monocomponente. A ação das micro-ondas acelera o processo de sinterização, tornando muito mais rápido o processamento TSS, que necessitava de longos períodos de patamar para atingir as propriedades almejadas, muito embora, para semicondutores, como já discutido até aqui, esse processo difusional seja intensificado levando a microestruturas mais grosseiras, porém ainda de tamanho reduzido quando comparada à sinterização convencional e à por micro-ondas em uma única etapa.

4.2.3.2 Sinterização em duas etapas por micro-ondas de Mnano

Com relação à densificação (figura 4.63), exceto a amostra sinterizada a 850 °C por dez minutos, nenhuma das variáveis de sinterização (T_2 e t_2) teve qualquer efeito quando as amostras foram aquecidas a T_1 de 1200 °C, todas adquirindo densidade em torno de 96%. A primeira condição possibilitou amostras de 96,7%.

As amostras do conjunto T_1 de 1100°C tiveram também um comportamento mais constante com um leve aumento da densidade em T_2 a 950 °C, e a melhor densidade adquirida foi na condição T_2 a 900 °C por 60 minutos, chegando a 94,6 %. O fenômeno de de-densificação parece ser mais notado no conjunto 1050 °C. Em T_2 a 850 °C, tempos superiores a 10 minutos melhoram a densificação, porém a 900 e 950 °C tempos mais curtos favorecem densidades mais elevadas.

Os conjuntos 1050 °C e 1000 °C foram os que apresentaram as piores densidades, e o conjunto de 1000 °C é o mais sensível às variações de T_2 e t_2 , formando uma curva quase parabólica, decaindo a 850 °C com o aumento do tempo; e sua densificação é finalmente favorecida em temperaturas e tempos

mais elevados. Comparando-se com a sinterização em micro-ondas de 2,45 GHz e 30 GHz, esta adquiriu densificação ligeiramente superior (apenas 0,1%) comparada à melhor condição em 30 GHz (96,6% a 1050 °C) e 0,4% superior à de 2,45 GHz (96,3% a 1100 °C): conjunto 1200 °C, T_2 de 850 a t_2 de 10 minutos. Ao comparar o tempo de patamar de 10 minutos, equivalente a 2,45 GHz, a MW-TSS trouxe benefícios: maior densidade em menor temperatura (na T_2), no mesmo tempo de patamar.

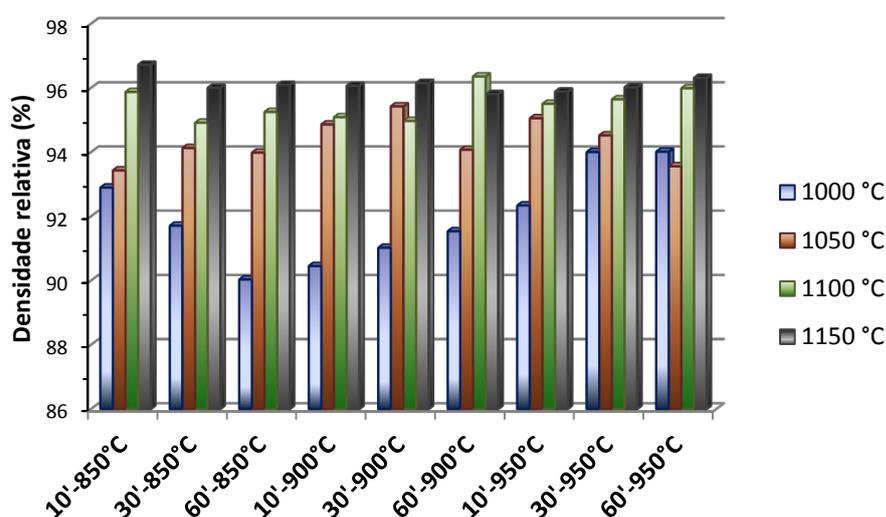


Figura 4.63 – Densidade relativa para cada uma das 36 condições utilizadas em TSS-MW da composição Mnano.

Decorrente da análise de tamanho médio de grão, a MW-TSS é mais vantajosa em comparação à MW 2,45 GHz, porém equivalente à sinterização em 30 GHz que, na melhor densidade, atinge tamanho de grão ligeiramente inferior à MW-TSS.

Novamente o conjunto 1200 °C foi pouco influenciado pela condições de T_2 e t_2 , com tamanhos médios de grão entre 1,96 e 2,13 μm , como pode ser verificado na figura 4.64. Os conjuntos de temperaturas 1000, 1050 e 1100 °C são mais sensíveis às variações de T_2 e t_2 , sendo que a 950 °C o tamanho médio de grão aumenta em todos os três conjuntos, sendo equivalentes em qualquer tempo t_2 na temperatura T_2 de 950 °C para os conjuntos T_1 de 1050 e

1100 °C, com grãos de aproximadamente 1,80 μm (esse valor foi atingido pelo conjunto 1000 °C apenas em t_2 de 60 minutos).

É possível verificar que o conjunto de 1000 °C é muito mais sensível às variações em T_2 e t_2 . Relativamente ao tamanho médio de grão (em T_2 superiores a 850 °C), esse conjunto responde sensivelmente ao tempo de patamar t_2 , especialmente em temperaturas T_2 mais elevadas. Os conjuntos 1050 °C e 1100 °C são muito pouco sensíveis à variação de t_2 , porém apresentam aumento visível no tamanho médio de grão a T_2 de 950 °C. O conjunto 1150 °C apresenta queda no tamanho médio de grão com o aumento de t_2 , fato inesperado, pois a cinética de crescimento é diretamente dependente dos tempo e temperatura. Essa diferença de tamanho médio de grão entre t_2 de 10 e 30 minutos e de 60 minutos corresponde a menos de 6%, podendo ser considerada dentro da faixa de erro-padrão, que é de aproximadamente $\pm 5\%$, e a do desvio-padrão, que é de aproximadamente $\pm 1 \mu\text{m}$ para esse conjunto.

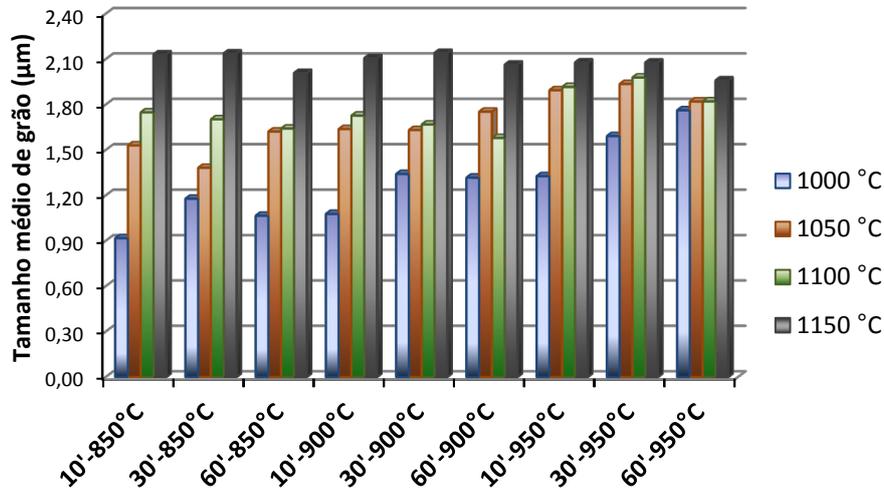


Figura 4.64 – Tamanho médio de grão para cada uma das condições de sinterização MW-TSS do Mnano.

As micrografias das figuras 4.65 e 4.66 são as de interesse para as condições 1000 °C, 1100 °C e 1150 °C na T_2 de 850 °C para cada uma dos tempos de patamar t_2 .

O conjunto 1000 °C apresenta microestrutura mais porosa em comparação aos outros conjuntos, quando sinterizada a T_2 de 850 °C, independentemente do tempo de patamar, como já assinalado anteriormente (figura 4.63). No entanto, é a condição que apresenta menor tamanho de grão, além de — assim como as outras condições — apresentar distribuição homogênea dos componentes mais densos e formadores da fase líquida (Sb_2O_3 e Bi_2O_3), como pode ser conferido nos pontos mais claros das figuras em BSE.

As micrografias das figuras 4.65 d a i, que corresponde às condições 1100 e 1150 °C, mostram também uma microestrutura homogênea com grãos maiores para o conjunto 1150 °C, corroborando os dados apresentados na figura 4.63, além da diminuição evidente na porosidade em comparação ao conjunto 1000 °C.

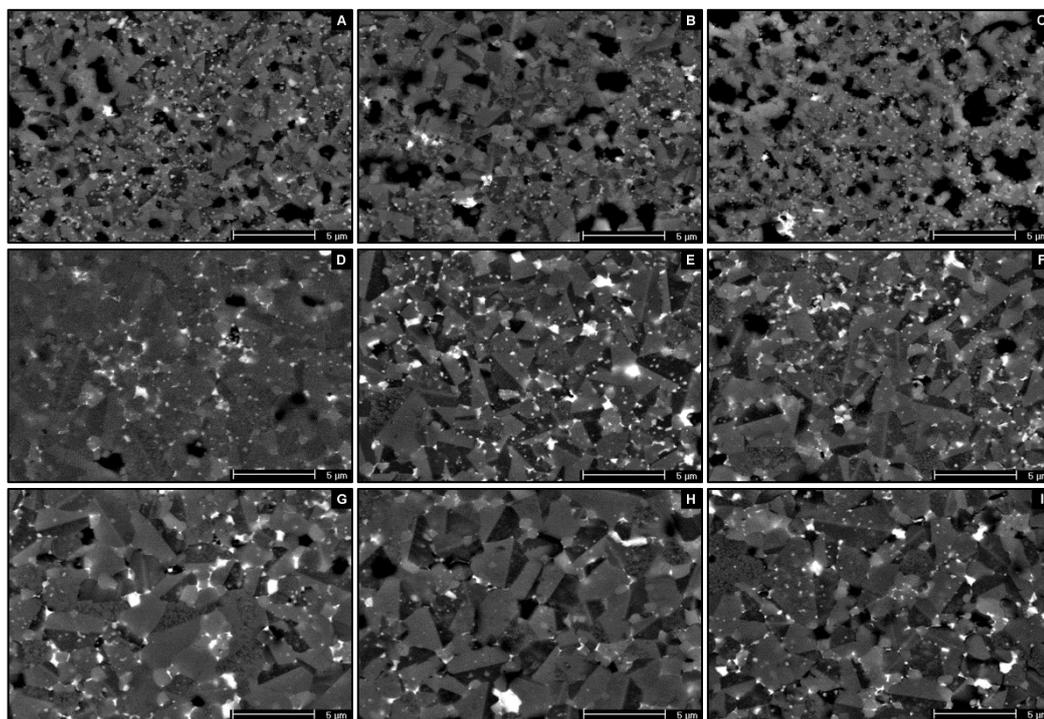


Figura 4.65 – Micrografias em BSE cada um dos tempos de patamar t_2 de 10, 30 e 60 minutos e T_2 de 850°C dos conjuntos **1000 °C** ((a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min), **1100 °C** ((d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min) e **1150 °C** ((g) 10 min, (h) 30 min e (i) 60 min).

As micrografias da figura 4.66 são as microestruturas dos quatro conjuntos em T_2 de 950 °C para cada um dos tempos de patamar t_2 .

São muito claros os efeitos simultâneos de aumento da temperatura T_2 e de tempo de patamar t_2 , tanto no tamanho de grão quanto na porosidade do conjunto 1000 °C. O fechamento de poros em t_2 de 30 e 60 minutos é mais acentuado nas condições citadas de T_1 e T_2 e confirma os dados da figura 4.63. O tamanho médio de grão também é seriamente afetado, especialmente em 60 minutos, como pode ser visto na figura 4.66 c.

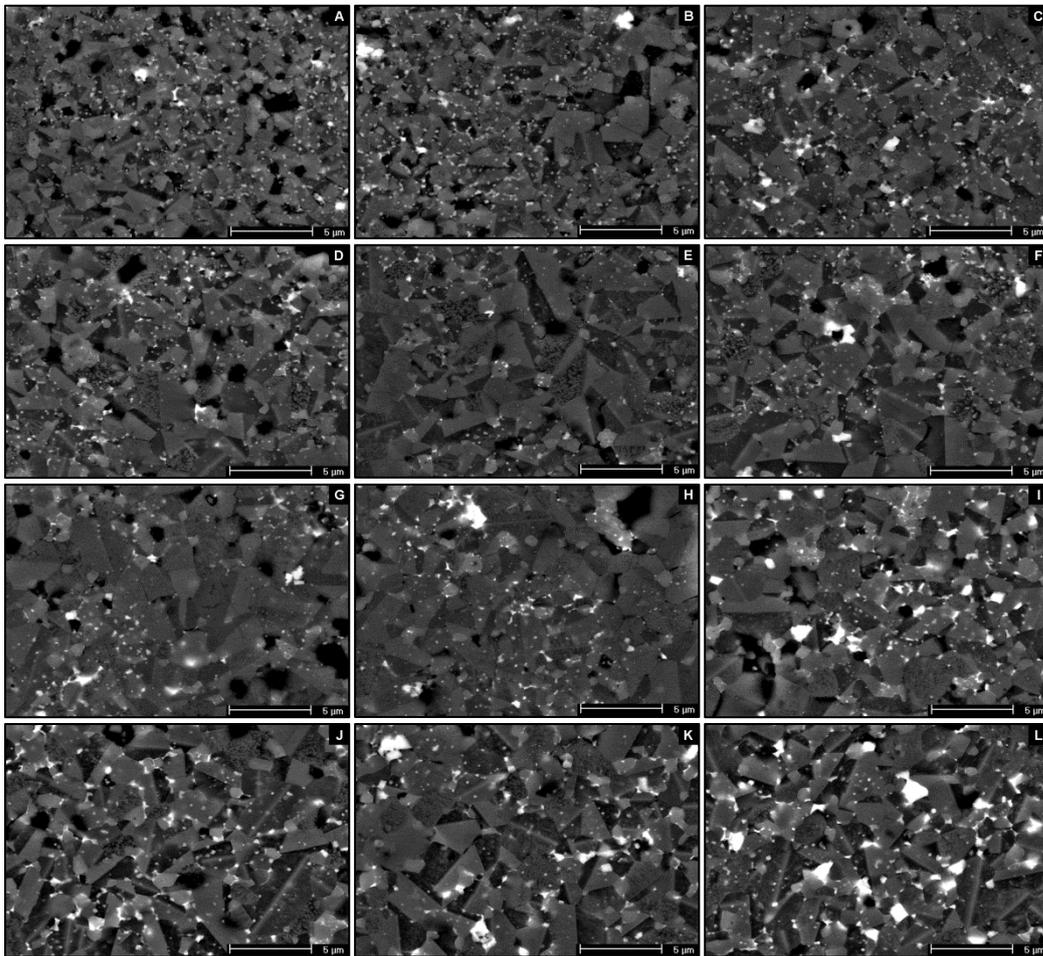


Figura 4.66 – Micrografias em BSE de cada um dos tempos de patamar t_2 de 10, 30 e 60 minutos e T_2 de 950°C dos conjuntos 1000 °C ((a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min), 1050 °C ((d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min), 1100 °C ((g) 10 min, (h) 30 min e (i) 60 min) e 1150 °C ((j) 10 min, (k) 30 min e (l) 60 min).

Segundo os gráficos de densidade relativa (figura 4.63), há uma queda na densidade das amostras do conjunto 1050 °C sinterizadas por 30 e, posteriormente, por 60 minutos; e constância nas densidades relativas dos conjuntos 1100 e 1150 °. Relativamente a esses dois últimos, as micrografias g a l da figura 4.66 mostram perfeita correspondência, porém não há evidências fortes nas figuras 4.66 d a f a respeito da queda da densidade no conjunto 1050 °C, revelando, aliás, uma microestrutura bem homogênea.

Ainda sobre esses três conjuntos, é possível verificar a distribuição uniforme das fases formadoras de líquido, que correspondem aos pontos claros das micrografias.

No entanto, para essa T_2 de 950 °C, os tamanhos médios de grão do conjunto 1000 °C parecem sofrer um incremento gradual conforme aumenta t_2 , segundo as imagens das figuras 4.66 a até c, da mesma forma que a figura 4.63. Os conjuntos 1050 a 1150 °C apresentam uma micrografia aparentemente constante quanto ao tamanho médio de grão, porém ligeiramente inferior ao tamanho médio constatado no conjunto 1200 °C.

Aparentemente, as propriedades elétricas e comportamentos não lineares só começam a ser observados a partir de certo grau de densificação, quando se atinja certa homogeneidade microestrutural e ocorre a formação do contorno de grão.

No caso do conjunto 1000 °C, o aparecimento das propriedades elétricas só ocorreu em T_2 de 950 °C, mesmo que a densidade a 10 minutos de t_2 seja equivalente à de T_2 de 850 °C, como pode ser visto na figura 4.67. Acredita-se que, a 850 °C, a microestrutura formada ainda não apresente contornos de grão suficientemente homogêneos para possibilitar o aparecimento das barreiras de potencial e, conseqüentemente, o surgimento das propriedades elétricas almejadas. De fato, ao comparar-se as figuras 4.65-a e 4.66, percebe-se uma microestrutura mais homogênea nesta última, apresentando coeficiente não linear ainda modesto de 24,4, ainda assim superior às mesmas temperaturas sinterizadas em etapa única a 30 e 2,45 GHz. Esta última apresenta o melhor α já a 950 °C.

A condição aqui discutida de 950 °C de T_2 a 10 minutos impossibilitou melhoria em α do conjunto 1050 °C, apresentando valor de 22,7, o menor da composição Mnano em MW-TSS. Porém todas as outras condições de processamento os valores foram superiores a 25,6, exceto a 850 °C por 60 min, condição que não possibilitou o aparecimento de propriedades elétricas almejadas. Já a 900 °C, o valor de α permaneceu constante e a 950 °C apresentou queda após 30 minutos, sendo que nesse t_2 atingiu-se um dos maiores valores de α , de 38,5, superior a qualquer valor obtido nas outras sinterizações em uma etapa a 2,45 e 30 GHz para essa composição.

Apesar disso, os campos elétricos de ruptura foram, de maneira geral, os mais elevados para essa composição, e sempre superiores a 10 kV/cm, chegando a 12,2 kV/cm, indicando tamanho médio de grão menores e excelente formação química da barreira de potencial, como pode ser visto na figura 4.68. No entanto, apresenta correntes de fuga entre 60 e 70 μ A (figura 4.69), valor considerado elevado para essa composição até agora obtido, indicando caminhos condutivos nos contornos de grão e, conseqüentemente, microestrutura não tão homogênea quanto se supunha.

O conjunto 1100 °C, de maneira geral, foi o mais regular quanto ao campo elétrico de ruptura, variando de 9,7 a 10,7 kV/cm. Também foi onde se atingiu o melhor coeficiente de não linearidade de 40.

Ainda sobre α , foi onde obtiveram-se os melhores valores para todas as condições de sinterização da composição Mnano. Além disso, corrente de fuga muito baixa de 36 μ A foi observada na condição T_2 de 950 por 60 minutos, quando foi observado o coeficiente de não linearidade de 40. Cabe ressaltar aqui, também, que em nenhuma das condições de sinterização T_2 e t_2 para o conjunto 1100 °C o tamanho médio de grão foi superior a 2μ m, valor inferior aos obtidos nas sinterizações em uma etapa a 2,45 e 30 GHz — estes com tamanhos médios de grão de 3,08 e 2,53 μ m respectivamente.

O conjunto 1150 °C também apresentou excelentes coeficientes de não linearidade, da ordem de 38,5, na T_2 de 850 °C e também de 900 °C; foi observada uma queda no valor de α na temperatura T_2 de 950 °C com o aumento do tempo t_2 . O campo elétrico de ruptura, também consideravelmente

elevado, variou de 8,9 e 9,9 kV/cm e, nesse conjunto, foi onde se atingiram as menores correntes de fuga, de apenas 33 μA , ligeiramente superiores ao menor valor para essa composição, que foi de 27 μA , a 30 GHz, porém com tamanho de grão reduzido entre 2,01 a 2,14 μm . Esses valores são muito inferiores aos atingidos a 1200 °C em 2,45 GHz (3,68 μm) e a 30 GHz (3,80 μm).

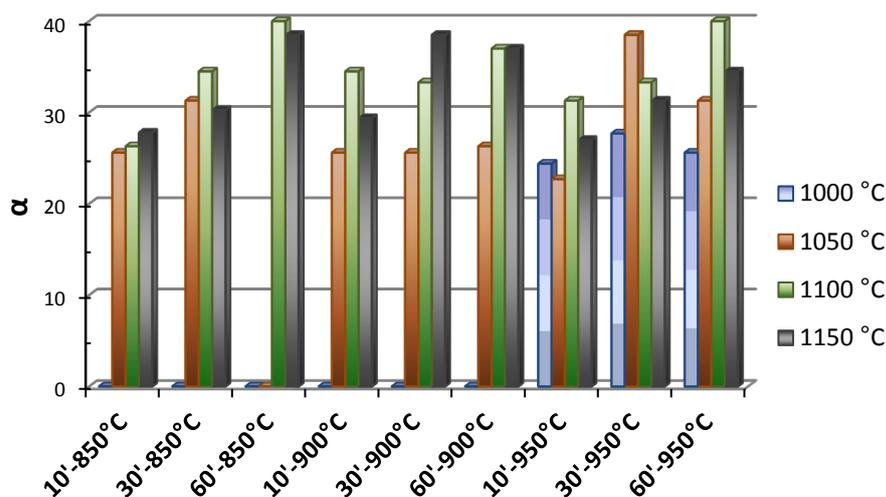


Figura 4.67 – Coeficiente de não linearidade da composição Mnano sinterizada por MW-TSS em cada um das condições.

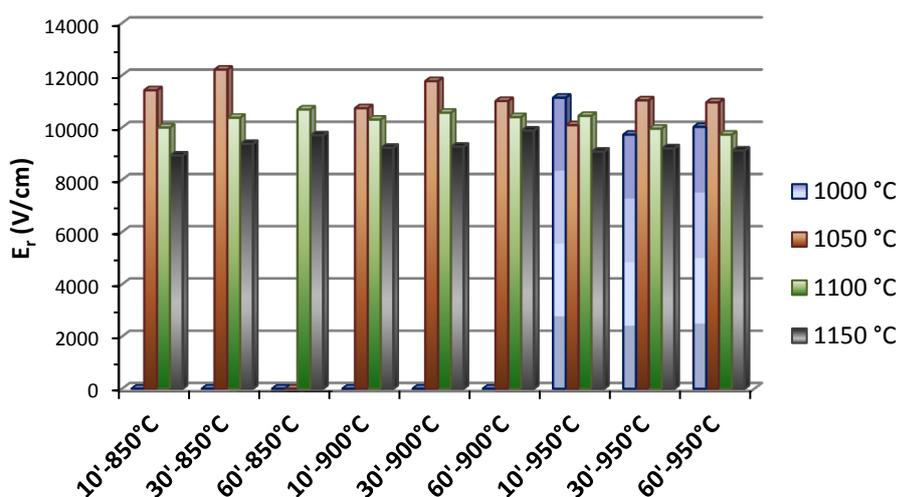


Figura 4.68 – Campo elétrico de ruptura da composição Mnano sinterizada por MW-TSS em cada um das condições.

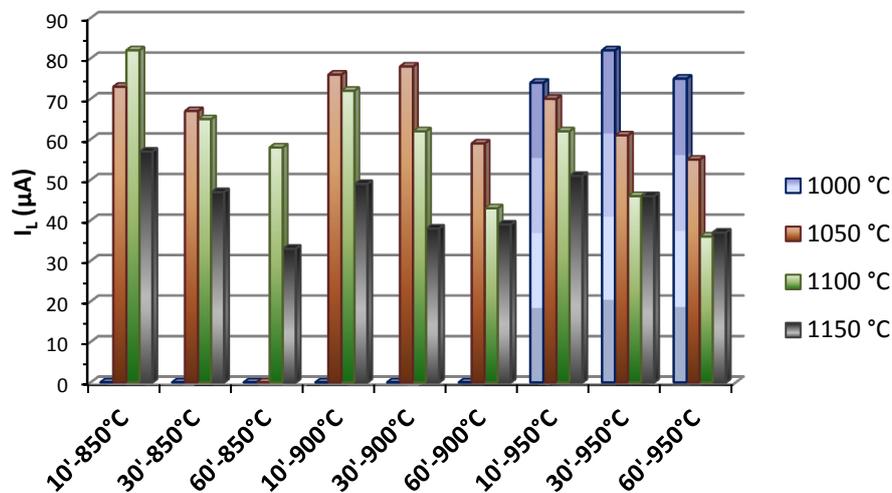


Figura 4.69 – Corrente de fuga da composição Mnano sinterizada por MW-TSS em cada um das condições.

4.2.3.3 Sinterização em duas etapas por micro-ondas de Mnano-Cu

A adição de cobre é benéfica para a aquisição de melhores propriedades elétricas, como já extensamente discutido até agora.

No entanto, os níveis de densidade relativa atingidos foram prejudicados com essa adição, e aqui foram necessariamente inferiores aos atingidos na composição livre dele, como pode ser visto na figura 4.70. O máximo obtido aqui foi de 96,2% para o conjunto de 1100 °C, sinterizado a T_2 de 850 °C por 30 minutos. Para os conjuntos 1000 e 1050 °C, é possível verificar uma tendência ao aumento da densidade com o aumento de T_2 e t_2 , enquanto que até T_2 de 900 °C, o conjunto 1150 °C apresentou valores praticamente a 95 % de densidade relativa (exceção para T_2 de 850 °C a 10 min), e a 950 apresentou forte relação entre o aumento da densidade e o aumento dos tempos t_2 , atingindo valor máximo de 95,6% na última condição de sinterização. O conjunto 1100 °C apresentou variação acentuada nas densidades obtidas sem nenhum tipo de padrão, e foi, como dito, onde se

obteve a melhor densidade relativa, sendo que as outras densidades obtidas estavam compreendidas entre 94,6 e 95,3%.

As densidades atingidas foram da mesma dimensão das obtidas em 2,45 GHz em uma etapa porém muito inferior às de 30 GHz, que atingiram 98,1% da densidade teórica.

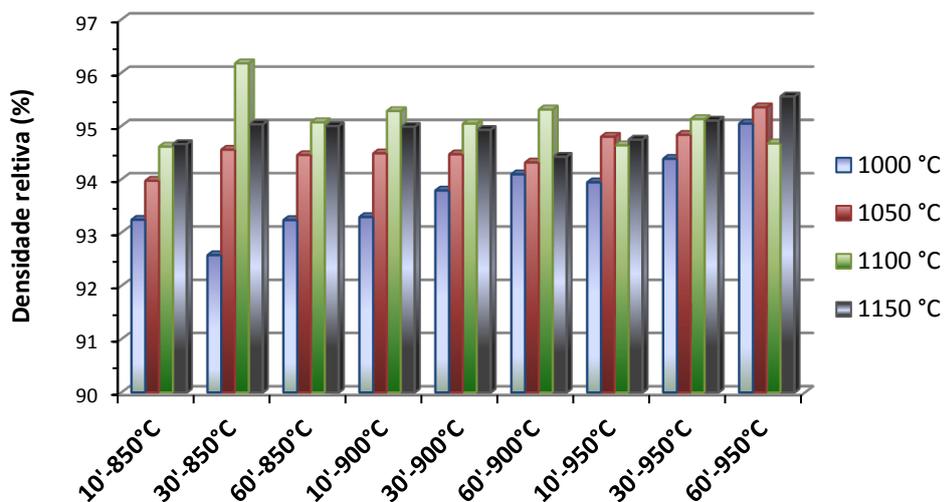


Figura 4.70 – Densidade relativa para cada uma das 36 condições utilizadas em TSS-MW da composição Mnano-Cu.

A figura 4.71 representa os tamanhos médios de grão para cada uma das condições de sinterização.

Comparando-se separadamente cada uma das condições de sinterização, o conjunto 1000 °C atingiu maiores tamanhos médios de grão que o mesmo conjunto da composição Mnano, e a partir de T_2 de 900 °C, observa-se independência tanto na própria T_2 quanto no tempo t_2 de patamar. O conjunto 1050 °C aparenta ser mais sensível aos T_2 e t_2 , além de também chegar a tamanhos médios de grão superiores aos da Mnano.

O conjunto 1100 °C também aparenta ser sensível ao aumento de T_2 e de t_2 , especialmente em T_2 de 950 °C, atingindo 2,96 μm . O conjunto todo apresentou valores superiores aos obtidos na composição nano. Na temperatura T_1 de 1100 °C, o tamanho médio de grão atingido foi inferior ao

obtido em sinterização por uma etapa a 2,45 GHz (3,86 μm), porém superior aos 2,19 μm obtidos em 30 GHz.

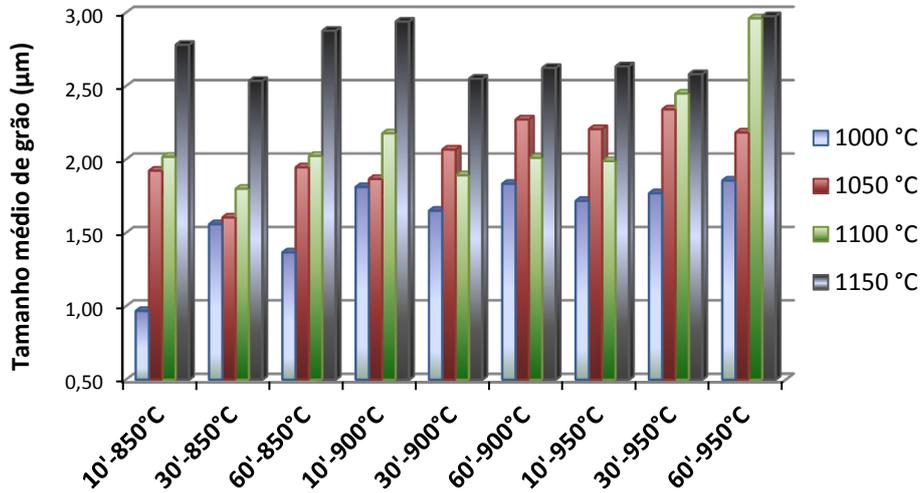


Figura 4.71 – Tamanho médio de grão para cada uma das condições de sinterização MW-TSS do Mnano-Cu.

O conjunto 1150 °C, quase certamente, não apresenta relação entre o tamanho médio de grão e as condições T_2 e t_2 , variando de 2,55 μm a 2,98 μm . Ainda assim, é inferior aos 4,63 μm adquiridos a 1150 °C por 10 minutos, na sinterização de etapa única na frequência de 2,45 GHz, porém inferior aos 2,20 μm obtidos em 30 GHz.

Microestruturalmente, as amostras são bem homogêneas, especialmente no tocante à distribuição dos formadores de fase líquida (óxidos de antimônio e de bismuto), como pode ser visto nas micrografias das figuras 4.72, 4.73 e 4.74.

As amostras dos conjuntos 1000 °C sinterizadas em qualquer T_2 apresentam, de fato, microestrutura mais fina como apresentado na figura 4.71.

A presença de contornos de grão invertidos é constante em todas as condições de sinterização, além de pontos brancos intragranulares, correspondentes à fase espinélio.

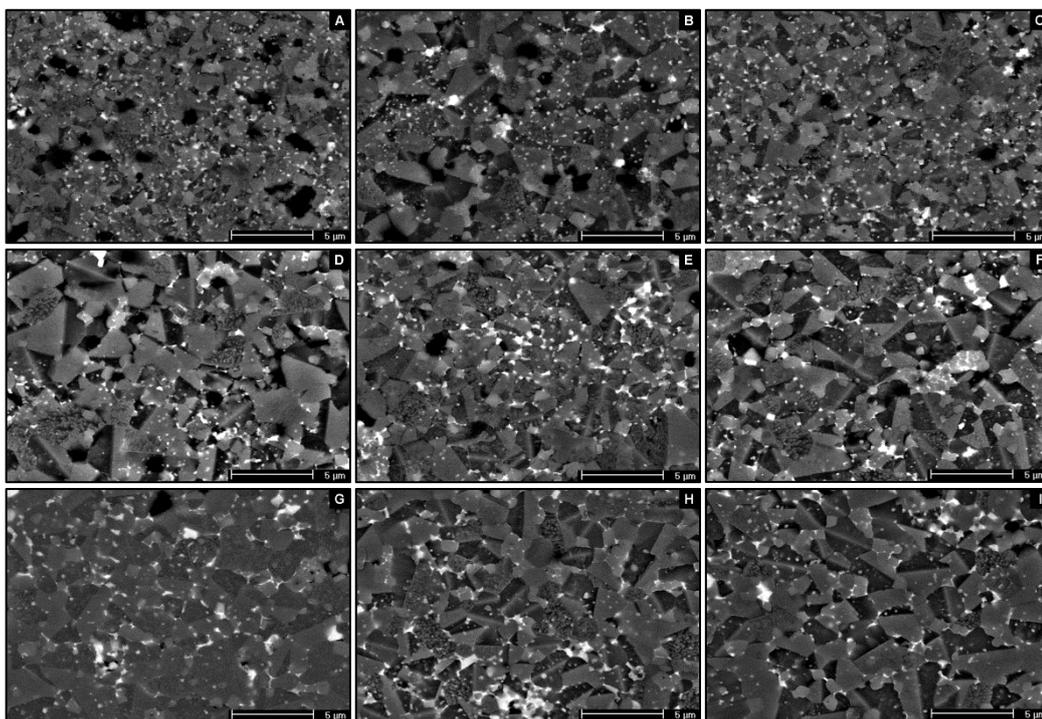


Figura 4.72 – Micrografias em BSE da composição Mnano-Cu de cada um dos tempos de patamar t_2 de 10, 30 e 60 minutos e T_2 de 850°C dos conjuntos **1000 °C** ((a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min), **1050 °C** ((d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min) e **1100 °C** ((g) 10 min, (h) 30 min e (i) 60 min).

Apesar das quedas nas densidades relativas e aumento no tamanho médio de grão, as propriedades elétricas alcançadas em MW-TSS da composição Mnano-Cu são superiores às outras composições e condições de sinterização, afirmando os benefícios da técnica desenvolvida nesta tese e também da adição de óxido de cobre na composição.

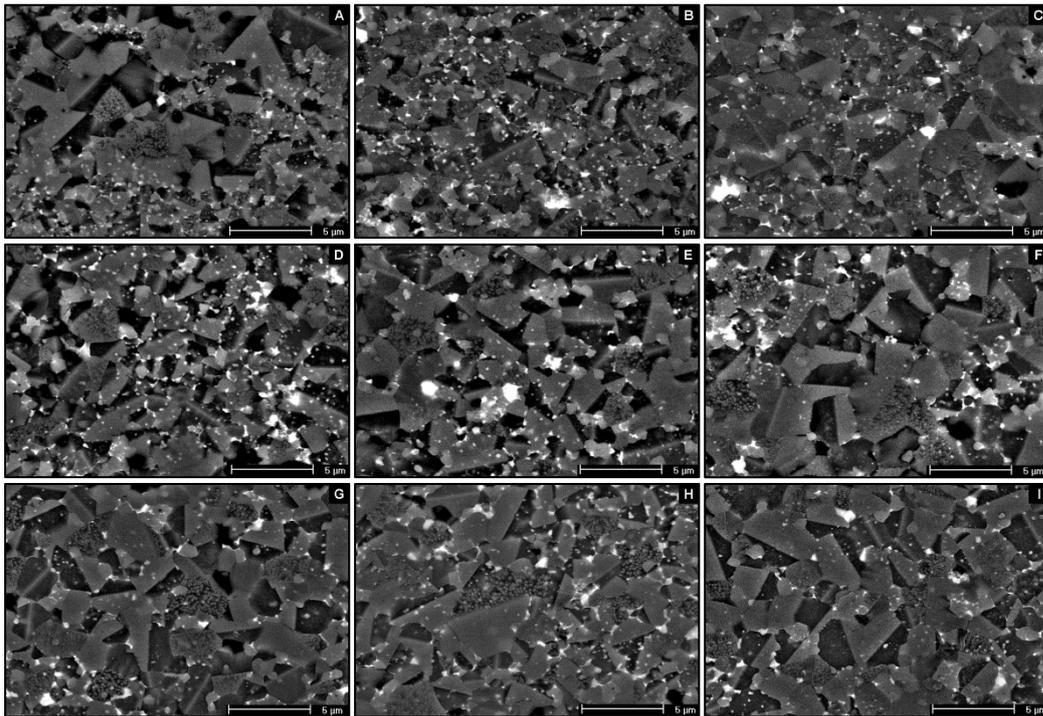


Figura 4.73 – Micrografias em BSE da composição Mnano-Cu de cada um dos tempos de patamar t_2 de 10, 30 e 60 minutos e T_2 de 900°C dos conjuntos **1000 °C** ((a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min), **1050 °C** ((d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min) e **1100 °C** ((g) 10 min, (h) 30 min e (i) 60 min).

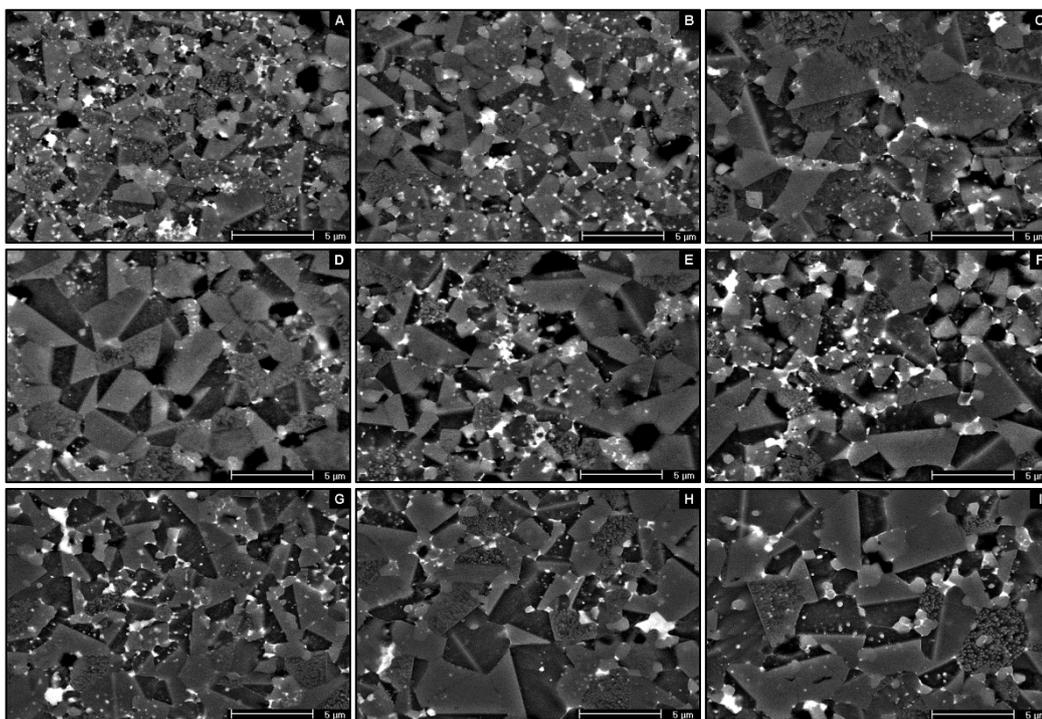


Figura 4.74 – Micrografias em BSE da composição Mnano-Cu de cada um dos tempos de patamar t_2 de 10, 30 e 60 minutos e T_2 de 950 °C dos conjuntos **1000 °C** ((a) 10 min, (b) 30 min e (c) 60 min), **1050 °C** ((d) 10 min, (e) 30 min e (f) 60 min) e **1100 °C** ((g) 10 min, (h) 30 min e (i) 60 min).

Analisando a figura 4.75, é possível perceber o aumento marcante do coeficiente de não linearidade, especialmente dos conjuntos 1000 e 1050 °C. Os conjuntos 1100 e 1150 não obtiveram valores que suplantassem os obtidos pela composição Mnano nas mesmas condições de sinterização.

No conjunto 1000 °C, não foi possível alcançar propriedades elétricas consideráveis nas condições de T_2 de 850 e 900 °C sinterizadas a menos de 60 minutos, porém ainda a 900 °C obteve-se α de 83,3, o melhor valor de todo o trabalho. Valores superiores a 60 também foram obtidos no conjunto 1050 °C, que, de forma geral, conseguiu os melhores valores de α .

A obtenção do melhor coeficiente de não linearidade aqui seguiu a tendência dessa composição Mnano-Cu de atingi-lo já a 1000 °C.

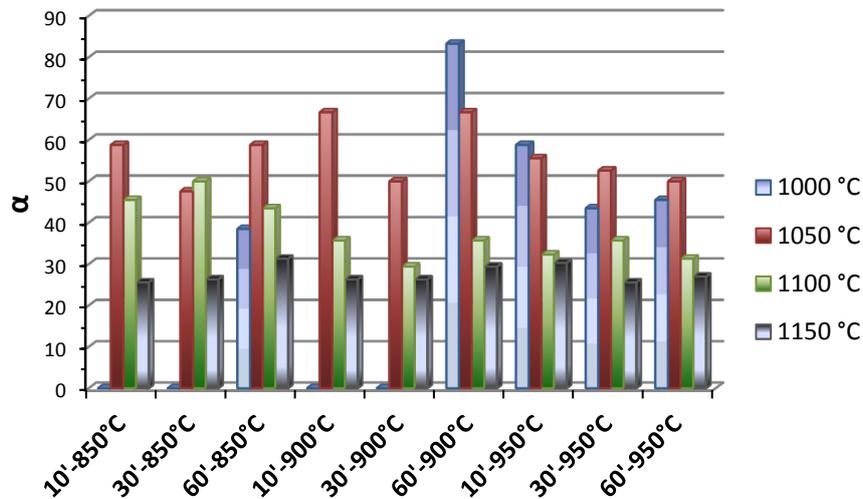


Figura 4.75 – Coeficiente de não linearidade da composição Mnano-Cu sinterizada por MW-TSS em cada um das condições.

Os campos elétricos e ruptura para os conjuntos 1000 e 1050 °C foram necessariamente os mais elevados obtidos nesta tese, suplantando os 14 kV/cm (figura 4.76). Analisando-se os valores mais elevados obtidos na composição Mnano, sinterizada também em duas etapas por micro-ondas, é possível verificar o aumento de E_r quando a técnica é utilizada. O aumento na barreira de potencial causado pela adição de Cu não é suficiente para explicar esse incremento no campo elétrico de ruptura, visto que aqui, utilizando-se a MW-TSS, os grãos obtidos foram maiores que os da composição sinterizada em 30 GHz e, como já explanado de forma exaustiva, há correlação direta entre seu aumento e a queda em E_r .

Uma possível explicação para esse aumento é a absorção de maior quantidade de oxigênio devido ao maior tempo de sinterização e temperatura mais baixa, muito próxima à da solidificação e formação da fase γ - Bi_2O_3 , que fica entre 730 e 825 °C, como já exposto por Subasri *et al.* [80]. A absorção de oxigênio aumenta a densidade de armadilhas no contorno de grão, elevando, dessa forma, a altura da barreira de potencial. Os autores utilizaram composição muito próxima à de Matsuoka, porém com distribuição larga de partículas entre 30 e 200 nm. Outra possível explicação para o aumento nas propriedades elétricas é a redução da presença da fase pirocloro, como

descrito por Shahraki *et al.* [145]. Segundo Arefin *et al.* [46], a fase pirocloro é estável até 1040 °C, decrescendo sua concentração pela decomposição em espinélio (ou trirrutilo) e Bi_2O_3 , além do que a presença de cromo ajuda a estabilizar o espinélio, mantendo-o até o resfriamento.

Os valores de E_r sofreram declínio nos conjuntos 1100 e 1150 °C; no entanto, ao comparar-se com as sinterizações em única etapa a 2,45 e 30 GHz, foi possível obter elevação de cerca de 2 kV/cm nas mesmas temperaturas de 1100 e 1150 °C para essa composição sinterizada em duas etapas, mesmo com tamanho médio de grão superior aos obtidos em 30 GHz. Nesse caso, além da absorção de oxigênio para a explicação da superioridade da altura da barreira de potencial, ainda possivelmente menores teores de óxidos perderam-se por evaporação, especialmente o de bismuto, devido à temperatura inferior de patamar, mesmo em tempo mais prolongado, de 30 e 60 minutos.

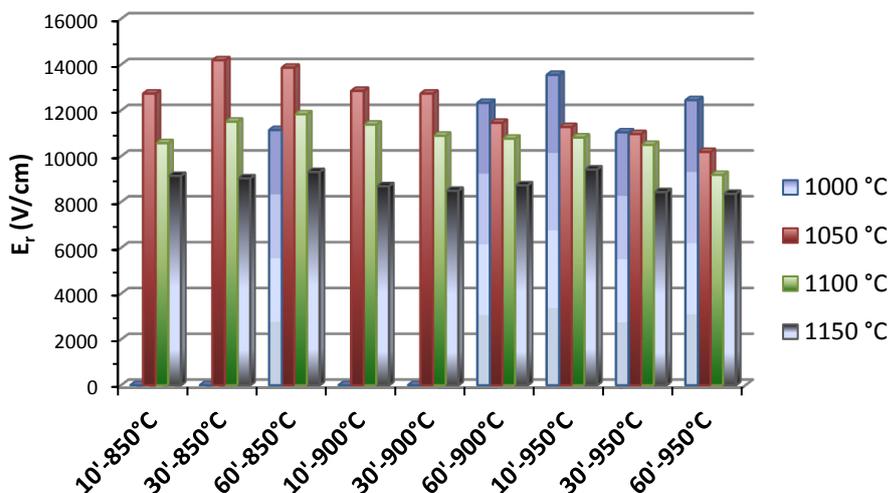


Figura 4.76 – Campo elétrico de ruptura da composição Mnano-Cu sinterizada por MW-TSS em cada uma das condições.

As correntes de fuga não seguiram nenhum padrão para nenhuma dos conjuntos; entretanto, pode-se dizer que são relativamente baixas, especialmente na condição em que foi obtido o maior coeficiente de não linearidade, atingindo apenas 33 μA , quase equivalente à menor corrente de

fuga atingida em sinterização em uma única etapa a 2,45 GHz e necessariamente inferior às obtidas em 30 GHz.

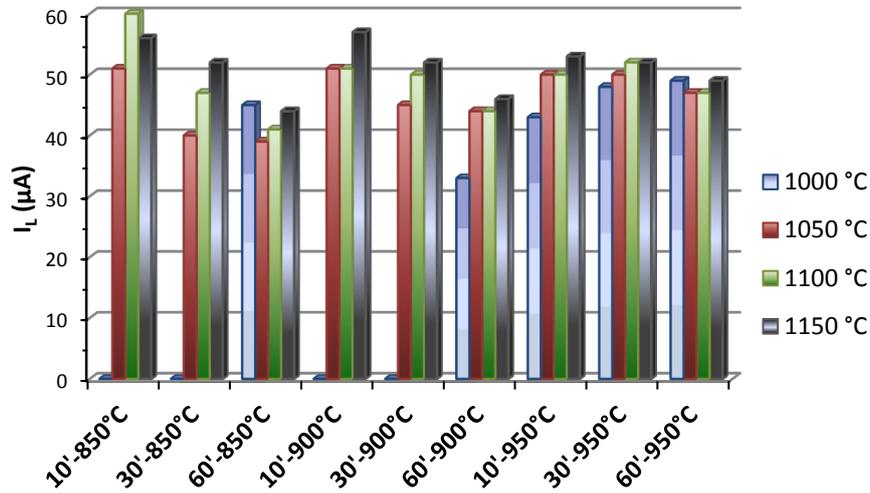


Figura 4.77 – Corrente de fuga da composição Mnano-Cu sinterizada por MW-TSS em cada uma das condições.

Comparando-se à composição sem cobre e em MW-TSS, de maneira geral a adição de cobre auxiliou na redução da corrente de fuga, muito provavelmente pela estabilização do contorno de grão, evitando caminhos condutores intergranular.

4.2.3.4 Considerações sobre a MW-TSS

A técnica de sinterização em duas etapas tem como principais objetivos a redução no tamanho médio de grão e aumento na densidade relativa, possibilitando melhorias nas propriedades; no entanto, é uma técnica dispendiosa em tempo e, conseqüentemente, em energia, apesar das temperaturas utilizadas na segunda fase da sinterização serem bem inferiores às utilizadas em sinterização convencional. Na técnica convencional, ou seja, na que utiliza elementos comuns de aquecimento, não são raras os processamentos que requeiram tempos de patamar superiores a seis horas, muitas vezes chegando a 12, 20, 40 horas.

A técnica aqui proposta visa a redução considerável de tempo, com a utilização de, no máximo, 60 minutos de patamar na temperatura T_2 , pelo aquecimento por micro-ondas. Até agora, há raros trabalhos publicados sobre a junção de sinterização em duas etapas e aquecimento por micro-ondas, que, dentre as vantagens, estão as altas taxas de aquecimento alcançadas, possibilitando que as amostras permaneçam em tempos curtíssimos nas temperaturas não desejáveis, além de utilizarem tempos inferiores de processamento.

Os resultados obtidos aqui foram excelentes microestruturalmente e quanto às características físicas e propriedades elétricas, com e sem a adição de cobre à composição inicialmente proposta por Matsuoka, que consistia em 97%-mol de matriz de ZnO e 3%-mol de aditivos, sendo 1%-mol de óxido de antimônio e 2%-mol divididos equitativamente entre os outros óxidos (de Bi, Mn, Cr e Co). Porém, aqui a matriz é nanoestruturada bem como os óxidos de Mn, Cr e Co, além da adição de 0,5%-mol de óxido de cobre.

Comparada com apenas a sinterização em única etapa por micro-ondas, a composição sem cobre Mnano apresentou, de forma geral, microestrutura mais fina e densidade superior apenas em comparação às sinterizadas em também 2,4 GHz, com exceção de uma única condição: a 850 °C de T_2 e 10 minutos de t_2 .

As propriedades elétricas, no entanto, foram otimizadas com o processamento MW-TSS, especialmente o coeficiente de não linearidade e o campo elétrico de ruptura.

A estabilização do contorno de grão e o aumento da altura da barreira de potencial têm consequências diretas para a melhoria da qualidade do varistor, comumente medidas pelo valor do coeficiente de não linearidade, sendo desejáveis valores os mais elevados possíveis e superiores a 30.

Comparando-se com a sinterização em única etapa, a composição Mnano, bem como a Mnano-Cu obtiveram valores muito mais elevados tanto de α quanto de E_r quando processados em temperaturas T_2 inferiores — esse último causado possivelmente pela maior absorção de oxigênio durante o tempo premanecido em T_2 razoavelmente baixa. Tal fato foi observado

também por Pillai *et al.* [87] e Shahraki *et al.* [145] — este com adição de elementos melhoradores como o Al e Ni e aquele utilizando outros elementos, como Mg e também o Ni e Al.

Comparando-se com os estudos de Matsuoka, a MW-TSS foi vantajosa, obtendo-se E_r superior, tanto pela redução drástica do tamanho médio de grão quanto pela possível maior incorporação de oxigênio na segunda etapa; e também redução da quantidade da fase pirocloro, que tem efeito indesejável nas propriedades elétricas.

A adição de cobre aumentou, de forma extraordinária, as propriedades elétricas, sendo possível obter α de 83,3 e elevação ainda maior do campo elétrico de ruptura a 13551 V/cm. Foi muito baixo o valor da corrente de fuga — de apenas 43 na melhor condição — porém foi obtido campo elétrico de ruptura superior a 14000 V/cm.

Na sua composição, Shahraki *et al.* [145], além de contar com o auxílio dos já conhecidos Al e Ni na melhora das propriedades elétricas, utilizaram a técnica de TSS convencional. Para se obter as seguintes propriedades, as amostras foram deixadas por longo períodos de 6 horas em T_2 , alcançando α e E_r superiores nos valores de 96 e 2050 V/mm, porém com elevada corrente de fuga de 58 μ A.

4.3 Discussões finais

Uma vez que a matriz de ZnO dos componentes é nanoestruturada, de nada adianta a aditivção de micropós, com exceção dos fundíveis a baixas temperaturas, como é o caso dos óxidos de bismuto e de antimônio. A busca por aditivos na nanoescala levou ao aprimoramento de técnica não muito relatada, baseada em precursores poliméricos, porém díspar e não fundamentada nos métodos mais conhecidos como Pechini e sol-gel.

O método utilizado baseou-se na complexação por olação/quelação de cadeias de poliacrilato com os cátions em solução, formando uma resina insolúvel e de cor característica, de acordo com o cátion complexado.

Esse método possibilitou obter óxidos nanoestruturados de manganês, cobalto, cobre, cromo e bismuto, cujos tamanhos médios de partículas estão dispostos na tabela 4.8.

Os óxidos obtidos dessa forma foram integralmente utilizados como aditivos à matriz de ZnO, cujo tamanho médio de partícula é de 38 nm. No caso do óxido de bismuto, o procedimento foi efetuado no intuito de verificar a influência da dopagem nano ou microestruturada, já que este funde a 825 °C.

Tabela 4.8 – Tamanho médio de partículas para cada óxido sintetizado medido de formas distintas.

Tamanho médio de partículas					
Óxido	BET (m ² /g)	D _{BET} (nm)	d _{Scherrer} (nm)	D _{MEV} (nm)	D _{MET} (nm)
Mn	7,63	158	51	50	17
Co	7,52	132	64	35	39
Cu	4,41	212	43	170	50/15 ^(*)
Cr	21,14	54	57	51	16
Bi	2,33	-	-	40-150	-

(*) maior valor corresponde ao óxido cúprico e o menor valor, ao cuproso.

A sinterização dos materiais deu-se em uma etapa na frequência de 2,45 GHz para as composições ZnONB, ZnO-05Bi (n) e (A), o que significa uso do óxido de bismuto nano e microestruturado, respectivamente, ZBSCM-05, Mnano e Mnano-Cu. A junção da técnica de sinterização em duas etapas (*two-step sintering*, TSS) com o aquecimento por micro-ondas permitiu desenvolver a sinterização em duas etapas por micro-ondas (MW-TSS), unindo as vantagens de redução de tamanho de grão e aumento da densidade relativa, sem o inconveniente de longos tempos de patamar. O uso de micro-ondas possibilitou dar muita agilidade à TSS, sendo utilizados taxa de aquecimento de 100 °C/min e tempos de patamar t_2 de até 60 minutos, muito inferiores aos utilizadas em TSS convencional, que, não raras às vezes, ultrapassam 10 horas, chegando a 40 horas. Nessa técnica, foram processadas as composições ZnONB, Mnano e Mnano-Cu

O ZnO puro (ZnONB), sinterizado em uma etapa, possibilitou obter peças de densidade bem elevada, de 96,9%, e tamanho de grão de 4,83 μm a 1200 °C. Em temperatura ligeiramente inferior, de 1150 °C, o tamanho médio de grão reduziu-se consideravelmente a 2,90 μm , acompanhado também da redução da densidade relativa, agora atingindo 95,8%. Como já discutido, tal efeito foi também observado por Binner *et al.* [111].

A MW-TSS possibilitou melhorar a densidade relativa, atingindo 97,89% quando sinterizada em T_1 a 1200 °C por um minuto, e baixada rapidamente a 50 °C/min a 850 °C, permanecendo nessa temperatura por 60 minutos. Nessa mesma condição, o tamanho médio de grão obtido foi de 2,85 μm , ligeiramente inferior à condição 1150 °C em sinterização em única etapa com incremento considerável de densidade, visto que qualquer incremento neste último estágio de sinterização já é ganho excelente.

Da mesma forma que na sinterização em uma etapa, grãos muito pequenos foram também obtidos a custo de baixas densidades, sugerindo, portanto, uma temperatura em que seja possível tornar a microestrutura instável ao fechamento de poros e densificação sem, no entanto, incrementar os tamanhos médios de grão. Para testar esta hipótese, as amostras foram sinterizadas em uma etapa com o mesmo patamar t_1 de apenas um minuto; e a 1200 °C, foi possível obter densidade de 95,4% com grãos de 2,35 μm . Dessa forma, a sinterização em duas etapas por micro-ondas é vantajosa na obtenção de estruturas mais finas e promove também o aumento da densidade. No entanto, ao comparar-se com trabalhos anteriores cujo objetivo foi a sinterização em duas etapas convencional também do ZnO, percebeu-se uma redução drástica no tamanho médio de grão obtido, e altos níveis de densificação foram alcançados, já que, mesmo em temperaturas muito baixas que impossibilitem o crescimento de grão, aqui isso não ocorreu: aumentou em 300 nm o tamanho médio de grão, o que indica efeitos não térmicos que aceleram o processo de difusão.

Para esse sistema, cuja sinterização é exclusivamente via estado sólido, o tempo de processamento é muito curto para que o material densifique e atinja tais tamanhos médios de grão, mesmo que a energia superficial de

sistemas nanométricos seja muito elevada, sugerindo a existência de efeitos não térmicos que, junto com os térmicos, promovam a aceleração de transporte de massa no contorno do grão. Analisando apenas a componente elétrica do campo eletromagnético, partículas muito diminutas experimentam uma grande intensificação no campo elétrico na região onde formaram pescoços, que afeta apenas sua camada mais externa equivalente ao contorno de grão. Nessa região, há grande concentração de defeitos, em especial as vacâncias, que aumentam consideravelmente com incrementos da temperatura. Esse campo elétrico nessa região atua diretamente nesses portadores, agindo como força motriz em seu processo difusional. Tal efeito é chamado efeito ponderomotivo e é responsável por uma parcela muito elevada no processo difusional no início da sinterização, sendo equivalente a pressões mecânicas de grau bem elevado e chega a ser de 100 a 300 vezes superior ao efeito puramente térmico em partículas até cerca de 200 nm em temperatura mais elevada. Em uma cavidade multimodal, o campo magnético também é atuante e promove o aparecimento de correntes de indução internas no material, especialmente após certo grau de densificação, que são responsáveis pelo aquecimento. Sua interação com o próprio campo H induz forças radiais (lorentzianas ou de Laplace) que exercem pressões idênticas às mecânicas, aumentando à medida que partículas mais finas são submetidas a esses campos [106].

Deve-se ressaltar que a atuação de ambos os fenômenos advindos dos campos elétricos e magnéticos é intensificada de acordo com as propriedades do material, especialmente sua condutividade, que, no caso de semicondutores como o ZnO, são elevadas.

A adição de formadores de fase líquida é intencional, quando se requerem maiores densidades com economia energética, já que eles promovem a sinterização via fase líquida, em que os fenômenos de preenchimento de poros e transporte de matéria são acelerados.

A adição de Bi₂O₃ é benéfica do ponto de vista microestrutural, promovendo o aumento da densidade, fato verificado aqui; e também como indutor das características varistoras. Ao ZnO foi adicionado 0,5%-mol de óxido de bismuto nano e microestruturado, ambos foram processados por micro-

ondas. Apesar do declínio na densificação em 16 °C, a composição contendo o aditivo nanoestruturado experimentou o transporte acelerado de matéria e, ao final da sinterização, foram obtidos grãos 50% maiores que na composição microestruturada, e praticamente o mesmo grau de densificação. O aparecimento de comportamento não ôhmico foi observado para ambos. No entanto, a composição contendo o óxido de bismuto microestruturado apresentou os melhores resultados, tanto de α quanto de E_r , optando-se assim por usar este ao invés do nanoestruturado, nas composições varistoras a seguir.

A tabela 4.9 resume todas as propriedades das composições varistoras utilizadas neste trabalho e seus métodos de sinterização, além dos principais trabalhos comparados aos resultados obtidos aqui. Vale ressaltar que Subasri *et al.* [80] utilizaram concentração mais elevada de aditivos de 4,2%-mol (0,6%-mol de Cr_2O_3 e Co_3O_4 cada e 1,0%-mol de Bi_2O_3 , Sb_2O_3 e MnO_2 cada), enquanto que Shahraki *et al.* [145] utilizaram o óxido de alumínio que proporciona menores tamanhos de grão.

Durante a pesquisa bibliográfica, foram notados alguns trabalhos com baixo grau de aditivação, de cerca de 2%-mol, ou uso de até quatro dopantes. A composição ZBSCM-05 segue essa tendência, tendo em sua composição 2%-mol de aditivos distribuídos equitativamente nos óxidos de bismuto, antimônio, cobre e manganês — os dois últimos nanoestruturados — e foi sinterizada por micro-ondas de 2,45 GHz em uma única etapa com taxa de aquecimento de 100 °C/min e patamar de apenas 10 minutos com temperaturas variando de 800 °C até 1200 °C. Apesar do baixo grau de aditivos e processamento extremamente rápido, foi possível obter peças com 96,5% de densidade relativa e tamanho médio de grão de 2,48 μm . Além disso, excelentes propriedades elétricas foram obtidas, atingindo α de 40 com campos elétricos de ruptura elevadíssimos — aproximadamente 14,9 kV/cm — em apenas 950 °C de temperatura de patamar, sendo o maior de todas as composições e técnicas de processamento aqui estudadas. A corrente de fuga obtida aqui foi razoavelmente baixa (de 58 μA), mostrando que, embora o

processamento seja ultrarrápido, o cobre tem papel fundamental nas propriedades elétricas de um varistor, apesar de pouco estudado.

Savary *et al.* [122] utilizaram o mesmo nível de aditivação aqui utilizado e também processaram por micro-ondas, porém utilizaram o óxido de cobalto no lugar do cobre. Obtiveram resultados melhores que as amostras sinterizadas em forno convencional, porém a composição aqui utilizada suplantou a de Savary nas propriedades elétricas, alcançando campo elétrico de ruptura e coeficiente de não-linearidade três vezes superior.

Tabela 4.9 – Resumo das propriedades físicas dos varistores e seu método de sinterização (OS-2,45: sinterização em uma etapa por micro-ondas a 2,45 GHz; OS-30: sinterização em uma etapa por micro-ondas a 30 GHz; MW-TSS: sinterização em duas etapas por micro-ondas; TSS: sinterização convencional em duas etapas e conv: sinterização convencional).

	Sinterização	T (°C)	tempo	D (μm)	α	E _r (kV/cm)	I _r (μA)
ZBSCM-05	OS-2,45	950	10 min	2,27	40	14,9	58
Mnano	OS-2,45	950	10 min	1,18	27	11,1	77
Mnano-Cu	OS-2,45	1000	10 min	2,77	71,4	11,6	37
Subasri et al. [80]	OS-2,45	1100	30 min	2,5	70	9,6	0,25 (μA/cm ²)
Mnano	OS-30	1200	10 min	3,80	37,0	5,8	27
Mnano-Cu	OS-30	1000	10 min	1,51	58,8	12,4	40
Mnano	MW-TSS	1100/850	1 h	1,73	40	10,7	58
Mnano-Cu	MW-TSS	1000/900	1 h	1,84	83,3	12,3	33
Sharaki et al. [145]	TSS	950/825	6 h	~0,75	96	20,5	58
Matsuoka	conv	1350	1 h	10	50	1,35	-
Comercial	conv	-	-	> 5	20-50	2-3	10

Matsuoka desenvolveu a composição clássica microestruturada de varistor contendo cinco aditivos [25], que apresentou coeficiente de não

linearidade elevado de 50, porém o campo elétrico de ruptura — por ele chamado de resistência não linear — cujo valor é calculado a 1 mA/cm^2 como aqui, apresentou valores muito baixos de 135 V/mm , principalmente devido ao elevado tamanho médio de grão de $10 \text{ }\mu\text{m}$. Isso tudo, a $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura de patamar.

A composição, denominada aqui Mnano, é exatamente a composição original de Matsuoka, com o mesmo nível de aditivação em porcentagem molar, porém nanoestruturada e processada por micro-ondas. Essa composição foi sinterizada em uma única etapa, nas frequências de 2,45 e 30 GHz, alcançando os melhores resultados a 30 GHz de densificação (96,5%) e coeficiente de não linearidade (37) a $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, contra densidade relativa de 96,3% e α muito baixo de 27 em 2,45 GHz. Porém, o campo elétrico de ruptura foi inferior ao obtido na sinterização a 2,45 GHz e, com exceção das menores correntes de fuga, ambas as frequências de sinterização de 2,45 e 30 GHz obtiveram resultados relativos ao campo elétrico de ruptura ($11,1$ e $9,5 \text{ kV/cm}$ para as frequências de 2,45 e 30 GHz respectivamente) e α comparados aos obtidos na composição ZBSCM -05. E mais, a composição 30 GHz só alcançou seus melhores resultados a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. No entanto, a adição de maior quantidade de óxido de antimônio, especialmente, promoveu, de forma geral, menores tamanhos médios de grão para essa composição em comparação à ZBSCM-05.

No entanto, a sinterização MW-TSS promoveu redução no tamanho médio de grão e, como consequência, o aumento do campo elétrico de ruptura, além de valor equivalente de α à composição ZBSCM-05 (40). O valor baixo da corrente de fuga ($33 \text{ }\mu\text{A}$) só foi superada pela sinterização a 30 GHz.

Como visto anteriormente, o cobre, apesar de pouco estudado, é um elemento promotor de melhorias nas propriedades elétricas do material. A sinterização a 2,45 GHz é mais favorável na aquisição de maiores valores de α (71,4), que é muito superior ao obtido na composição ZBSCM-05, sugerindo que a adição de cobre, em conjunto com o cromo e cobalto, além da maior concentração de antimônio, promove melhorias significativas nas propriedades elétricas em comparação à amostra sem cobre; porém, o campo elétrico de

ruptura decresce, em comparação à composição ZBSCM-05 e também em comparação à mesma composição sinterizada a 30 GHz.

Entretanto, quando a composição é processada pela técnica aqui desenvolvida, de duas etapas em micro-ondas, houve um ganho muito elevado no coeficiente de não linearidade, atingindo 83,3 no menor conjunto de 1000 °C (tendência já observada nas amostras sinterizadas a 2,45 GHz), e não raro superior a 50. Excelentes campos elétricos de ruptura comumente superiores a 10 kV/cm, e chegando a 14,1 kV/cm, muito próximo ao valor máximo atingido na composição ZBSCM-05), com tamanho médio de grão sempre inferior a 3 µm, atingindo apenas 1,84 µm na melhor condição relativa às propriedades elétricas.

De maneira geral, o processamento por micro-ondas é vantajoso, quer seja pela economia de tempo e energia, quer seja pelas características e propriedades adquiridas. Mais especificamente, a MW-TSS é uma técnica interessante para o processamento de materiais quando se almejam microestrutura mais fina, maior densidade relativa e melhoria nas propriedades almejadas. Dados da literatura mostraram que, em TSS convencional, é possível adquirir diminutos tamanhos de grão, observado aqui quando comparado com a sinterização em micro-ondas em uma etapa. Porém, ao comparar com dados da literatura, os valores obtidos lá são consideravelmente inferiores. Relativamente ao ZnO puro, já foram discutidos os efeitos não térmicos atuantes que aumentam o processo difusional, porém ainda assim o tempo gasto é irrisório em comparação à TSS convencional. No caso de varistores, não há um padrão definido para os cálculos as propriedades e, além disso, há uma infinidade de composições possíveis, algumas adicionando elementos a níveis de dopagem (inferior a 1%mol) outras variando consideravelmente a concentração de óxidos em comparação à composição inicial. Porém, comparando-se aos varistores baseados em ZnO e com o Bi₂O₃ como promotor das propriedades não ôhmicas, os resultados obtidos nesta tese são muito bons, especialmente com a adição do sexto elemento, o cobre, que promoveu a elevação dos campos elétricos de ruptura e redução na corrente, além de estabilizar os contornos de grão, reduzindo a temperatura de

processamento a 1000 °C, em que as melhores propriedades elétricas aparecem.

5 CONCLUSÕES

A crescente demanda por materiais nanométricos, ou em escala reduzida, tem estimulado o desenvolvimento de técnicas eficazes de síntese e processamento.

O trabalho desenvolvido possibilitou a síntese de óxidos nanoestruturados de bismuto, cobre, cobalto, cromo e manganês, de forma rápida, em aproximadamente cinco horas e de forma simples, sem a utilização de matéria-prima muito complexa e de alto custo, além da utilização de equipamentos bastante simples.

Os óxidos obtidos foram utilizados como aditivos à matriz de ZnO, no intuito de obter dispositivos varistores de excelente qualidade.

A sinterização assistida por micro-ondas mostrou-se viável no processamento de cerâmicas eletrônicas, cujas matérias-primas são nanoestruturadas. As taxas de aquecimento de 100 °C/min utilizadas foram muito superiores às utilizadas de maneira geral e, em algumas composições e condições, possibilitaram o aparecimento de excelentes propriedades elétricas, já a 950 °C.

As composições de ZnO puro (ZnONB), contendo apenas 0,5%-mol de óxido de bismuto, tanto nano quanto microestruturado, (ZnO-05Bi (A) e (n)), contendo quatro elementos em forma de óxidos (os de bismuto, antimônio, manganês e cobre) distribuídos equitativamente (ZBSCM-05), a composição baseada na original de Matsuoka (Mnano) e adicionado cobre (Mnano-Cu) foram sinterizadas em uma única etapa em micro-ondas de frequência de 2,45 GHz. Os resultados obtidos foram muito significativos, possibilitando a obtenção de peças densas e, de forma geral, a retenção do crescimento de grão e controle microestrutural. As propriedades elétricas obtidas foram excelentes, especialmente com a presença de cobre em suas composições, adquirindo valores elevados de coeficiente de não linearidade (71,4 na composição Mnano), baixas correntes de fuga de cerca de 31 μ A e campo elétrico de ruptura bem elevado (14,9 kV/cm na composição ZBSCM-05), em apenas 10 minutos de patamar e taxas de 100 °C/min.

As composições Mnano e Mnano-Cu foram submetidas a frequências mais elevadas de 30 GHz e possibilitaram melhores graus de densificação e redução no tamanho médio de grão, além de, na composição com cobre ausente, promover melhores propriedades elétricas.

A técnica desenvolvida possibilitou a união das vantagens oferecidas pela sinterização em duas etapas, como melhor densificação e redução no tamanho médio de grão, com a agilidade promovida pelo aquecimento por micro-ondas foi bem sucedida na obtenção dessas vantagens além da obtenção de peças com propriedades elétricas realçadas. As composições ZnO-NB, Mnano e Mnano-Cu foram sinterizadas em T_1 de até 1200 °C para a primeira, e 1150 °C para as duas outras em T_2 de 850, 900 e 950 °C em tempos de patamar t_2 muito inferiores aos comumente empregados em sinterização em duas etapas convencional que, não raras as vezes, chega a 10 ou até mesmo a 20 horas. Aqui, não ultrapassou os 60 minutos, sob taxa de aquecimento de 100 °C e taxa de resfriamento de T_1 até T_2 de 50 °C/min. As amostras apresentaram tamanhos de grãos bem reduzidos em comparação ao dos seus equivalentes em sinterização em única etapa (a 2,45 e 30 GHz). Além disso, as composições Mnano e Mnano-Cu adquiriram melhores propriedades elétricas, sendo que a última atingiu coeficiente de não linearidade de 83,3 e campo elétrico de ruptura de 14,1 kV/cm.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Síntese, pela técnica aqui apresentada, de outros óxidos e multióxidos e caracterizações, além do estudo de suas aplicações;
- Estudo por espectroscopia Raman e FTIR do processo de síntese utilizado na presente tese;
- Adição de outros elementos e variação da concentração nas composições Mnano-Cu e ZBSCM-05 e processamento por micro-ondas em uma ou duas etapas;
- Estudo de outras composições varistoras nanoestruturadas, utilizando-se outros agentes promotores de características não lineares (Pr, V), bem como a variação dos elementos aditivos e suas concentrações processados por micro-ondas;
- Estudo da formação das barreiras de potencial, de suas alturas, da concentração de defeitos, variação dos estados de oxidação dos elementos e sua influência nas propriedades destes varistores; e outras propriedades pertinentes a esses materiais por outras técnicas, como EPR, espectroscopia de impedância, AFM/EFM e outras;
- Sinterização em duas etapas, por micro-ondas, de outros materiais, tais como ferritas, compósitos cerâmicos, alumina, carbetos, nitretos, dentre outros, e análise das propriedades físicas adquiridas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BELLINI, J. V. **Síntese por Liofilização e Caracterização de Varistores ZnO-CuO-Vidro**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

[2] WANG, Z. L. Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 16, R829-R858, 2004.

[3] JAGADISH, C, PEARTON, S. J. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications. Elsevier Science, 2006. 589pp.

[4] GUNNEWIEK, R. F. K. **Síntese de nanopó de ZnO e sinterização ultrarrápida em forno de micro-ondas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

[5] UNALAN, H. E. *et al.* Rapid synthesis of aligned zinc oxide nanowires. **Nanotechnology**, 19, 1-5, 2008.

[6] EL-HAKAM, S. A. Structure, texture and catalytic activity of ZnO/Al₂O₃ catalysts. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, 157, p. 157-166, 1999.

[7] OHTA, M.; IKEDA, Y.; IGARASHI, A. Preparation and characterization of Pt/ZnO-Cr₂O₃ catalysts for low-temperature dehydrogenation of isobutane. **Applied catalysis A: general**, v.258, nº 2, p.153-158, 2004.

[8] OHTA, M.; IKEDA, Y.; IGARASHI, A. Additive effect of Sn in Pt-Sn/ZnO-Cr₂O₃ for catalysts for low-temperature dehydrogenation of isobutane. **Applied catalysis A: general**, v.266, nº 2, p.229-233, 2004.

[9] CHANG, S. J. *et al.* A ZnO nanowire vacuum pressure sensor. **Nanotechnology**, 19, 4p., 2008.

[10] CHANG, S. J. *et al.* Highly sensitive ZnO nanowire CO sensors with the absorption of Au nanoparticles. **Nanotechnology**, 19, 5p., 2008.

[11] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2 ed. New York: John Wiley, 1976. 1032 p.

[12] GUPTA, T. K. Application of zinc oxide varistors. **Journal of the american ceramic society**, v. 73, n°7, 1817-1840, 1990.

[13] STEELE, B. C. H. **Electronic Ceramics**. Elsevier applied science, 1991. London and NY. 235p.

[14] Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais: <http://www.inpe.br/webelat/homepage/> Acessado em 31/07/2013.

[15] CLARKE, D. R. Varistor ceramics. **Journal of the american ceramic society**, v. 82, n°3, 485-502, 1999.

[16] MOULSON, A. J., HERBERT, J. M. **Electroceramics**. Materials, properties, applications. 5 ed. John Wiley and sons ltd., West Sussex, 2003. 557p.

[17] HUA, Z. *et al.* Varistor behavior study in undoped tungsten trioxide ceramic. **Physica B**, 406, 2807-2810, 2011.

[18] MEI, L., HSIANG, H., FANG, T. Effect of copper-rich secondary phase at the grain boundaries on the varistor properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of the american ceramic society**, v. 91, n°8, 3735-3737, 2008.

[19] MIYAZAKI, H. Fabrication of a composite varistor with electrical conductive Ni filler and electrostriction PNZST matrix. **Journal of the american ceramic society**, v. 91, n°1, 187-191, 2008.

[20] UENO, K., *et al.* Processing of novel strontium titanate-based thin-film varistors by chemical solution deposition. **Journal of the american ceramic society**, v.86, n°1, 99-104, 2003.

[21] RAMÍREZ, M. A. Comparative electrical behavior at low and high current of SnO_2 - and ZnO-based varistors. **Journal of the american ceramic society**, v. 91, n°7, 2402-2404, 2008.

[22] SAFAE, I. *et al.* Microstructural characteristics and grain growth kinetics of Pr_6O_{11} doped SnO_2 -based varistors. **Solid state ionics**, 189, 13-18, 2011.

[23] CIÓRCERO, J. R. *et al.* Influence of the concentration of Sb_2O_3 on the electrical properties of SnO_2 varistors. **Journal of the materials science: materials in electronics**, 22, 679-683, 2011.

[24] WEI, Q. *et al.* Influence of Cr_2O_3 on the residual voltage ratio of SnO_2 -based varistor. **Journal of the american ceramic society**, v. 94, n°7, 1999-2002, 2011.

[25] MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Japanese journal of applied physics**, v.10, n° 6, 736-746, 1971.

[26] BUCHANAN, R. C. **Ceramics materials for electronics** – Processing, properties and applications. 2^a ed. Marcel Dekker Inc. New York. 532 p.

[27] HOZER, L. **Semiconductor ceramics** – Grain boundary effects. Ellis Horwood, West Sussex. 200 p.

[28] CHIOU, B. –S., CHUNG, M. –C. Effect of copper additive on the microstructure and electrical properties of polycrystalline zinc oxide. **Journal of the american ceramic society**, v. 75, n°12, 3363-3368, 1992.

[29] RUSSEL, J. D., HALLS, D. C., LEACH, C. Direct observation of grain boundary Schottky barrier behavior in zinc oxide varistor material. **Journal of materials science letters**, 14, 676-678, 1995.

[30] SHUR, M. **Physics of semiconductor devices**. Prentice hall, Upper Saddle River, NJ, 1990. 680p.

[31] EINZINGER, R. Metal oxide varistors. **Annual review on materials science**, 17, 299-321, 1987.

[32] HE, J. *et al.* Non uniform ageing behavior of individual grain boundaries in ZnO varistor ceramics. **Journal of the european ceramic society**, 31, 1451-1456, 2011.

[33] ONREABROY, W. Properties and intergranular phase analysis of a ZnO–CoO– Bi_2O_3 varistor. **Solid state ionics**, 177, 411-420, 2006.

[34] TAKEMURA, T. *et al.* Effects of bismuth sesquioxide on the characteristics of ZnO varistors. **Journal of the american ceramic society**, v. 69, n°5, 430-436, 1986.

[35] MENG, L. *et al.* Enhancement of the electrical stability of ZnO varistors by a novel immersion process. **Journal of the american ceramic society**, v. 94, n° 9, 2939-2945, 2011.

[36] CONG, L. *et al.* Bi₂O₃ vaporization in microwave-sintered ZnO varistors. **Journal of the american ceramic society**, v. 90, n°9, 2791-2794, 2007.

[37] SENDA, T., BRADT, R. C. Grain growth in sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ ceramics. **Journal of the american ceramic society**, v. 73, n°1, 106-114, 1990.

[38] NUNES, S. I., BRADT, R. C. Grain growth of ZnO in ZnO-Bi₂O₃ ceramics with Al₂O₃ additons. **Journal of the american ceramic society**, v. 78, n°9, p. 2469-2475, 1995.

[39] CHEN, H. R. *et al.* Microstructures evolution during sintering of Bi₂O₃-doped ZnO. **Journal of electroceramics**, 21,361-364, 2008.

[40] TAKEMURA, T. *et al.* Effects of antimony oxide on the characteristics of ZnO varistors. **Journal of the american ceramic society**, v. 70, n°4, 237-241, 1987

[41] SENDA, T., BRADT, R. C. Grain growth of zinc oxide during the sintering of zinc oxide-antimony oxide ceramics. **Journal of the american ceramic society**, v. 74, n°6, p. 1296-1302, 1991.

[42] BERNIK, S. *et al.* Microstructure development in low-antimony oxide-doped zinc oxide ceramics. **Journal of the american ceramic society**, v. 90, n°10, 3239-3247, 2007.

[43] INADA, M. Crystal phase of nonohmic zinc oxide ceramics. **Japanese journal of applied physics**, v. 17, n°1, 1-10, 1978.

[44] INADA, M. Formation mechanism of nonohmic zinc oxide ceramics. **Japanese journal of applied physics**, v. 19, n°3, 409-419, 1980.

[45] KIM, J., KIMURA, T., YAMAGUCHI, T. Sintering of Sb₂O₃-doped ZnO. **Journal of materials science**, 24, 213-219, 1989.

[46] AREFIN, M. L. *et al.* Phase formation during liquid phase sintering of ZnO ceramics. **Ceramics international**, 35, 3313-3320, 2009.

[47] HASKELL, B. A., SOURI, S. J., HELFAND, M. A. Varistor behavior at twin boundaries in ZnO. **Journal of the american ceramic society**, v. 82, n°8, 2106-2110, 1999.

[48] DANEU, N. *et al.* Microstructural development in SnO₂-doped ZnO–Bi₂O₃ ceramics. **Journal of the american ceramic society**, v. 83, n°12, 3165-3171, 2000.

[49] DANEU, N., RECNİK A., BERNİK, S. Grain growth control in Sb₂O₃-doped zinc oxide. **Journal of the american ceramic society**, v. 86, n°8, 1379-1384, 2003.

[50] DANEU, N., RECNİK A., BERNİK, S. Grain-growth phenomena in ZnO ceramics in the presence of inversion boundaries. **Journal of the american ceramic society**, v. 94, n°5, 1379-1384, 2011.

[51] HAN, J., SENOS, A. M. R., MANTAS, P. Q. Varistor behaviour of Mn-doped ZnO ceramics. **Journal of the european ceramic society**, 22, 1653-1660, 2002.

[52] HONG, Y. W., KIM, J. H. The electrical properties of Mn₃O₄-doped ZnO. **Ceramics international**, 30, 1301-1306, 2004.

[53] ABRISHAMI, M. E., KOMPANY, A., HOSSEINI, S. M. Varistor behavior of Mn doped ZnO ceramics prepared from nanosized precursors. **Journal of electroceramics**, v. 29, p. 125-132, 2012.

[54] HAN, J., MANTAS, P. Q., SENOS, A. M. R. Grain growth in Mn-doped ZnO. **Journal of the european ceramic society**, 20, 2753-2758, 2000.

[55] LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Ed. Edgard Blücher Ltda, 2001. São Paulo, 527 p.

[56] GUNAY, V., GELECEK-SULAN, O., OZKAN, O. T. Grain growth kinetic in xCoO–6 wt.% Bi₂O₃ – (94–x)ZnO (x=0, 2, 4) ceramic system. **Ceramics international**, v. 30, p. 105-110.

[57] HE, J. *et al.* Nickel oxide doping effects on electrical characteristics and microstructural phases of ZnO varistors with low residual voltage ratio. **Journal of the ceramic society of Japan**, v. 119, n°1, 43-47, 2011.

[58] LONG, W., *et al.* Effects of cobalt doping on the electrical characteristics of Al-doped ZnO varistors. **Materials letters**, v. 64, p. 1081–1084, 2010.

[59] KIM, E. D., KIM, C. H., OH, M. H. Role and effect of Co_2O_3 additive on the upturn characteristics of ZnO varistors.

[60] CHO, S. G., LEE, H., KIM, H. S. Effect of chromium on the phase evolution and microstructure of ZnO doped with bismuth and antimony. **Journal of materials science**, v. 32, p. 4283-4287, 1997.

[61] KIM, Y. H., KAWAMURA, H., NAWATA, M. The effect of Cr_2O_3 additive on the electrical properties of ZnO varistor. **Journal of materials science**, v. 32, p. 1665-1670, 1997.

[62] KUTTY, T. R. N., RAGHU, N. Varistor based on polycrystalline ZnO:Cu. **Applied physics letters**, v.54, n°18, 1796-1798, 1989.

[63] BELLINI, J. V., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Electrical properties of polycrystalline ZnO:Cu obtained from freeze-dried ZnO copper (II) acetate powders. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 13, 485-489, 2002.

[64] BELLINI, J. V., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Physical changes of sintered ceramics obtained from freeze-dried $\text{ZnO}+(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ powders. **Materials Letters**, 57, 3325-3329, 2003.

[65] GHENO, S. M. *et al.* An AFM/EFM Study of the grain boundary in ZnO-based varistor materials. **Journal of the american ceramic society**, v. 91, n°11, 3593-3598, 2008.

[66] HOUABES, M., METZ, R. The effect of lithium oxide on the threshold field of ZnO varistors. **Ceramics international**, 35, 1385-1389, 2009.

[67] LONG, W. *et al.* The effect of aluminum on electrical properties of ZnO varistors. **Journal of the american ceramic society**, v. 93, n°9, 2441-2444, 2010.

[68] NAHM, C. W. Excellent DC aging behavior of $\text{ZnO}-\text{Pr}_6\text{O}_{11}-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics modified with Tb_4O_7 . **Ceramics international**, v. 39, p. 4701-4705, 2013.

[69] NAHM, C. W. Sintering effect on ageing behavior of rare earths (Pr_6O_{11} - Er_2O_3 - Y_2O_3)-doped ZnO varistor ceramics. **Journal of rare earths**, v. 30, p. 1028–1033, 2012.

[70] NAHM, C. W. Microstructure, electrical properties, and aging behavior of ZnO- Pr_6O_{11} -CoO- Cr_2O_3 - Y_2O_3 - Er_2O_3 varistor ceramics. **Ceramics international**, v. 37, p. 3049-3054, 2011.

[71] HOUABES, M., METZ, R. Rare earth oxides effects on both the threshold voltage and energy absorption capability of ZnO varistors. **Ceramics international**, 33, 1191-1197, 2007.

[72] ASHRAF, M. A. *et al.* Microstructure and electrical properties of Sm_2O_3 doped Bi_2O_3 -based ZnO varistor ceramics. **Materials science and engineering B**, 176, 855-860, 2011.

[73] LU, Z. *et al.* Comparative study of microstructure and electrical properties of varistors prepared from plasma vapor-phase reaction process and french process ZnO powders. **Journal of the american ceramic society**, v. 94, n. 11, p. 3871-3876, 2011.

[74] BASTAMI, H., TAHERI-NASSAJ, E. Synthesis of nanosized (Co, Nb, Sm)-doped SnO_2 powders using co-precipitation method. **Journal of alloys and compounds**, v. 495, 1221-1225, 2010.

[75] GAO, L., *et al.* Preparation and electric properties of dense nanocrystalline zinc oxide ceramics. **Journal of the american ceramic society**, v. 85, n°4, 1016-1018, 2002.

[76] SAVARY, E. *et al.* Microwave sintering of nano-sized ZnO synthesized by a liquid route. **Powder technology**, v. 208, n°2, 521-525, 2011.

[77] BAI, Z. *et al.* Microwave sintering of ZnO nanopowders and characterization for gas sensing. **Materials science and engineering B**, 176, 181-186, 2011.

[78] SHOJAEI, S. A. *et al.* Microstructural and electrical properties of varistors prepared from coated ZnO nanopowders. **Journal of materials science: materials in electronics**, 21, 571-577, 2010.

[79] MA, B. R. *et al.* Layered MnO₂ nanobelts: hydrothermal synthesis and electrochemical measurements. **Advanced materials**, v. 16, n. 11, 918-922, 2004.

[80] SUBASRI, R. *et al.* Microwave sintering of doped nanocrystalline ZnO and characterization for varistor applications. **Materials chemistry and physics**, 115, 677-684, 2009.

[81] SOUZA, V. C., MORELLI, M. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion process in the synthesis of ZnO-Bi₂O₃. **Ceramics international**, v. 26, p. 561-564, 2000.

[82] SOUZA, V. C. **Síntese de pós por reação de combustão para a obtenção de varistores de ZnO**. Fevereiro de 2000. 160p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

[83] HEMBRAM, K., SIVAPRAHASAM, D., RAO, T. N. Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications. **Journal of the european ceramic society**, v. 31, p. 1905-1913, 2011.

[84] PERDOMO, C. P. F. **Síntese, sinterização e caracterização de nanocompósitos magnetoelétricos particulados de PZT/Fe-Co**. Novembro de 2011. 177p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

[85] YA, K. X. *et al.* Sol-gel process doped ZnO nanopowders and their grain growth. **Materials research bulletin**, v. 32, n. 9, p. 1165-1171, 1997.

[86] CHU, S -Y., YAN, T. -M., CHEN, S. -L. Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method. **Ceramics international**, 26, 733-737, 2000.

[87] PILLAI, S. C. Effect of step sintering on breakdown voltage of varistors prepared from nanomaterials by sol gel route. **Advances in applied ceramics**, v. 105, n.3, p. 158-160, 2006.

[88] CHENG, L. *et al.* Electrical properties of Al₂O₃-doped ZnO varistors prepared by sol-gel process for device miniaturization. **Ceramics international**, v. 38, suplemento 1, p. S457-S461, 2012.

[89] PECHINI, M. P. **Barium Titanium Citrate, barium titanate and processes for producing some.** U.S: Patent, 3, 231, pp. 218, January 25, 1966.

[90] BARROS, B. S. *et al.* Synthesis and X-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by Pechini method. **Inorganic materials**, v. 42, p. 1348-1351, 2006.

[91] PEITEADO, M., FERNÁNDEZ, J. F., CABALLERO, A. C. Varistors based in the ZnO–Bi₂O₃ system: microstructure control and properties. **Journal of the european ceramic society**, v. 27, p. 3867-3872, 2007.

[92] LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American ceramic society bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

[93] HEITZ, C. *et al.* Absorption and desorption of chromium ions by poly(acrylic acid) gels. **Journal of applied polymer science**, v. 72, p. 455-66, 1999.

[94] ROMA-LUCIOW, R. SARRAF, L. MORCELLET, M. Concentration effects during the formation of poly(acrylic acid)-metal complexes in aqueous solutions. **Polymer bulletin**, v. 45, p. 411-418, 2000.

[95] ROMA-LUCIOW, R. SARRAF, L. MORCELLET, M. Complexes of poly(acrylic acid) with some divalent, trivalent and tetravalent metal ions. **European polymer journal**, v. 37, p. 1741-1745, 2001.

[96] SUN, Y., OH, I., LEE, W. Y. Synthesis of high purity 110 K phase in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor by sol-gel method. **Korean journal of chemical engineering**, v. 14, n. 1, p. 59-63, 1997.

[97] MICHELI, A. L. Synthesis of ceramic powders using an aqueous organic polymer precursor. **Ceramics international**, v. 15, p. 131-139, 1989.

[98] TAGUCHI, H. *et al.* Synthesis of LaMnO₃ using poly(acrylic acid). **Journal of materials science letters**, v. 12, p. 891-893, 1993.

[99] ROMA, R MORCELLET, M SARRAF, L. Elaboration of cerium oxide from polyacrylate-metal complexes. **Materials letters**, v. 59, p. 889-893, 2005.

[100] ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Magnetron: typical elements.** Disponível em: < <http://www.britannica.com/EBchecked/media/137/Typical-elements-of-a-magnetron>>. Acesso em 10/07/2013.

[101] ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Gyrotron.** Disponível em: < <http://www.britannica.com/EBchecked/media/72305/Typical-elements-of-a-gyrotron>>. Acesso em 10/07/2013.

[102] NEWNHAM, S. J., JANG, S. J., XU, M., JONES, F. Fundamental interactions mechanisms between microwaves and matter. In: CLARK, D. E., GAC, F. D. SUTTON, W. H. (Eds.) **Ceramic transaction V. 21 – Microwaves: theory and applications in materials processing.** The American Ceramic Society, Inc, p.51, 1991.

[103] BIRNBOIM, A. *et al.* Comparative study of microwave sintering Zinc Oxide at 2.45, 30 and 83 GHz. **Journal of the american ceramic society**, v. 81, n°6, 1493-1501, 1998.

[104] SPOTZ, M. S., SKAMSER, D.J., JOHNSON, D. L. Thermal stability of ceramics materials in microwave heating. **Journal of the american ceramic society**, v. 78, n°4, 1041-1048, 1995.

[105] RYBAKOV, K. I., OLEVSKY, E. A., KRIKUN, E. V. Microwave sintering: fundamentals and modeling. **Journal of the american ceramic society**, v. 96, n°4, 103-1020, 2013.

[106] BADEV, A., HEUGUET, R., MARINEL, S. Induced electromagnetic pressure during microwave sintering of ZnO in magnetic field. **Journal of the european ceramic society**, v. 33, p. 1185-1194, 2013.

[107] DEMIRSKYI, D., AGRAWAL, D., RAGULYA, A. Neck growth kinetics during microwave sintering of copper. **Scripta materialia**, v. 62, p. 551-555, 2010.

[108] MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de Cerâmicas em Microondas. Parte I: Aspectos Fundamentais. **Cerâmica**, 53, 1-10, 2007.

[109] MENEZES, R. R. **Desenvolvimento de Susceptores para Sinterização de Cerâmicas em Microondas.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e

Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

[110] WANG, J. *et al.* Evidence for the microwave effect during hybrid sintering. **Journal of the american ceramic society**, v. 89, n°6, 1977-1984, 2006.

[111] BINNER, J., *et al.* Evidence for the microwave effect during annealing of zinc oxide. **Journal of the american ceramic society**, v. 90, n°9, 2693-2697, 2007.

[112] DESKNYS, T. P., MENEZES, R. R., FAGURY-NETO, E., KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese de Al₂O₃/SiC em Forno de Microondas: Estudo de Parâmetro do Processo. **Cerâmica**, 51, 343-348, 2005.

[113] DESKNYS, T. P., MENEZES, R. R., FAGURY-NETO, E., KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesizing Al₂O₃/SiC in a Microwave Oven: A Study of Process Parameters. **Ceramics international**, 33, 67-71, 2007.

[114] MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de Cerâmicas em Microondas. Parte II: Sinterização de Varistores ZnO-CuO, Ferrita e Porcelanas. **Cerâmica**, 53, 108-115, 2007.

[115] MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de Cerâmicas em Microondas. Parte III: Sinterização de Zircônia, Mullita e Alumina **Cerâmica**, 53, 218-226, 2007.

[116] MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave Hybrid Fast Sintering of Porcelain Bodies. **Journal of materials processing and technology**, 190, 223-229, 2007.

[117] SOUTO, P. M., MENEZES, R. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave Hybrid Sintering of Mullite Powders. **American ceramic society bulletin**, v.86, n°1, 9201-9206, 2007.

[118] MENEZES, R. R., KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave Sintering of Alumina-Zirconia Nanocomposites. **Journal of materials processing and technology**, 203, 513-517, 2008.

[119] FERNANDES, J. P. C., GUNNEWIEK, R. F. K., KIMINAMI, R. H. G. A. Monoqueima de cerâmicas esmaltadas em forno de micro-ondas. **Anais do 56° Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba. 2012.

[120] SAITA, H. *et al.* Microwave sintering study of NiCuZn ferrite ceramics and devices. **Japanese journal of applied physics**, v. 41, p. 86-92, 2002.

[121] VAIDHYANATHAN, B. *et al.* Microwave sintering of multilayer integrated passive devices. **Journal of the american ceramic society**, v. 93, n°8, 2274-2280, 2010.

[122] SAVARY, E. *et al.* Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties. **Journal of alloys and compounds**, v. 509, p. 6163-6169, 2011.

[123] LEACH, C. *et al.* Microwave-assisted sintering of ZnO varistors: local microstructure and functional property variations. **Materials science and engineering B**, v. 170, p. 15-21, 2010.

[124] LINK, G. *et al.* Sintering of advanced ceramics using a 30-GHz 10-kW CW industrial gyrotron. **IEEE transactions on plasma science**, v. 27, n° 2, p. 547-554, 1999.

[125] TAKAYAMA, S. *et al.* Millimetre wave effects on sintering behaviour of metal powder compacts. **Powder metallurgy**, v. 49, n° 3, p. 274-280, 2006.

[126] RHEE, S. *et al.* Investigation of high frequency (2.45 GHz , 30 GHz) sintering of Pb based ferroelectrics. **Journal of the ceramic society of japan**, v. 111, n° 5, p. 312-317, 2003.

[127] ANAS, S. *et al.* Sintering of surfactant modified ZnO–Bi₂O₃ based varistor nanopowders. **Ceramics international**, v. 36, p. 2351-2358, 2010.

[128] GUNNEWIEK, R. F. K., KIMINAMI, R. H. G. A. Nanostructure evolution of ZnO in ultra-fast microwave sintering. **Materials science forum vol. 691**. Trans Tech Publications, Switzerland, 2011. p. 65-71.

[129] CHEN, I., -W., WANG, X. -H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, n°9, 168-171, 2000.

[130] WANG, X. -H., *et al.* Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II: BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn ferrite. **Journal of the american ceramic society**, v. 89, n°2, 438-443, 2006.

[131] POUCHLY, V., MACA, K., SHEN, Z. Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics. **Journal of the european ceramic society**, v. 33, p. 2275-2283, 2013.

[132] BODIŠOVÁ, K. *et al.* Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. **Journal of the american ceramic society**, v. 90, n. 1, p. 330-332, 2007.

[133] HESABI, Z. R. *et al.* Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. **Journal of the european ceramic society**, v. 29, p. 1371-1377, 2009.

[134] WANG, C., HUANG, C., WU, Y. Two-step sintering of fine alumina–zirconia ceramics. **Ceramics international**, v. 35, p. 1467-1472, 2009.

[135] MAZAHERI, M., *et al.* Two-step sintering of nanocrystalline $8Y_2O_3$ stabilized ZrO_2 synthesized by glycine nitrate process. **Ceramics international**, v. 35, p. 13-20, 2009.

[136] MAZAHERI, M., HESABI, Z. R., SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of titania nanoceramics assisted by anatase-to-rutile phase transformation. **Scripta materialia**, v. 59, p. 139-142, 2008.

[137] ISOBE, T. *et al.* Pore size control of Al_2O_3 ceramics using two-step sintering. **Ceramics international**, 38, 787-793, 2012.

[138] LEE, Y. *et al.* Fabrication of dense nanostructured silicon carbide ceramics through two step sintering. **Journal of the american ceramic society**, v. 86, n°10, 1803-1805, 2003.

[139] FATHI, M. H., KHARAZIHA, M. Two-step sintering of dense, nanostructural forsterite. **Materials letters**, v. 63, p. 1455-1458, 2009.

[139] SU, H. *et al.* Sintering dense NiZn ferrite by two-step sintering process. **Journal of applied physics**, v. 109, p. 07A501, 2011.

[140] KIM, S. H., *et al.* High coercive Nd–Fe–B magnets fabricated via two-step sintering. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 323, p. 2851-2854, 2011.

[141] FANG, J., *et al.* Two-step sintering: an approach to broaden the sintering temperature range of alkaline niobate-based lead-free piezoceramics. **Journal of the american ceramic society**, v. 93, p. 3552-3555, 2010.

[143] MAZAHERI, M., ZAHEDI, A. M., SADRNEZHAAD, S. K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: effect of temperature on densification and grain growth. **Journal of the american ceramic society**, v. 91, n°1, p. 56-63, 2008.

[144] DURÁN, P., TARTAJ, J., MOURE, C. Fully dense, fine-grained, doped zinc oxide varistors with improved nonlinear properties by thermal processing optimization. **Journal of the american ceramic society**, v. 86, n°8, p. 1326-1329, 2003.

[145] SHAHRAKI, M. M. *et al.* Two-step sintering of ZnO varistors. **Solid state ionics**, v. 190, p. 99-105, 2011.

[146] ANAS, S., *et al.* Direct synthesis of varistor-grade doped nanocrystalline ZnO and its densification through a step-sintering technique. **Acta materialia**, v. 55, p. 5792-5801, 2007.

[147] BINNER, J., *et al.* Dense nanostructured zirconia by two stage conventional/hybrid microwave sintering. **Journal of the european ceramic society**, v. 28, p. 973-977, 2008.

[148] VELJOVIC, D., *et al.* Two-step microwave sintering— a promising technique for the processing of nanostructured bioceramics. **Materials letters**, v. 93, p. 251-253, 2013.

[149] MIERSCH, L. *et al.* Hydrolysis studies on bismuth nitrate: synthesis and crystallization of four novel polynuclear basic bismuth nitrates. **Inorganic chemistry**, 51, 9376-9384, 2012.

[150] MICROMERITICS. **ASAP 2020 Accelerated Surface Area and Porosimetry System Operator's Manual V3.02**. 462 pp. 2008.

[151] CULLITY B. D.; STOCK, S. R. **Elements of x-ray diffraction**. 3^a ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, USA, 2001. 678 p.

[152] BILLMEYER Jr., F. W. **Textbook of polymer science**. 3^a ed. John Wiley & Sons, Inc., USA, 1984. 578 p.

[153] ÖZTÜRK, Ö. F., *et al.* Effect of chromium aging on the structural and thermal properties of chromium polyacrylate. **Journal of applied polymer science**, v. 98, p. 490-493, 2005.

[154] CAO, J.; MAO, Q.; QIAN, Y. Synthesis of Mn_2O_3 homogeneous core/hollow-shell structures with excellent adsorption performance. **Journal of solid state chemistry**, v. 191, p. 10-14, 2012.

[155] LIU, J., FAN, L., QU, X. Low temperature hydrothermal synthesis of nano-sized manganese oxide for supercapacitors. **Electrochimica acta**, v. 66, p. 302-305, 2012.

[156] HASSAN, M. S., *et al.* Controlled synthesis of Mn_2O_3 nanowires by hydrothermal method and their bactericidal and cytotoxic impact : a promising future material. **Applied microbial and cell physiology**, v. 95 , p. 213-222 2012.

[157] HOSNY, N. M.; DAHSHAN, A. Facile synthesis and optical band gap calculation of Mn_3O_4 nanoparticles. **Materials chemistry and physics**, v. 137, p. 637-643, 2012.

[158] NASSAR, M. Y. Size-controlled synthesis of $CoCO_3$ and Co_3O_4 nanoparticles by free-surfactant hydrothermal method. **Materials letters**, v. 94, p. 112-115, 2013.

[159] YANG, Z., *et al.* Controlled synthesis of CuO nanostructures by a simple solution route. **Journal of solid state chemistry**, v. 180, p. 1390-1396, 2007.

[160] UMADEVI, M., CHRISTY, A. J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO nanoflowers. **Spectrochimica acta. Part A, molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 109, p. 133-137, 2013.

[161] WANG, H.; FAN, C. Copper oxide nanostructures: controlled synthesis and their catalytic performance. **Solid state sciences**, v. 16, p. 130-133, 2013.

[162] STĂNOIU, A., *et al.* NO_2 sensing properties of Cr_2O_3 highlighted by work function investigations. **Thin solid films**, v. 522, p. 395-400. 2012.

[163] SANGEETHA, S. *et al.* Functional pigments from chromium(III) oxide nanoparticles. **Dyes and pigments**, v. 94, p. 548-552, 2012.

[164] MAKHLOUF, A.S., *et al.* Structural, morphological and electrical properties of Cr_2O_3 nanoparticles. **Materials science and engineering B**, v. 178, p. 337-43, 2013.

[165] CELLARD, A *et al.* Wear resistance of chromium oxide nanostructured coatings. **Ceramics international**, v. 35, p. 913-916, 2009.

[166] LIMA, M. D., *et al.* Nanocrystalline Cr₂O₃ and amorphous CrO₃ produced by solution combustion synthesis. **Journal of the european ceramic society**, v. 26, p. 1213-1220, 2006.

[167] PEI, Z., XU, H., ZHANG, Y. Preparation of Cr₂O₃ nanoparticles via C₂H₅OH hydrothermal reduction. **Journal of alloys and compounds**, v. 468, p. L5-L8, 2009.

[168] EL-SHEIKH, S. M., MOHAMED, R. M., FOUAD, O. A. Synthesis and structure screening of nanostructured chromium oxide powders. **Journal of alloys and compounds**, v. 482, p. 302-307, 2009.

[169] PAN, C., *et al.* Synthesis of bismuth oxide nanoparticles by the polyacrylamide gel route. **Ceramics international**, v. 34, p. 439-441, 2008.

[170] DUAN, F., *et al.* Synthesis and photocatalytic behaviour of 3D flowerlike bismuth oxide formate architectures. **Materials letters**, v. 64, p. 1566-1569, 2010.

[171] IYYAPUSHPAM, S., NISHANTHI, S. T., PADIYAN, D. P. Synthesis of room temperature bismuth oxide and its photocatalytic activity. **Materials letters**, v. 86, p. 25-27, 2012.

[172] GUNNEWIEK, R. F. K.; KIMINAMI, R. H. G. A. Fast synthesis of nanostructured multiferroic BiFeO₃ based on polymeric precursor. **21st International Symposium on Applications of Ferroelectrics - 11th European Conference on Applications of Polar Dielectrics - 4th Conference on Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials**, Reference book. Aveiro. 2012.

[173] CHU, M. Y., RAHAMAN, M. N., JONGHE, L. C. Effect of heating rate on sintering and coarsening. **Journal of the american ceramic society**, v. 74, n° 6, p. 1217-1225, 1991.

[174] RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2^a ed. New York: Taylor & Francis, 2003. 875 p.

[175] KANG, S. –J. L. **Sintering: densification, grain growth, an microstructure**. Oxford, USA: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 265 p.

[176] GROZA, J. R. Nanosintering. **Nanostructured materials**, v. 12, p. 987-992, 1999.

[177] ROY T. K., *et al.* Sintering studies of nano-crystalline zinc oxide. **Ceramics international**, v. 34, p. 81-87, 2008.

[178] QIN X. J., *et al.* Sintering characteristics of nanocrystalline ZnO. **Journal of materials science**, v. 40, p. 4943-4946, 2005.

[179] MARTIN, L. P., *et al.* Effects of anomalous permittivity on the microwave heating of zinc oxide. **Journal of applied physics**, v. 83, n° 1, p. 432-437, 1998.

[180] RYBAKOV, K. I., OLEVSKY, E. A., SEMENOV, V. E. The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering. **Scripta materialia**, v. 66, p. 1049–1052, 2012.

[181] KIM, J. C., GOO, E. Inversion Twin Boundaries in Zinc Oxide. **Journal of the american ceramic society**, v. 73, n° 4, p. 877-884, 1990.

[182] BARF, J., WALTHER, T., MADER, W. Twin boundaries in zinc oxide with additions of gallium oxide. **Interface science**, v. 12, 213-226, 2003.

[183] PEITEADO, M., *et al.* Microstructural development of tin-doped ZnO bulk ceramics. **Materials chemistry and physics**, v. 101, p. 1-6, 2007.

[184] KIM, J., TOSHIO, K., YAMAGUCHI, T. Sintering of zinc oxide doped with antimony oxide and bismuth oxide. **Journal of the american ceramic society**, v. 72, n° 8, p. 1390-1395, 1989.

[185] BUI, A.; NGUYÊN, H. T.; LOUBIÉRE, A. High-field ZnO-based varistors. **Journal of physics D: applied physics**, v. 28, p. 774-782, 1995.

[186] BAI, S.; TSENG, T. Influence of sintering temperature on electrical properties of ZnO varistors. **Journal of applied physics**, v. 74, n° 1, p. 695-703, 1993.

[187] MÜLLER, G; HELBIG, R. Über den einbau von kupfer in ZnO-einkristallen. **Journal of physics and chemistry of solids**, v. 32, p. 1971-1977, 1971.

[188] HYNES A. P., DOREMUS R. H., SIEGEL R. W. Sintering and characterization of nanophase zinc oxide. **Journal of the american ceramic society**, v. 85, n° 8, p. 1979-1987, 2002.

[189] RYBAKOV, K. I.; SEMENOV, V. E. Possibility of plastic deformation of an ionic crystal due to the nonthermal influence of a high-frequency electric field. **Physical review B**, v. 49, n° 1, p. 64-68, 1994.

[190] RYBAKOV, K. I.; SEMENOV, V. E. Mass transport in ionic induced by ponderomotive action of high-frequency electric field. **Physical review B**, v. 52, n° 5, p. 3030-3033, 1995.

[191] RYBAKOV, K. I. *et al.* Dynamics of microwave-induced currents in ionic crystals. **Physical review B**, v. 55, n° 6, p. 3559-3567, 1997.

[192] RYBAKOV, K. I. *et al.* Preferred orientation of pores in ceramics under heating by a linearly polarized microwave field. **Journal of applied physics**, v. 101, p. 084915 1-5, 2007.

[193] BIRNBOIM, A.; CALAME, J. P.; CARMEL, Y. Microfocusing and polarization effects in spherical neck ceramic microstructures during microwave processing. **Journal of applied physics**, v. 85, n° 1, p. 478-482, 1999.

[194] WHITTAKER, A. G. Diffusion in microwave-heated ceramics. **Chemistry of materials**, v. 17, p. 3426-3432, 2005.

[195] FREEMAN, S. A.; BOOSKE, J. H.; COOPER, R. F. Modeling and numerical simulations of microwave-induced ionic transport. **Journal of applied physics**, v. 83, n° 11, p. 5761-5772, 1998.

[196] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. (LAKSHMANAN, A. ed.). Microwave fast sintering of ceramic materials. **Sintering of ceramics** - New emerging techniques. InTech — Open Access Company, 2012. 610 p.

[197] RAJ, R.; COLOGNA, M.; FRANCIS, J. S. C. Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics. **Journal of the american ceramic society**, v. 94, n° 7, p. 1941-1965, 2011.

[198] JANOTTI, A.; VAN de WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on progress in physics**, v. 72, p. 126501 1-29, 2009.

[199] MAHAN, G. D. Intrinsic defects in ZnO varistors. **Journal of applied physics**, v. 54, n° 7, p. 3825-3832, 1983.

[200] TRELEWICZ, J. R.; SCHUH, C. A. Grain boundary segregation and thermodynamically stable binary nanocrystalline alloys. **Physical review B**, v. 79, p. 094112 1-13, 2009.

APÊNDICE A

Essa seção tem como objetivo dirimir as dúvidas e erros de interpretação dos gráficos contidos na seção 4.2.3, que trata da sinterização em duas etapas por micro-ondas.

A sinterização em duas etapas, como extensamente discutido, tem como objetivo a retenção de microestruturas mais finas, impossibilitando o crescimento excessivo de grão pela supressão da terceira etapa de sinterização, em que o seu crescimento é mais favorável que a densificação em si, permanecendo na segunda etapa por longos períodos de tempo, normalmente superiores a duas horas.

Como já explanado, a presente tese teve, como um dos objetivos, o desenvolvimento da sinterização em duas etapas assistida por micro-ondas. A junção das duas técnicas permitiu o usufruto da vantagem inerente à sinterização em duas etapas com a rapidez do processamento por micro-ondas, em que altas taxas de aquecimento de 100 °C/min e a difusão acelerada são conseguidas, quando se submetem os materiais a campos eletromagnéticos, especialmente os semicondutores.

Na etapa de sinterização em duas etapas, ao menos três pastilhas de 5 mm de diâmetro para caracterização microestrutural e de 12 mm de diâmetro para caracterização elétrica foram processadas em 36 condições: para cada uma das quatro temperaturas T_1 (1000, 1050, 1100 e 1150 °C para as composições varistoras e 1000, 1050, 1100 e 1200 °C para o ZnO puro). O conjunto de pastilhas foi processado nas temperaturas T_2 de 850, 900 e 950 °C e, para cada temperatura T_2 , as pastilhas foram deixadas nos patamares t_2 de 10, 30 e 60 minutos, perfazendo o total de 36 condições de processamento.

Dessa forma, devido à quantidade de condições de processamento para cada composição, o tipo de gráfico representativo apropriado para relacionar algumas das propriedades (densidade relativa, tamanho médio de grão, coeficiente de não linearidade, campo elétrico de ruptura e corrente de fuga, sendo as últimas três exclusivas às composições varistoras), em cada uma das condições, foi o de barras verticais.

A figura A.1 é um gráfico de densidade relativa para cada uma das condições de queima, com as notações A, B, C e D dos pontos de interesse para a explanação a seguir.

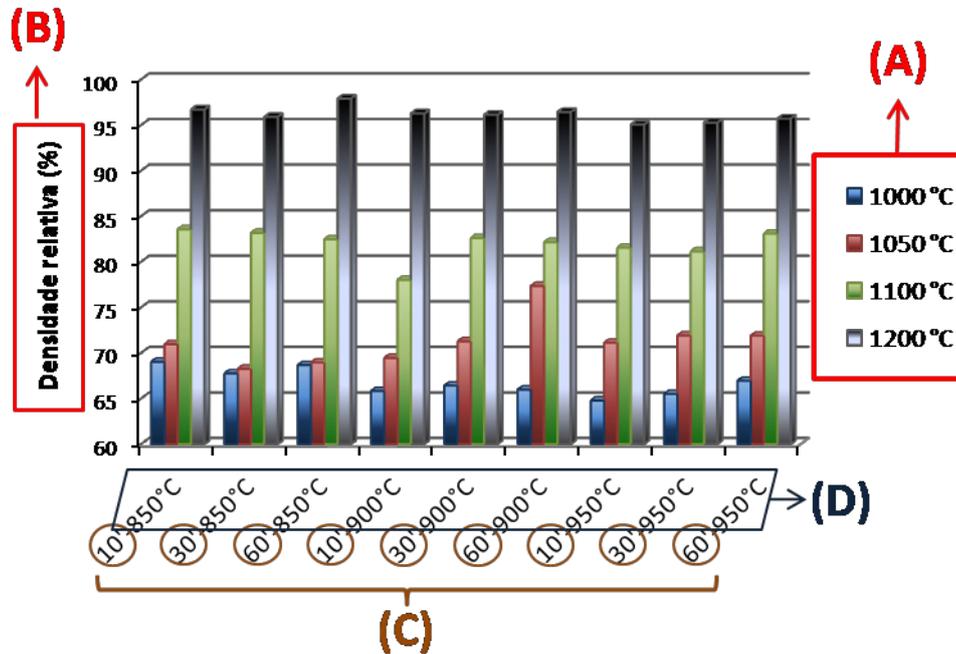


Figura A.1 - Figura explicativa do gráfico de densidade relativa para cada uma das 36 condições de processamento.

Nesse gráfico, cada um dos conjuntos das condições de T_1 está agrupado em uma cor, ou seja, cada um dos gráficos exibe barras em quatro cores diferentes de T_1 (1000, 1050, 1100 e 1150 ou 1200 °C), cada cor identificada na legenda do canto direito, conforme indicação (A).

A notação (B) indica a propriedade representada no gráfico, nesse caso a porcentagem da densidade relativa à teórica.

No eixo horizontal, a notação (C) denota o tempo de patamar t_2 , em minutos (10', 30' e 60'). A notação D é a temperatura de patamar T_2 de 850, 900 e 950 °C.

Observa-se que existe um agrupamento em três subconjuntos com relação à T_2 de 850, 900 e 950 °C.

Como exemplo, será analisado o gráfico da figura A.1.

No gráfico em questão, as pastilhas sinterizadas na condição T_1 de 1200 °C (barras pretas) são as que apresentaram melhores resultados com relação à densidade relativa à teórica, atingindo níveis superiores a 95%. A condição em que foi possível obter a melhor densidade relativa foi em T_2 a 850 °C por um t_2 de 60 minutos (terceiro subconjunto do eixo horizontal), havendo, no entanto, pouca variação para o conjunto T_1 de 1200 °C. Já o conjunto T_1 de 1050 °C (barras de cor vermelha) apresentaram maior variação com relação à densidade relativa, sendo o subconjunto 60'-900 °C — ou seja, T_2 de 900 °C a um patamar t_2 de 60 minutos — o que apresentou a melhor densidade para esse conjunto T_1 de 1050 °C.