

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ÓXIDOS DE Mn, Co E Cr NAS
PROPRIEDADES VARISTORAS DO SISTEMA $\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$**

WISS KRAW BACELAR JÚNIOR

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA (área de concentração
de QUÍMICA-INORGÂNICA).

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos
2000

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

B117ei

Bacelar Júnior, Wiss Kraw.

Estudo da influência dos óxidos de Mn, Co e Cr nas propriedades varistoras do sistema $\text{SnO}_2\text{.Nb}_2\text{O}_5$ / Wiss Kraw Bacelar Júnior. -- São Carlos : UFSCar, 2004.
97 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2000.

1. Material cerâmico. 2. Cerâmica eletrônica. 3. Varistores. 4. Estanho. 5. Manganês. I. Título.

CDD: 620.14(20^a)

Aos meus pais, por tudo que vivemos

Meus avós; vó Maria por sua força

Meus irmãos e minha família.

__ Na verdade, nada é mais fantástico do que a própria realidade __
(Kurt Lange, egiptólogo)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Elson Longo por seu otimismo.

Aos Professores Edson Leite, Luis Otávio Bulhões, Ernesto Pereira, Wânia Moreira e Alzir por sua disposição e colaboração.

Aos colegas do LIEC, companheiros de todas as horas;

Aos colegas da Inorgânica, com quem aprendi muito.

A Elaine e Maria Inês por sua amizade.

A UFSCar.

A FAPESP pelo apoio financeiro.

LISTA DE ABREVIATURAS

U	Tensão aplicada
R	Resistência
I	Corrente elétrica
E	Campo elétrico
J	Densidade de corrente
E_r	Campo de ruptura
α	Coefficiente-não linear
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
DRX	Difração de RaiosX
<p>NOTAÇÃO DE KRÖGER-VINK</p> <p>Esta notação é utilizada para a descrição de sistemas cerâmicos, podendo ser utilizada para descrever os defeitos tanto em materiais iônicos quanto em covalentes. Sua composição básica pode ser dividida em três partes:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Corpo Principal: Símbolo do íon ou V, indicando vacância de um elemento, podendo ser positiva, neutra ou negativa. 2) Termo Subscrito: Assinala a posição ocupada pelo “corpo principal” . 3) Termo Sobrescrito: representa a carga efetiva do “corpo principal”, com relação ao cristal. A representação das cargas negativas é feita por linhas [$\bar{}$], as cargas neutras pela letra [x] e as cargas positivas por pontos [\bullet]. 	

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Composições estudadas.....	30
TABELA 2.2 - Concentração dos sistemas SCMNCx.....	31
TABELA 3.1 - Retrações lineares finais.....	38
TABELA 3.2 - Densidades á verde e sinterizadas.....	46
TABELA 3.3 - Tamanho médio de grão para as amostras do sistema.....	53
TABELA 3.4 - Tempo de sinterização: 1h30min.....	63
TABELA 3.5 - Tempo de sinterização: 2h.....	63
TABELA 3.6 – Campo de ruptura (E_r) e coeficiente-não linear (α) para os sistemas varistores SCMNCx, sinterizados numa isoterma de 1300°C.....	69
TABELA 3.7 - Campo de ruptura (E_r) e Campo por barreira (E_b) para os sistemas pesquisados.....	77
TABELA 3.8 - Eficiência relativa dos dopantes crômio e manganês na resposta varistora após tratamento térmico à 900°C.....	79

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Ilustração de um sistema varistor conectado em paralelo num circuito elétrico.....	4
FIGURA 1.2 – Princípio de construção de um varistor de óxido de zinco.....	5
FIGURA 1.3 – Ilustração do campo elétrico versus densidade de corrente	6
FIGURA 1.4 – Região intergrão em um varistor de ZnO.....	9
FIGURA 1.5 – Estados eletrônicos trapezados na região de grão e contorno de grão de um sistema varistor.....	10
FIGURA 1.6 – Modelo de defeitos atômicos, proposto por “Gupta”.....	11
FIGURA 1.7 – Formação da barreira de potencial no contorno de grão proposto por “Pike”.....	13
FIGURA 1.8 – Representação esquemática da barreira de potencial proposto por “Leite”.....	14
FIGURA 1.9 – Modelo de defeitos atômicos, em varistores de SnO ₂ , proposto por “Bueno”.....	15
FIGURA 1.10 – Representação da cela unitária da estrutura cristalina do SnO ₂	18
FIGURA 1.11 – Micrografia eletrônica de alta resolução de duas amostras de SnO ₂	22
FIGURA 2.1 – Fluxograma para obtenção de sistemas varistores numa matriz de SnO ₂	30
FIGURA 3.1 – Curvas de retração e velocidade de retração para o sistema SCMNC3.....	31
FIGURA 3.2 – Curvas de retração e velocidade de retração para o sistema SCMNC4.....	39
FIGURA 3.3 – Curvas de retração e velocidade de retração para o sistema SCMNC8.....	40
FIGURA 3.4 – Curvas de retração e velocidade de retração para o sistema SCMNC9.....	40
FIGURA 3.5 – Difratomogramas de raios-X para o sistema SCMNC1-5.....	42
FIGURA 3.6 – Difratomogramas de raios-X para o sistema SCMNC8-10.....	42
FIGURA 3.7 – Micrografia do sistema SCMNC1.....	47

FIGURA 3.8 – Micrografia do sistema SCMNC2.....	48
FIGURA 3.9 – Micrografia do sistema SCMNC3.....	48
FIGURA 3.10 – Micrografia do sistema SCMNC4.....	49
FIGURA 3.11 – Micrografia do sistema SCMNC5.....	49
FIGURA 3.12 – Micrografia do sistema SCMNC8.....	50
FIGURA 3.13 – Micrografia do sistema SCMNC9.....	50
FIGURA 3.14 – Micrografia do sistema SCMNC10.....	51
FIGURA 3.15 – Cálculo do tamanho médio de grão.....	52
FIGURA 3.16 – Espectroscopia dispersiva de raios-X para o sistema SCMNC1.....	55
FIGURA 3.17 – Espectroscopia dispersiva de raios-X para o sistema SCMNC4.....	56
FIGURA 3.18 – Espectroscopia dispersiva de raios-X para o sistema SCMNC5.....	57
FIGURA 3.19 – Espectroscopia dispersiva de raios-X para o sistema SCMNC8.....	58
FIGURA 3.20 – Histograma da fração mássica do sistema SCMNC1.....	60
FIGURA 3.21 – Histograma da % mássica relativa do sistema SCMNC1.....	60
FIGURA 3.22 – Histograma da fração mássica do sistema SCMNC4.....	61
FIGURA 3.23 – Histograma da % mássica relativa do sistema SCMNC4.....	61
FIGURA 3.24 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC4 à temperatura de sinterização 1300°C e taxas de resfriamento 10 e 2°C.min ⁻¹	64
FIGURA 3.25 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC5 à temperatura de sinterização 1300°C e taxas de resfriamento 10 e 2°C.min ⁻¹	65
FIGURA 3.26 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC3, tratado a 900 °C em atmosfera estática, O ₂ e N ₂	71
FIGURA 3.27 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC4, tratado a 900 °C em atmosfera estática, O ₂ e N ₂	71
FIGURA 3.28 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC5, tratado a 900 °C em atmosfera estática, O ₂ e N ₂	72
FIGURA 3.29 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC8, tratado a 900 °C em atmosfera estática, O ₂ e N ₂	72

FIGURA 3.30 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC9, tratado a 900 °C em atmosfera estática, O ₂ e N ₂	73
FIGURA 3.31 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC10, tratado a 900 °C em atmosfera estática, O ₂ e N ₂	73
FIGURA 3.32 - Reversibilidade dos coeficientes não lineares (α) no sistema SCMNC4 após tratamentos térmicos à 900 ⁰ C em atmosferas oxidantes e redutoras.....	74
FIGURA 3.33 – Estágios de adsorção de oxigênio, na região de contorno de grão.....	80

RESUMO

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS ÓXIDOS DE Mn, Co E Cr NAS PROPRIEDADES VARISTORAS DO SISTEMA $\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Tendo como objetivo a obtenção de sistemas varistores com matriz de dióxido de estanho apresentando elevado grau de não linearidade, foram estudadas novas composições varistoras no sistema já conhecido $\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{CoO}$, mediante a adição dos dopantes Cr_2O_3 , MnO_2 e variação de CoO . Parâmetros de processamento tais como: temperatura de sinterização, taxa de resfriamento, atmosfera e composição foram analisados, verificando assim o papel específico dos dopantes sobre as propriedades microestruturais e elétricas de um sistema varistor de SnO_2 , bem como a otimização destes dopantes. Os sistemas foram sinterizados em diferentes temperaturas e taxas de resfriamento com o propósito de se obter melhor densificação e propriedades elétricas. Os difratogramas de raios-X indicaram a presença de uma única fase, porém as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram a presença de fases segregadas na região de contorno de grão, além de revelar superfícies muito porosas principalmente nos sistemas com elevada concentração de manganês. A espectroscopia de raios-X foi utilizada para analisar a composição destas fases segregadas, indicando a presença de "Mn, Co, Cr e O" nesta região. Medidas de tensão-corrente foram realizadas, sendo que o sistema que apresentou melhor resposta varistora tem em sua composição 1% em mol de cobalto. Porém os sistemas com maiores concentrações de manganês apresentaram menores coeficientes de não-linearidade, além do que, a adição de óxido de cromo elevou em muito a tensão de ruptura. Análises de medidas elétricas das amostras após tratamento térmico em atmosferas oxidante e redutora, sugerem que o oxigênio adsorvido na interface do contorno de grão é a principal fonte de portadores de carga responsáveis pelo comportamento não linear dos varistores á base de SnO_2 .

ABSTRACT

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE OXIDES OF Mn, Co AND Cr IN VARISTORS PROPERTIES $\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ SYSTEM.

Aiming at obtaining SnO_2 based varistor systems with a high degree of non linearity, new varistor compositions were studied, by means of doping the known $\text{SnO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{CoO}$ system with Cr_2O_3 and MnO_2 , as well as changing the CoO content. Processing parameters, such as sintering temperature, cooling rate, heat treatment atmosphere and composition, were analyzed, assessing therefore the specific role of dopants in the microstructural and electrical properties of a SnO_2 varistor system and also optimizing the doping levels. The systems were sintered at different temperatures and cooling rates, aiming at obtaining better densification and electrical properties. X-ray diffractograms indicate the presence of a single phase. However the micrographs obtained by SEM showed the presence of phases segregated at the grain boundary region, and also revealed very porous surfaces, mainly in the systems presenting high manganese concentration. X-ray spectroscopy was used to analyze the composition of these segregations, indicating the presence of "Mn, Co, Cr and O" in this region. I-V measurements were carried out and the best varistor response was from the system containing 1 mol% cobalt. The systems with higher manganese concentration presented smaller coefficients of non-linearity and also the addition of chromium oxide highly increased the tension of rupture. Analyses of the electrical measurements of the samples, carried out after heat treatment at oxidizing and reducing atmospheres suggest that the oxygen adsorbed at the grain boundary interface is the main source of charge carries, responsible by the non-linear behavior of the SnO_2 based varistors.

SUMÁRIO

1 – Introdução.....	2
1.1 – Compostos Cerâmicos.....	2
1.2 - Cerâmicas Varistoras.....	3
1.3 - Varistores de Estanho.....	17
2 – Procedimento Experimental.....	28
2.1 – Obtenção dos Pós e Sinterização.....	28
2.2 – Dilatometria.....	32
2.3 – Difração de Raios-X.....	32
2.4 – Densificação.....	32
2.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
2.6 – Propriedades Tensão-Corrente.....	33
2.7 – Tratamento Térmico em Atmosferas Diferentes.....	33
3 – Resultados e Discussão.....	36
3.1 – Dilatometria.....	36
3.2 – Difração de Raios-X.....	41
3.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	43
3.4 – Medidas Elétricas.....	62
4 – Conclusões.....	84
5 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	88
6 – Referências Bibliográficas.....	91

CAPÍTULO 1

1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico contemporâneo atingiu seu ápice a partir da 2ª guerra mundial, prosseguindo em sua evolução até os dias de hoje. O conhecimento humano se expandiu de uma maneira quase exponencial em todas as áreas onde a imaginação alcança. Seja na química, física, biologia, informática e nas ciências ditas humanas, as pesquisas desenvolvidas tem exigido novas técnicas e equipamentos cada vez mais sofisticados.

Por serem muito sensíveis, estes equipamentos necessitam de dispositivos de proteção contra fatores externos; como a variação térmica, atmosfera oxidante e principalmente sobretenção de energia. Atualmente, existem vários tipos de protetores de surto transiente, tais como; diodos, diodos zenner, varistores e outros.

Por apresentarem alto potencial tecnológico, em anos recentes, as pesquisas no campo dos varistores apresentaram um grande impulso¹⁻³. Este trabalho busca contribuir ainda mais na compreensão e inovação dessas importantes e interessantes cerâmicas semicondutoras eletro-eletrônicas.

1.1 - COMPOSTOS CERÂMICOS

A palavra cerâmica vem do grego "keramos", que era o nome do barro utilizado para fazer utensílios. Atualmente ela é usada para designar uma variedade de compostos inorgânicos metálicos e não-metálicos, quase sempre com elevada resistência mecânica, baixa ductibilidade e com alto ponto de fusão. Estes compostos podem ser amorfos ou cristalinos (monocristalino e policristalino).

Um material amorfo geralmente se forma após o resfriamento rápido de uma solução fundida, visto que os átomos não terão tempo para encontrar as posições de menor energia, não ocorrendo a formação de uma rede cristalina^{3,4}. Portanto, não haverá ordem de longo alcance e o material será amorfo. Um monocristal é um material que apresenta ordem cristalina ao longo de toda sua extensão, tendo dimensões típicas de alguns milímetros ou centímetros. Quando a

cristalização é feita a partir de uma semente, forma-se um monocristal, porém, se não houver uma semente única, a cristalização ocorrerá simultaneamente a partir de muitos pontos no material. Neste caso formam-se grãos cristalinos orientados aleatoriamente, se constituindo num policristal.

Com a matéria prima de alta qualidade e o processamento ocorrendo sob condições controladas, obtêm-se as chamadas cerâmicas avançadas (filmes finos, varistores, semi-condutores, super-condutores, etc; que encontram muitas aplicações em eletrônica e em outros ramos da tecnologia.

1.2 - CERÂMICAS VARISTORAS

Conhecidos como resistores não ôhmicos ou ainda resistores variáveis, os varistores são cerâmicas eletrônicas policristalinas que apresentam elevada densificação e propriedades não-ôhmicas. Estes elementos compõem os sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica ou de instalações elétricas especiais. Atuam na proteção contra defeitos causados por sobretensões elétricas em supressores de onda, proteção contra pulsos eletromagnéticos durante explosões nucleares devido á sua resistência a radiação, equipamentos de informática, eletrônicos, automobilísticos, telecomunicações e com maior aplicação nas linhas de transmissão e de distribuição de energia elétrica⁵⁻⁸. Nos pára-raios por exemplo, ao ocorrer uma sobrecarga os varistores amortecem o excesso de energia que poderia colocar em perigo a integridade e funcionamento de uma instalação elétrica ao atingir o isolamento das máquinas e aparelhos em geral. Estes dispositivos restringem sobrevoltagens transitórias, mantendo constante o valor do potencial elétrico ao ocorrer uma súbita elevação na intensidade do campo elétrico aplicado (sobretensão). Estes dispositivos tem aplicação em campos de corrente alternada ou em corrente contínua, atuando em circuitos de baixa voltagem (alguns volts) ou em circuitos de alta voltagem (dezenas de quilovolts), podendo também conduzir corrente elétrica em centenas de quilo-Amperes. Um varistor cerâmico de qualidade, pode absorver energia na escala de mega-joules, apresenta baixos valores relativos a tensão residual, baixos valores de corrente de fuga e uma rápida

resposta frente a transientes de tensão⁹⁻¹¹, num intervalo de nanosegundos. Devendo ser também resistente á degradação. Os varistores são também conhecidos como resistores não lineares ou limitadores de voltagem. Funcionalmente , são equivalentes ao diodos zener "back-to-back ".

O uso de sistemas varistores como protetores de surto é bem simples. O varistor é diretamente conectado na linha de força em paralelo com o equipamento a ser protegido conforme representado pela Figura 1.1, caso ocorra uma elevação da corrente elétrica a condutividade do varistor aumenta rapidamente permitindo o fluxo de corrente elétrica em direção ao aterramento. No campo de ruptura o varistor muda de um comportamento muito resistivo, para uma elevada condutividade, portanto, o varistor mais indicado será aquele que possuir um campo de ruptura um pouco mais elevada que a tensão de uso do equipamento a ser protegido.

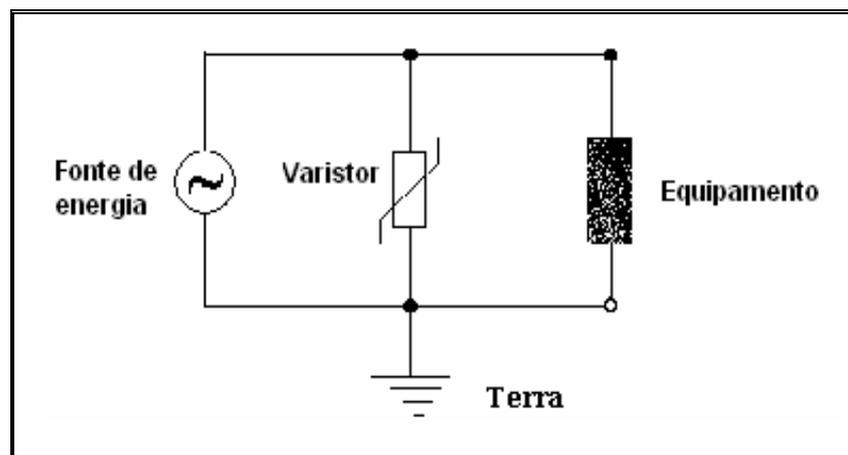


FIGURA1.1 - Ilustração de um sistema varistor conectado em paralelo num circuito elétrico para reduzir a sobretenção.

A Figura 1.2 ilustra a forma construtiva de um varistor de óxido metálico

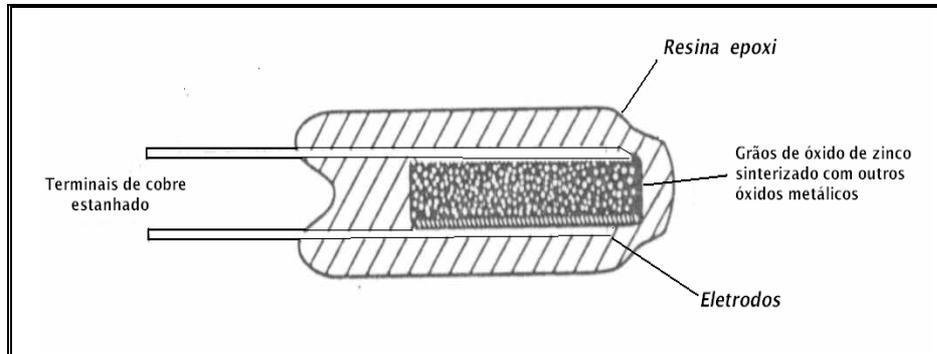


Figura 1.2 - Princípio de construção de um varistor de óxido de zinco.

A vantagem dos varistores cerâmicos sobre outros sistemas protetores de surto, tais como os diodos zenner, deriva da natureza policristalino do material cerâmico. A absorção de energia ocorre essencialmente no contorno de grão distribuindo-se pelo volume do material, enquanto que os diodos zenner são sistemas de simples junção¹¹. A figura 1.3 mostra uma curva de densidade de corrente por campo elétrico própria de um típico sistema varistor. Podendo ser distinguidos 4 regiões nesta curva⁽¹¹⁻¹⁴⁾.

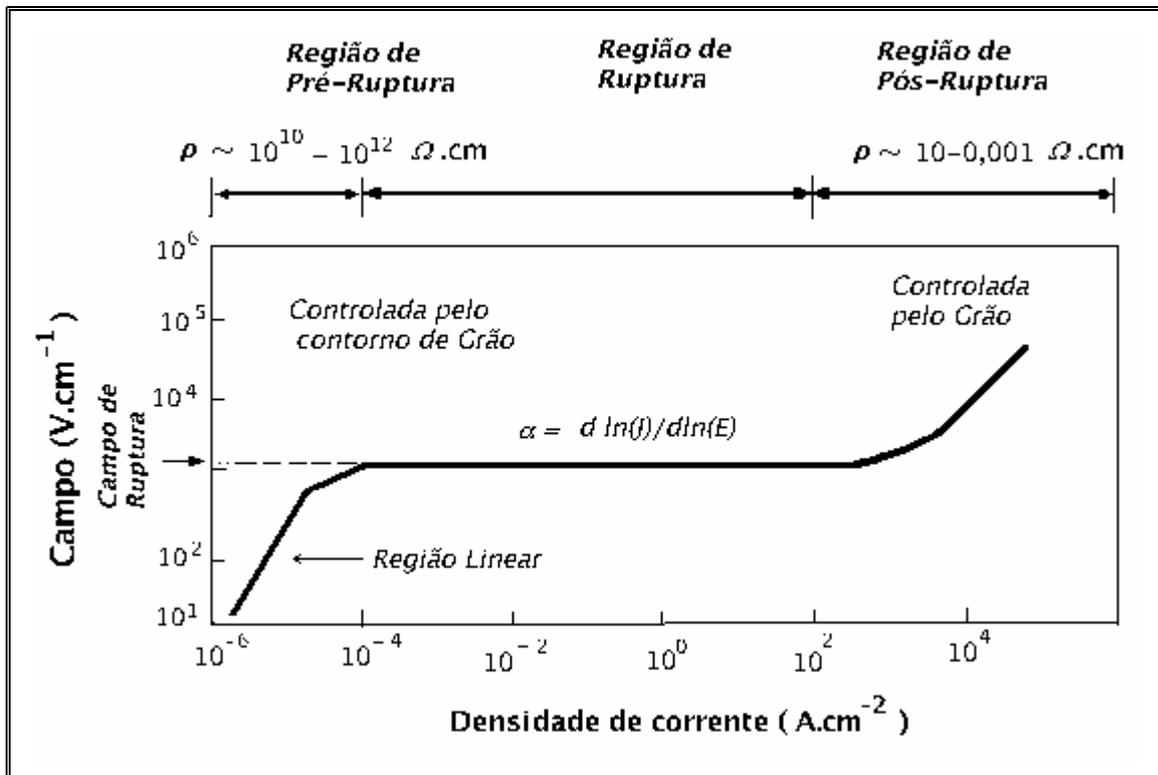


FIGURA 1.3 - Ilustração do campo elétrico versus densidade de corrente próprio de sistemas varistores.

I - A região linear ou ohmica é caracterizada por uma baixa densidade de corrente ($J < 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$), com a relação corrente-voltagem obedecendo a lei de ohm. Nesta região, a condução elétrica ocorre por emissão tipo termiônica, com a condutividade dependendo da temperatura⁹⁻¹¹.

II – A região de pré-ruptura é intermediária entre a região linear e a região de ruptura, sendo que sua condutividade elétrica também é dependente da temperatura. As regiões linear e de pré-ruptura são analisadas no estudo da degradação varistora¹⁵, devido a sua corrente de fuga, e para o cálculo da altura e largura da barreira de potencial.

III – A região de ruptura ou não-linear tem sua condutividade independente da temperatura. Esta região é o núcleo do comportamento varistor, pois o sistema passa de resistivo para uma capacidade de condução elétrica de

várias ordens de magnitude com pequena variação no potencial aplicado; sendo que este processo é conhecido por “tunelamento de elétrons”^{14,15}. O grau de não-linearidade do sistema varistor é relacionado com a corrente e a tensão elétrica aplicada nesta região, sendo que a não-linearidade será maior, quanto mais próximo de um angulo reto a curva estiver.

IV – A região de pós ruptura ocorre em correntes elevadas ($J > 10^3$ A.cm⁻²), Seu comportamento torna-se novamente linear e sua condutividade independente da temperatura. As propriedades desta região, são controladas pela impedância do grão⁽¹²⁾.

A equação 1.1 representa o comportamento da curva na região linear, enquanto que a equação 1.2 descreve a lei de potência que caracteriza o regime não-linear da região de ruptura.

$$U = RI \quad (1.1)$$

Sendo U a tensão aplicada, R a resistência do sistema e I a corrente aplicada.

$$J = C E^\alpha \quad (1.2)$$

Em que J é a densidade de corrente, C é uma constante⁽¹⁶⁻¹⁹⁾ relacionada com a microestrutura do sistema, E é o campo elétrico aplicado e α o coeficiente de não linearidade. Para $J = 1\text{mA.cm}^{-2}$, obtém-se a tensão de ruptura, sendo que mediante os pontos da curva a partir dessa referência é obtido o valor de α por intermédio de regressão linear, equação 1.3.

$$\alpha = \frac{\text{Log } J_2 - \text{Log } J_1}{\text{Log } E_2 - \text{Log } E_1} \quad (1.3)$$

O coeficiente de não linearidade é uma referência da qualidade do sistema varistor. Um varistor ideal teria $\alpha \rightarrow \infty$, ou seja, a corrente teria uma variação ∞ para pequena mudança na tensão aplicada. Entretanto, um varistor típico tem $25 \leq \alpha < 50$. Outro parâmetro importante^{13,16-20} é o campo elétrico de ruptura (E_r) que está relacionado com o número médio de barreiras formadas \bar{n} , para uma espessura fixa do material (D), e do valor da tensão por barreira (E_b), que no caso dos varistores de ZnO pode variar de 2-4 volts.cm⁻¹. As equações 1.4-1.6 mostram a relação dos parâmetros, sendo que \bar{d} é o tamanho médio de grão.

$$E_r = \bar{n} \cdot E_b \quad (1.4)$$

$$D = \bar{n} \cdot \bar{d} \quad (1.5)$$

$$E_r = \frac{D \cdot E_b}{\bar{d}} \quad (1.6)$$

O comportamento característico dos varistores conforme já representado pela Figura 1.3 é devido a formação de uma barreira de potencial conhecida por dupla barreira de Schottky na região intergrão do sistema cerâmico (Figura 1.4). Esta barreira deriva dos estados trapeados induzidos pela adição de dopantes no sistema varistor.

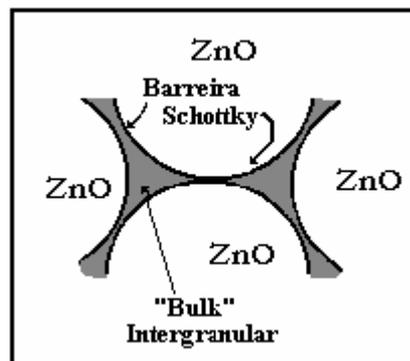


Figura 1.4 Região intergrão em um varistor de ZnO

No contorno de grão do sistema varistor, a estrutura cristalina periódica é descontinuada apresentando uma elevada concentração de defeitos. Esta súbita mudança no arranjo atômico, provoca distúrbios na estrutura do *bandgap* de energia. A alteração da estrutura e seus defeitos gerados, no caso elétrons e buracos alteram o nível de Fermi da região de contorno de grão com relação ao interior do *bulk*²⁰. A Figura 1.5 representa este comportamento, com características semelhantes a uma junção p-n.

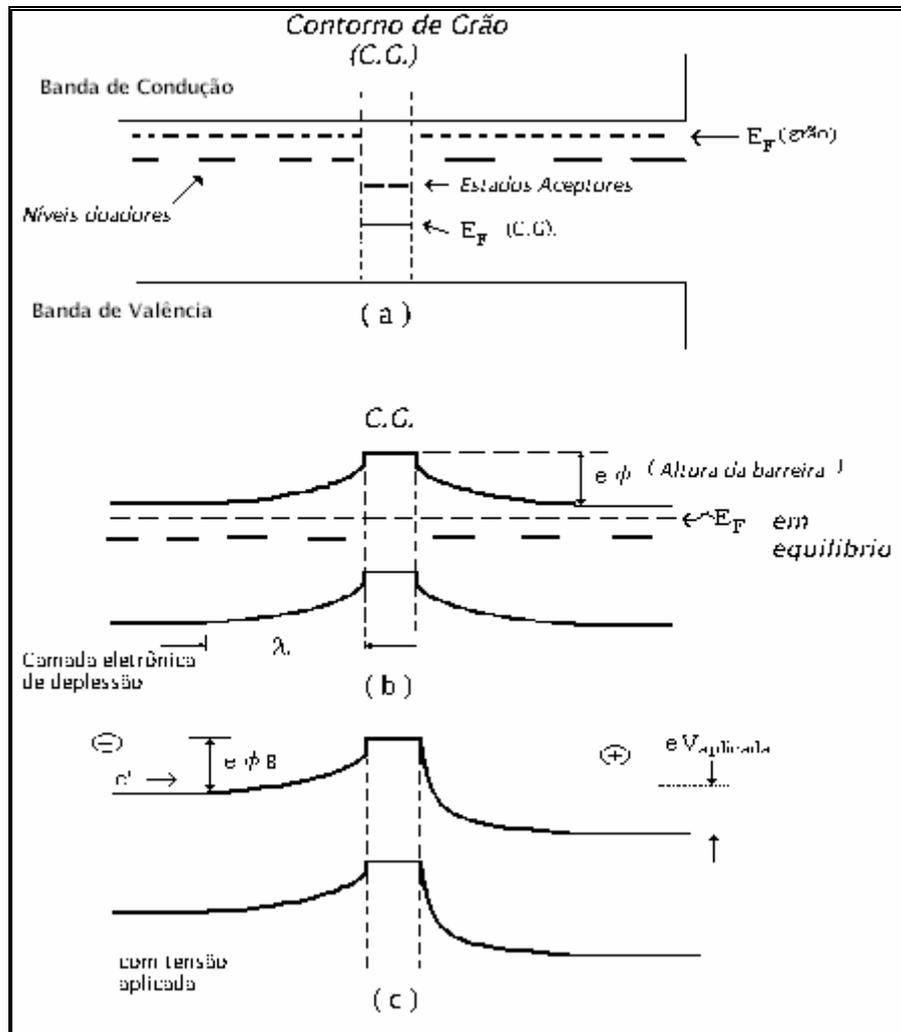


Figura 1.5 - Estados eletrônicos aprisionados na região de grão e contorno de grão de um sistema varistor.

- Estados doadores e aceptores.
- Após a junção, ocorre a formação da barreira de potencial no contorno de grão, com o nível de Fermi atingindo o equilíbrio.
- Aplicando um campo elétrico, a barreira é reduzida, permitindo o fluxo da corrente elétrica entre os grãos.

Um modelo da barreira de potencial que possa explicar a condução elétrica em sistemas varistores deve ser capaz de responder a algumas questões, tais como: A elevada característica não linear, a contribuição dos dopantes e o papel desempenhado pela fase intergranular. Com esse propósito, vários modelos já foram sugeridos.

Matsuoka²¹, sugeriu que o fluxo de corrente pelo contorno de grão é induzido pela carga espacial e afetado por um grande número de níveis aprisionados presentes na fase intergranular. Eda²², propôs que uma dupla barreira de Schottk existe na região de contorno de grão do varistor de ZnO, com uma espessura de até 50nm. Gupta^{23,24} sugeriu que a não linearidade varistora seria uma função da distribuição, em termos de energia e espaço dos estados superficiais em uma interface de dois grãos. Quando a voltagem excede a voltagem de ruptura do varistor, a carga reunida nos estados superficiais aumenta e a altura da barreira diminui, neste momento o sistema passa de resistor para condutor, com um súbito aumento na corrente elétrica. A Figura 1.6, representa a distribuição das cargas positivas no grão e negativas no contorno de grão, responsáveis pela barreira de potencial.

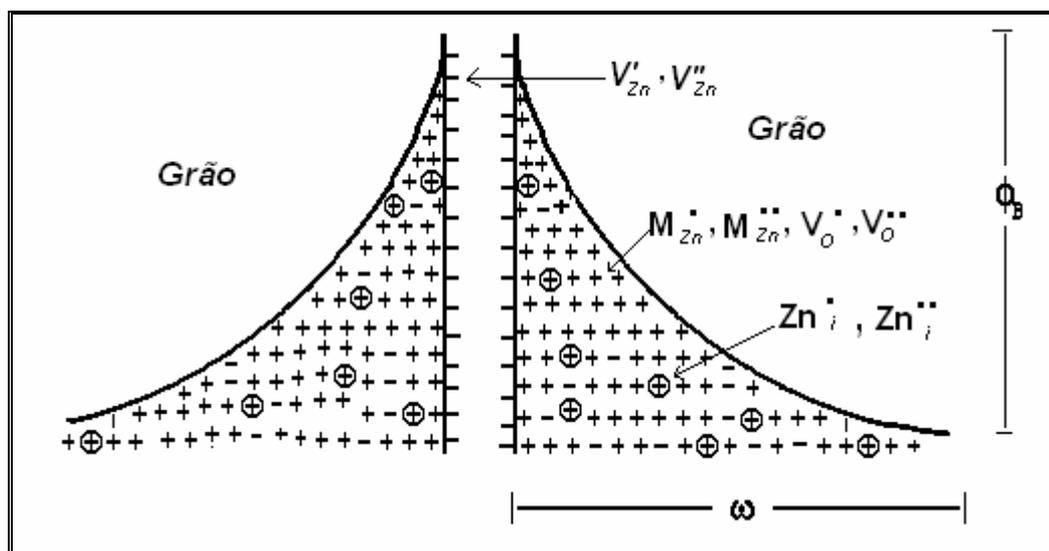


Figura 1.6 – Modelo de defeitos atômicos, mostrando a distribuição da cargas no grão e no contorno de grão formando a barreira de potencial proposto por GUPTA⁽²³⁾.

Pike^{25,26} sugeriu que a formação do contorno de grão seria pela união de 2 grãos semicondutores com uma camada interna ao contorno de grão. O material do contorno, é assumido como tendo a mesma composição do grão, porém contendo defeitos e dopantes de concentrações diferentes. Assim, o nível de Fermi é diferente dos dois grãos e também seus estados eletrônicos devido aos defeitos e dopantes do *bandgap* de energia. Com os grãos reunidos, os elétrons fluem para o contorno de grão onde eles são pegos pelos defeitos e dopantes aprisionados, com o nível de Fermi atingindo um equilíbrio em todo o material. Os elétrons aprisionados agem como uma superfície de cargas negativas no contorno de grão, levando á formação de uma camada oposta de sítios doadores em outro lugar do contorno, formando assim um campo eletrostático com a barreira de potencial no contorno de grão. A figura 1.7, ilustra este modelo.

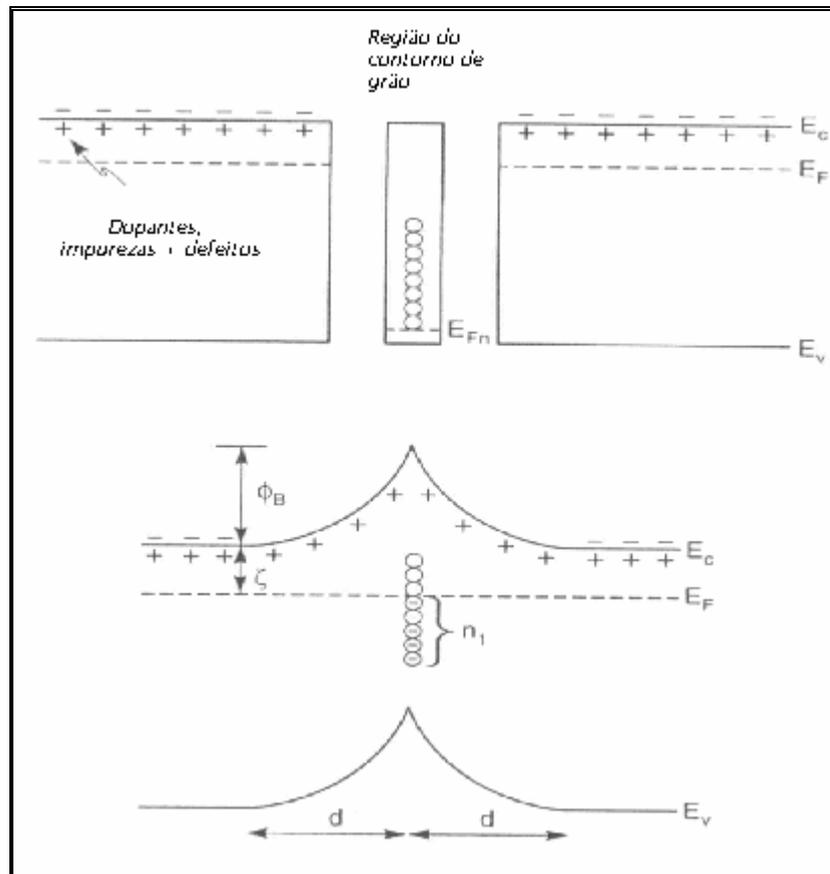


Figura 1.7 – Formação da barreira de potencial no contorno de grão, proposto por Pike⁽²⁵⁾.

Leite et al²⁷, propuseram um modelo para analisar a degradação de um sistema varistor. Com base no trabalho de Pianaro et al²⁸, Gupta e Carlson²⁹; ele considerou a presença de espécies de oxigênio adsorvidas no contorno de grão (O' , O'') que somadas com as vacâncias negativas (V_{Zn}''') elevam a densidade eletrônica no contorno de grão. A figura 1.8 representa este modelo.

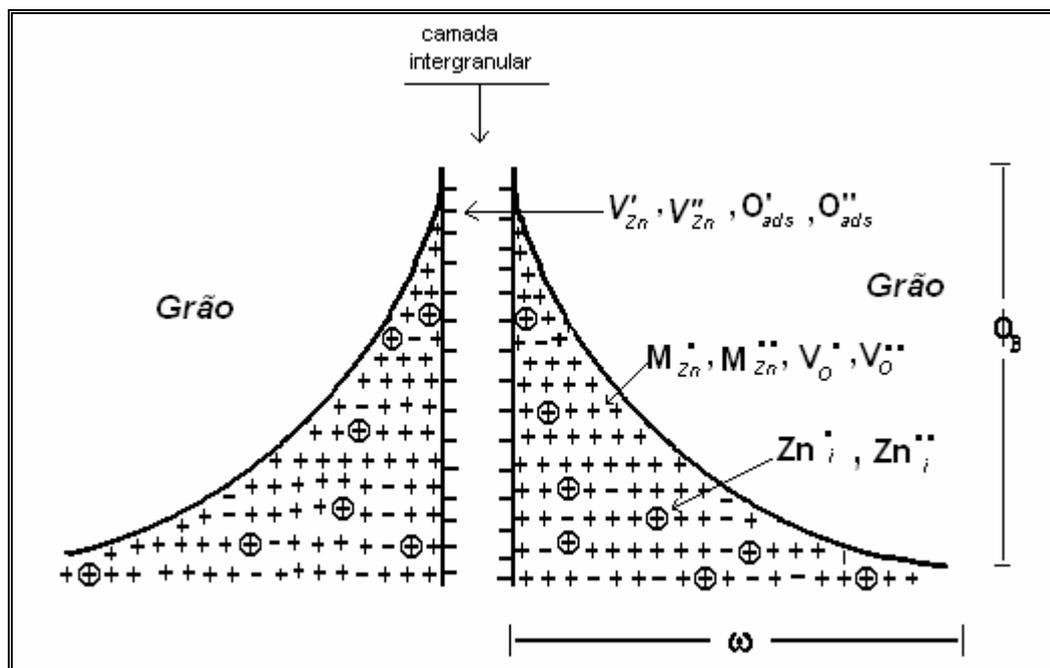


Figura 1.8 – Representação esquemática da barreira de potencial proposto por Leite et al⁽²⁷⁾.

Bueno et al³⁰, sugeriram um modelo para a barreira de potencial em sistemas varistores a base de SnO_2 , em analogia aos de Gupta e Leite^{8,27}; sendo que nesta representação, ele não considerou a formação de uma outra fase precipitada no contorno de grão. A Figura 9 ilustra este modelo. Pode-se observar que a barreira é constituída pela presença de defeitos negativos na região de contorno de grão, notadamente O' e O'' . Tais espécies de oxigênio foram adsorvidas por dopantes tais como Mn_{Sn}^{II} , Co_{Sn}^{II} , Cr_{Sn}^I ; que estando presentes na região de contorno de grão doam elétrons para as espécies de oxigênio. Ao mesmo tempo, as cargas negativas são estabilizadas pelos defeitos de carga positiva (Nb_{Sn}^+ , V_O^{++}).

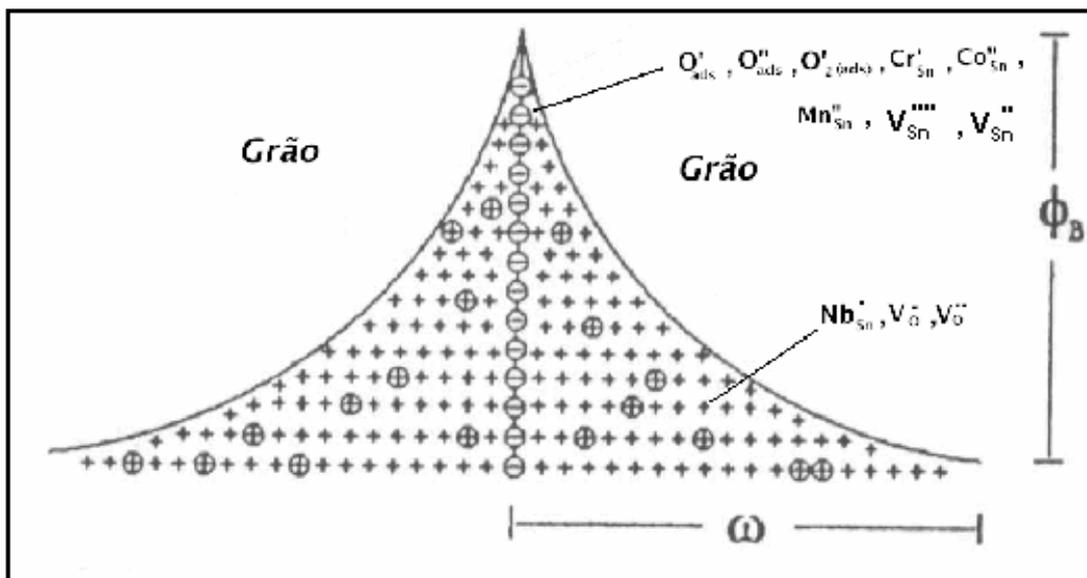


Figura 1.9 - Modelo de defeitos atômicos descrevendo a barreira de potencial no contorno de grão em varistores de SnO_2 proposto por Bueno³⁰.

O conhecimento sobre a relação entre barreira de potencial e a química do contorno de grão em um varistor ainda é pequeno. Porém, sabe-se que a adição de dopantes (óxido de metais ou semimetais), provocam defeitos atômicos tanto no grão como no contorno de grão. Os defeitos aceptores dominantes estão no contorno de grão e os defeitos doadores dominantes estão na camada de depleção.

As espécies de defeitos dominantes são: $V_M', V_M'', V_O^\bullet, V_O^{\bullet\bullet}, M_i^\bullet, M_i'', D_M^\bullet$ e D_i' , em que M é metal e D_M^\bullet, D_i' são todos átomos doadores e aceptores incorporados externamente, respectivamente. Também é conhecido que as reações de oxidação do contorno de grão durante a pós-sinterização e ciclo de resfriamento, são cruciais na ativação do contorno de grão. Um coeficiente de não-linearidade muito baixo do varistor pode ser o resultado de um resfriamento rápido do material.

Embora muito do desenvolvimento varistor esteja direcionado para aplicações em alta voltagem, é crescente o número de varistores que estão sendo utilizados para aplicações em baixa voltagem. Estes sistemas operam no intervalo de 3 até 12 V. Como em varistores de ZnO, a voltagem de ruptura de um contorno de grão individual é de 3,5 V; varistores de baixa voltagem tem somente poucos grãos densificados, o que dificulta muito sua manufatura. Duas técnicas importantes foram usadas para fabricar tais sistemas: uma é a seleção de dopantes que favorece o crescimento de grãos e a outra adota a técnica usada na fabricação de multicamadas capacitadoras. Embora a segunda técnica seja muito utilizada, utiliza um elevado número de multicamadas metal/cerâmica, o que é indesejável.

A tecnologia na obtenção de varistores à base de óxidos metálicos, depende muito do conhecimento da influência dos vários dopantes na microestrutura do óxido básico, para se obter as propriedades elétricas desejadas. Assim, o estudo deste dispositivo protetor, compreende a microestrutura, o mecanismo de formação das fases cerâmicas, o mecanismo de condução elétrica e de degradação das propriedades, o que envolve um conhecimento em várias áreas da ciência.

Aumentos no desempenho dos parâmetros dos varistores tem sido reportados quando preparado por rotas químicas³¹, tais como sol-gel, microemulsões, mistura de líquidos etc. No entanto, o método mais usado ainda é o de mistura de óxidos, o qual é de baixo custo para as indústrias.

Outras composições varistoras, tais como óxido de tungstênio³², SrTiO₃⁽³³⁾ e TiO₂^{34,35} e mais recentemente varistores a base de WO₃³⁶ foram reportadas na literatura.

No início da década de 90, houve um grande desenvolvimento de tecnologia varistora a base de SnO₂²⁰, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), atualmente parte do Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC-LIEC). O SnO₂ tem grande potencial em substituir os varistores de ZnO, pois a matéria-prima utilizada na

fabricação destes sistemas tem menor custo, apresentando menores ciclos de tratamento térmico. Além do que, os sistemas a base de SnO_2 necessitam de uma menor quantidade de matéria-prima de custo muitas vezes elevado, usualmente empregadas como dopantes, tais como o La_2O_3 e CoO , para uma propriedade não-ôhmica equivalente e com uma elevada resistência á degradação.

Por apresentar uma imensa reserva de cassiterita (SnO_2), o país tem uma grande vantagem econômica e industrial, podendo produzir estes sistemas varistores a um baixo custo.

1.3 - Varistores de Estanho

O dióxido de estanho cristaliza numa estrutura tipo rutilo³⁷, com o átomo de estanho formando uma estrutura tetragonal compacta, com cada átomo de estanho ligado a seis átomos de oxigênio. Sua cela unitária tem 2 átomos de estanho e 4 de oxigênio, sendo os raios iônicos para O^{2-} e Sn^{+4} de 1,40 e 0,71 Å respectivamente. Seus parâmetros de rede segundo Baur³⁸ são: $a = b = 4,737 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $c = 3,185 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $x = -0,307 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $V = 71,53 \text{ \AA}^3$ com razão $c/a = 0,672$. A sua estrutura é mostrada na Figura 1.10.

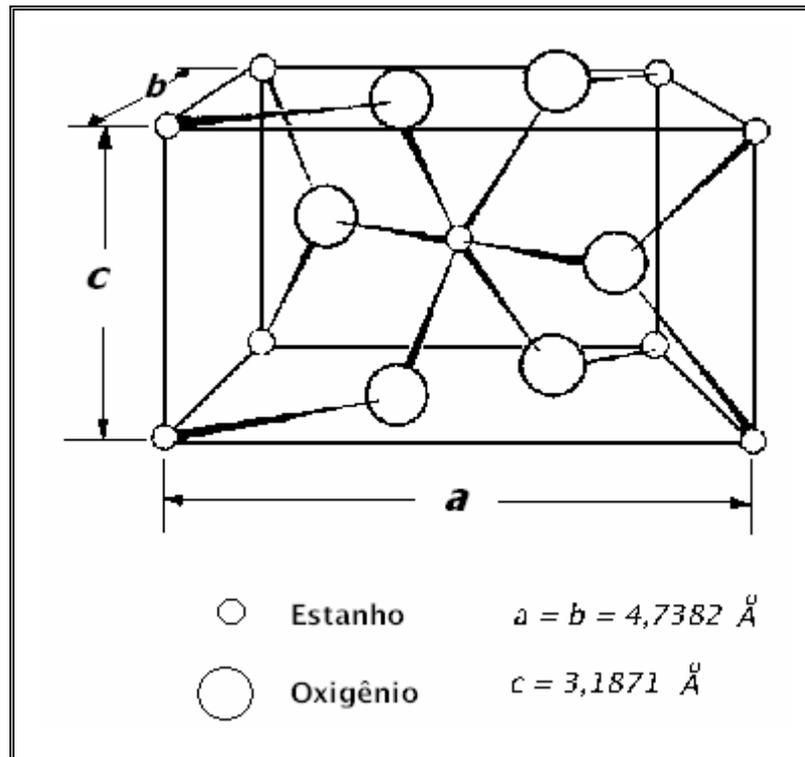
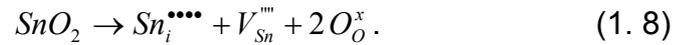
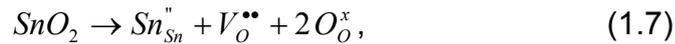


Figura 1.10 - Representação da cela unitária da estrutura cristalina do SnO_2 .

O mineral de maior importância na obtenção do SnO_2 é a cassiterita e os cristais naturais de SnO_2 são tipicamente isolantes abaixo de $-269 \text{ }^\circ\text{C}$, porém acima da temperatura ambiente, exibe propriedades semicondutoras, dependendo da temperatura, natureza e pureza do SnO_2 .

As propriedades físicas dos óxidos metálicos dependem muito de sua composição estequiométrica, da natureza³⁻⁶ e concentração de átomos estranhos incorporados na rede cristalina. O SnO_2 é um sólido não estequiométrico cuja fórmula geral é SnO_{2-x} . Por ser um semicondutor do tipo n tem seus níveis eletrônicos doadores próximos à banda de condução. Estes níveis são formados por vacâncias de oxigênio $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ou por átomos de estanho intersticiais $\text{Sn}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$, que atuam como doadores para o SnO_2 puro⁴⁰. Com um *band gap* de 3,6 eV, este óxido apresenta condutividade extrínseca devido a presença de defeitos pontuais em sua estrutura, ocasionadas por agitação térmica, pela adição de impurezas, bem como por uma variação na estequiometria metal/anion resultante de processos de oxidação ou redução. As equações 1.7 e 1.8 representam as reações de defeitos neste sistema.



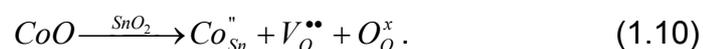
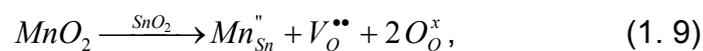
Muito requerido como sistema sensor de gás⁴¹, devido á sua elevada porosidade e apresentar grande potencial de aplicação tecnológica, o uso de cerâmicas semicondutoras com matriz de SnO₂ é limitado devido á sua reduzida sinterabilidade. Esta baixa sinterabilidade é relacionada a presença de mecanismos não densificantes por transporte de massa, entre os quais: a baixa difusidade dos íons Sn⁺⁴ e O⁻² na rede do SnO₂; sua elevada pressão de vapor em temperaturas acima de 1200⁰C, que induzem a condensação-evaporação⁴² aumentando assim o crescimento dos grãos. Tentando explicar este crescimento súbito dos grãos, Duvigneaud⁴³, propôs que o movimento de partículas cristalinas primárias ocorre devido ao mecanismo de cristalização-agregação, ou seja, um estado complexo de *stress* que induz a redução da área superficial pela agregação de partículas cristalinas dos planos adjacentes. Goodman e Gregg⁴⁴ sugeriram que um movimento de deslocamento leva a um fluxo viscoso no contorno de grão induzindo a coalescência entre os grãos. Valéria-Longo⁴⁵, propôs que os processos difusionais do SnO₂ ocorrem principalmente no plano [110] da estrutura rutilo. Por terem maior caráter iônico as ligações dentro do plano [110], facilitam o desprendimento de unidades SnO₂ superficiais, levando a mecanismos não densificantes de transporte de massa, evaporação-condensação.

A sinterização é o processo, no qual um pó é consolidado em agregados densos através de tratamento térmico⁴⁶. Visto que a sinterização é um processo térmico que resulta em redução da área superficial, muitas mudanças microestruturais ocorrem, tais como: retração ou crescimento de poros, modificação no formato da partícula, variação da densidade e o crescimento dos grãos.

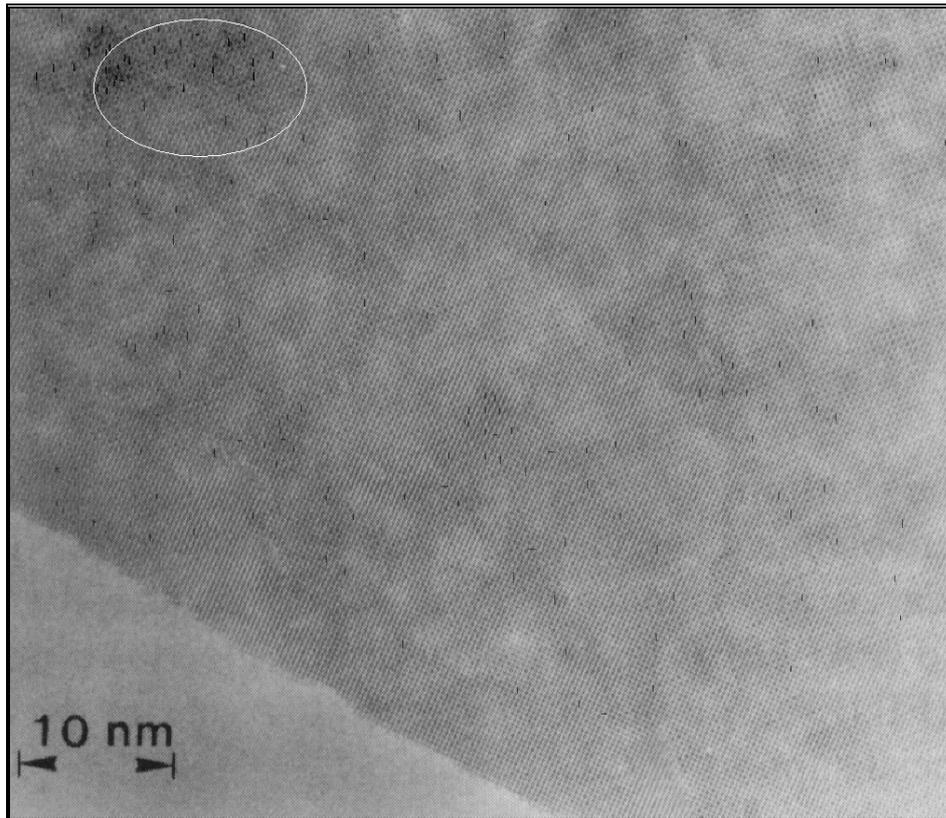
O transporte de material durante a sinterização é conduzido pela força termodinâmica resultante do excesso de energia superficial, levando assim a diminuição da energia interfacial total (diminuição da energia livre)⁴⁷. A microestrutura de um corpo sinterizado, é determinada por dois processos: densificação e o crescimento das partículas⁴⁸. Na densificação, dois mecanismos são preponderantes, a difusão através do contorno de grão e a difusão pela rede (*Bulk*). Por outro lado, os mecanismos de difusão superficial e a evaporação-

condensação, levam ao crescimento do pescoço e dos grãos. Estes mecanismos são resultantes de um gradiente de concentração de vacâncias numa superfície côncava (onde predominam as forças de tração), pois ao buscar a região do contorno de grão, as vacâncias diminuem a energia livre do sistema.

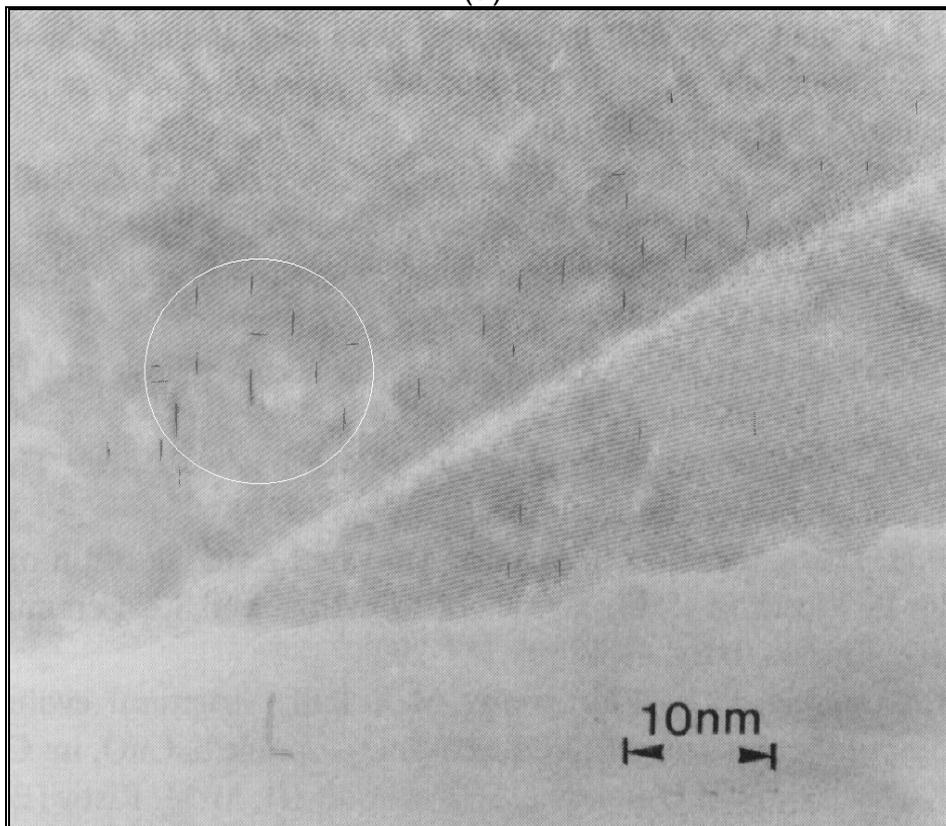
Vários pesquisadores tem buscado melhorar a sinterabilidade e a densificação do SnO₂, seja por meio de processamento ou por meio de dopantes. Park et al⁴⁹ por meio de prensagem ‘a quente, sem o uso de dopantes a 150 Mpa de pressão numa temperatura de 1400⁰C por 12 horas, obteve uma densidade igual a 97% da densidade teórica. Varela et al⁵⁰, perceberam que 2% em mol de CuO melhora a densificação do SnO₂, pois durante o início da sinterização, ocorre a formação de um líquido não reativo, responsável pelo rearranjo e formação de defeitos na rede do SnO₂, induzindo assim, a uma difusão pelo sistema. Enquanto que Bonnet⁵¹, observou que 1% mol de CuO promove uma retração acentuada numa temperatura de 800-850⁰C, relacionada com a presença de vacâncias de oxigênio na superfície dos grãos do sistema SnO.CuO. Zuca et al⁵² obtiveram para o SnO₂, 94% da densidade teórica após adicionar 1% mol de CuO e 2% mol de Sb₂O₃. Usando como dopantes óxido de índio (III) e óxido de vanádio (IV), obtiveram para o SnO₂ uma densidade de 96% da teórica e resistividade de 5,5x10⁻⁴ Ω.cm. Yuan et al⁵³, observaram que 3% mol de LiNbO₃ resulta em uma densidade de 95% da teórica para o SnO₂, possivelmente porque o Li_{Sn}^{III} propicia a criação de vacâncias de oxigênio, aumentando a difusão. Cerri et al⁵⁴, analisando o efeito do cobalto e manganês na sinterização e densificação do SnO₂ conseguiram uma densidade relativa de 99%. Propondo para o processo dois mecanismos de transporte de massa: entre 600 e 1300⁰C predomina o mecanismo da difusão superficial e acima de 1300⁰C o transporte via evaporação-condensação. A difusão superficial sofre assim influência dos defeitos superficiais, nos quais os dopantes agem como aceptores, levando a criação de vacâncias de oxigênio na matriz de SnO₂, conforme as reações 1.9 e 1.10.



A figura 1.11 mostra a distribuição dos defeitos na região de grão e contorno de grão de duas amostras de SnO₂, dopadas com 0.05% mol de CoO, sinterizadas a 1210°C e 1400°C. Estas micrografias foram realizadas por Varela e Leite⁵⁵ utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução. Como observado na micrografia da amostra tratada a 1210°C, existem muitos defeitos em forma de agulha dentro do *bulk* dos grãos de SnO₂, provavelmente relacionados aos defeitos de formação do cluster. Estas espécies de defeitos estão em pequena concentração quando a cerâmica é sinterizada 1400°C, porque devido à baixa estabilidade destes defeitos eles se difundem para o contorno de grão, influenciando no processo de densificação.



(a)



(b)

FIGURA 1.11 – Micrografia eletrônica de alta resolução de duas amostras de SnO_2 , dopadas com 0,05% em mol de CoO , sinterizada por uma hora em: (a) 1210°C e (b) 1400°C ⁵⁵.

O sucesso em se obter cerâmicas de SnO₂ com elevada densificação e sinterabilidade induziu as pesquisas em outras direções, visto que essas cerâmicas apresentaram propriedades elétricas semelhantes ao óxido de ZnO.

Sar et al⁵⁶ estudaram o sistema ternário e binário SnO₂.Sb₂O₃.CuO, e verificaram que o CuO melhora a densificação e o Sb₂O₃ pode substituir o SnO₂ na rede.

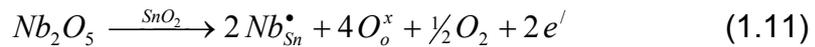
Las et al⁵⁷, estudaram como os dopantes Sb₂O₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅ e CuO influem nas propriedades elétricas de cerâmicas de SnO₂, e propuseram que a condutividade dos grãos e as propriedades elétricas em baixas temperaturas desses materiais são controladas pelas propriedades do contorno de grão, isto é, por barreiras de potencial ou segregação química.

Yongjun⁵⁸ estudando o sistema SnO₂.ZnO.Nb₂O₅, verificou que o íon Zn⁺², diminui a resistividade do grão quando dissolvido na rede de SnO₂ e aumenta a resistividade do contorno de grão quando segregado nesta região.

Kimura⁵⁸, estudando um sistema semelhante, sugeriu que o ZnO não suprime a evaporação condensação.

Castro et al⁵⁹ dopando a matriz SnO₂ com Co₃O₄, MnO₂, Sb₂O₃, CuO e Bi₂O₃, verificaram que o Co₃O₄ e MnO₂ melhoram a taxa de sinterização da cerâmica, devido ao aumento das vacâncias de oxigênio, tendo como consequência uma melhor densificação. A adição de 0,1% de Sb₂O₃ não afetou a sinterização, enquanto que o Bi₂O₃ e CuO formaram uma fase líquida durante a sinterização, melhorando o transporte de massa e a taxa de sinterização. Os sistemas com 0,5% em mol de Co₃O₄ e 0,4% em mol de Sb₂O₃ tiveram suas propriedades elétricas com características varistoras, apresentando baixa corrente de fuga. Sendo tal comportamento, atribuído ao aumento da concentração de elétrons na amostra e também ao aumento do número de contornos de grão, influenciando assim a condução elétrica.

Gouveia⁶⁰ estudou cerâmicas de SnO₂ dopadas com Nb₂O₅, e sugeriu que este dopante propicia o aumento da condutividade eletrônica do SnO₂, e reduz sua pressão de vapor, permitindo a diminuição da taxa de evaporação-condensação deste óxido. Porém este dopante não melhoraria a densificação do sistema. Adicionando ao sistema SnO₂.Nb₂O₅, óxido de bismuto e manganês, verificou uma melhora na densificação do sistema com um coeficiente não-linear entre 6 e 10. A equação 1.11 representa o nióbio na rede cristalina.



Pianaro et al⁶¹ sugeriram que o Nb₂O₅ diminui a altura e a largura da barreira de potencial formada no contorno de grão do sistema melhorando assim a condutividade eletrônica da rede SnO₂. Isto ocorre, devido à substituição de Sn⁺⁴ por Nb⁺⁵, que propicia a formação de níveis aceptores de elétrons de acordo com a reação 1.12.

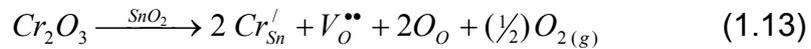


Antunes et al⁽⁶²⁾ utilizando outro dopante de valência +5, no caso o Ta₂O₅, para o sistema SnO₂.CoO.Ta₂O₅ obteve um $\alpha = 13$ e tensão de ruptura de 2940 V.cm⁻¹. Tanto o nióbio quanto o tálio aumentaram o tamanho de grão.

Oliveira⁶³ também estudou o sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅ dopado com 0,05% mol de La₂O₃ obteve um $\alpha = 16$ para um Er = 3370V.cm⁻¹ e verificou um aumento na barreira de potencial e redução tanto na largura da barreira, quanto no tamanho de grão.

Estudos sobre a influência do Cr₂O₃ nas propriedades do sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅ foram realizados por Pianaro⁶¹, suas observações indicaram característica varistora para este sistema com um $\alpha = 13$; uma posterior adição de Cr₂O₃ levou a um $\alpha = 41$ e Er = 4000V.cm⁻¹, com resultados semelhantes aos varistores comerciais. Bueno et al³⁵ sugeriram que as propriedades elétricas dos sistemas varistores dependem da adsorção de gases na superfície do SnO₂. Por meio de espectroscopia de impedância verificou que espécies aceptoras de elétrons, como o Cr₂O₃, geram sítios de adsorção na região de contorno de grão, induzindo a adsorção de O' e O''. Estes defeitos de cargas negativas (O', O'') são estabilizados

por defeitos de cargas positivas ($Nb_{Sn}^{\bullet}, V_O^{\bullet\bullet}$), formando assim a barreira de potencial. As equações 1.13, 1.14 ilustram de forma resumida esta adsorção.



Pizarro⁶⁴, em estudos de degradação de varistores, verificou que o Cr_2O_3 melhora a resistência do sistema varistor $SnO_2.CoO.Nb_2O_5$ à degradação, diminuindo sua corrente de fuga. A adição isolada de CuO , ZnO e MnO ao sistema não melhorou o coeficiente não-linear, porém aumentou a resistência à degradação. A adição de NiO reduziu o coeficiente não linear e aumentou a degradação. Sugerindo então, que a degradação é motivada por reações de óxido redução que induzem a eliminação do oxigênio adsorvido nos contornos de grão do SnO_2 e consequentemente diminuem a altura da barreira de potencial.

O uso de técnicas de análise, tais como, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Espectroscopia Auger, Impedância e outros^{65,66}, tem contribuído muito para desvendar os mecanismos que ocorrem na microestrutura e influem nas propriedades das cerâmicas varistoras. Os resultados obtidos para os varistores a base de SnO_2 , tem levado muitos pesquisadores a se interessarem pela aplicação tecnológica deste sistema varistor.

CAPÍTULO 2

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - Obtenção dos Pós e Sinterização

Os corpos cerâmicos sinterizados utilizaram os seguintes óxidos: SnO₂ (99,9% Cesbra), CoO (99,9% Riedel), Nb₂O₅ (99,9% Riedel), Cr₂O₃ (99,99% Riedel) e MnO₂ (99,9% Riedel). Os corpos cerâmicos utilizados neste trabalho foram preparados utilizando de dopantes estequiometricamente calculados e suas composições em porcentagem molar estão apresentadas na Tabela 2.1.

TABELA 2.1: Composições estudadas para otimização dos dopantes Manganês, Cobalto e crômio.

SnO₂	Nb₂O₅	Cr₂O₃	MnO₂	CoO
% em	% em	% em	% em	% em
mol	mol	mol	mol	mol
98,90	0,05	0,05	1,00	1,00
98,90	0,05	0,05	0,75	0,25
98,90	0,05	0,05	0,50	0,50
98,90	0,05	0,05	0,25	0,75
98,90	0,05	0,05	0,00	1,00
98,95	0,05	0,00	0,50	0,50
98,95	0,05	0,00	0,25	0,75
98,95	0,05	0,00	0,00	1,00

Os sistemas da Tabela 2.1, tiveram seus pós de partida homogeneizados moídos, em moinho de bolas, por via úmida com álcool isopropílico P.A, em jarros de polipropileno e foram usados como agentes de moagem bolas de zircônia estabilizada com óxidos de ítrio. O tempo de moagem foi de 24 horas e após esta etapa as amostras foram secadas em estufa a 100°C por um período de 24 horas. Os pós obtidos depois da secagem foram granulados em peneira de 200 Mesh e a seguir, prensados uniaxialmente na forma de pastilhas (13,0 x 1,3 mm) a uma pressão de 150 MPa. Os sistemas serão reconhecidos como SCMNC_x, com X= 1,...,5; correspondendo a $98,90\text{SnO}_2 \cdot 0,05\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,05\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (1-k)\text{MnO}_2 \cdot k\text{CoO}$ e X= 8,9 correspondendo a $98,95\text{SnO}_2 \cdot 0,05\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,00\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot (1-y)\text{MnO}_2 \cdot y\text{CoO}$. Onde k = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 e y = 0,50; 0,75 (% molar), respectivamente.

Para melhor visualização das concentrações dos sistemas SCMNC_x, eles estão representados na Tabela 2.2.

TABELA 2.2 - Concentração dos sistemas SCMNCx (% molar).

<i>SISTEMAS</i>	<i>CONCENTRAÇÕES</i>
SCMNC1	98,90SnO₂.0,05Nb₂O₅ 1,0 % MnO₂ 0,0 % CoO 0,05 % Cr₂O₃
SCMNC2	98,90SnO₂.0,05Nb₂O₅ 0,75 % MnO₂ 0,25 % CoO 0,05 % Cr₂O₃
SCMNC3	98,90SnO₂.0,05Nb₂O₅ 0,50 % MnO₂ 0,50 % CoO 0,05 % Cr₂O₃
SCMNC4	98,90SnO₂.0,05Nb₂O₅ 0,25 % MnO₂ 0,75 % CoO 0,05 % Cr₂O₃
SCMNC5	98,90SnO₂.0,05Nb₂O₅ 0,00 % MnO₂ 1,00 % CoO 0,05 % Cr₂O₃
SCMNC8	98,95SnO₂.0,05Nb₂O₅ 0,50 % MnO₂ 0,50 % CoO 0,00 % Cr₂O₃
SCMNC9	98,95SnO₂.0,05Nb₂O₅ 0,25 % MnO₂ 0,75 % CoO 0,00 % Cr₂O₃
SCMNC10	98,95SnO₂.0,05Nb₂O₅ 0,00 % MnO₂ 1,00 % CoO 0,00 % Cr₂O₃

As pastilhas prensadas foram sinterizadas em um forno tipo câmara (Lindberg). Apesar de estudos anteriores⁶⁴ indicarem um patamar de sinterização de 2 horas ser o mais eficiente, devido a matriz de estanho utilizar um pó industrial (SnO_2 da CESBRA), os sistemas SCMNC4 e 5 tiveram seus parâmetros otimizados. Os sistemas SCMNC4,5 tiveram seus patamares de 2 h e 1h:30 min. com as taxas de resfriamento de 10°C e 2°C min^{-1} respectivamente. A otimização destes parâmetros foi estendida as outras composições .

A Figura 2.1 representa o fluxograma da rota de preparação das amostras empregadas no processo.

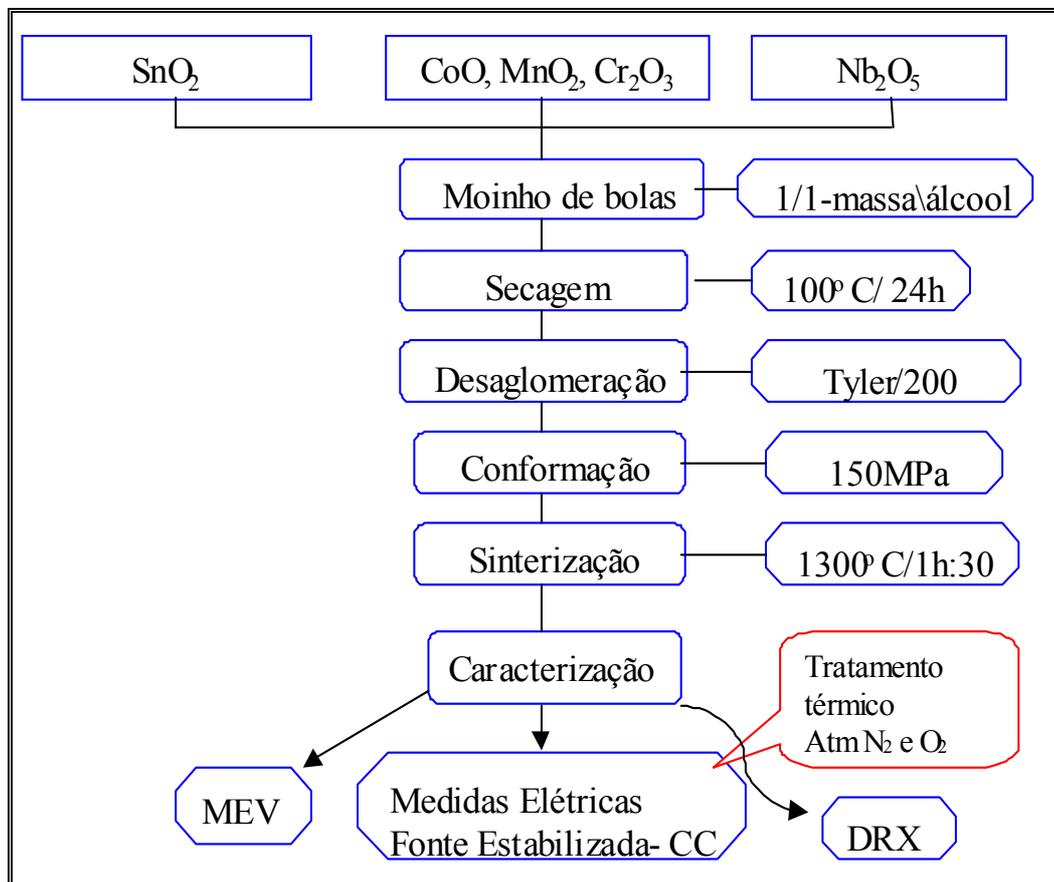


FIGURA 2.1- Fluxograma para obtenção e caracterização de amostras varistoras a base de SnO_2 .

2.2 – Dilatometria

No estudo das composições varistoras de SnO₂ mais relevantes, foi feito a temperatura de retração relativa ($\Delta L/L_0$) por meio de um dilatômetro Netzch (402E) com taxa constante de aquecimento de 10°C.min⁻¹ até 1500°C em atmosfera de ar estagnado.

2.3 - Difração de Raios-X

Para verificar as fases cerâmicas presentes, foram realizadas difração de raios-X, por meio de um difratômetro de difração de raios-X, marca Siemens, modelo D-5000 sob radiação de CuK α , em incidência normal e utilizando um monocromador de grafite.

2.4 - Densificação

As densidades dos sistemas à verde e sinterizados, foram feitas por porosimetria de mercúrio utilizando um porosímetro de mercúrio, Micromeritics, Modelo 9320.

2.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas (SCMNCx), foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, ZEISS DSM, Modelo 940A com microanálise de raios-X (EDX). Para isto, as amostras foram lixadas, polidas e atacadas térmicamente 10°C abaixo da temperatura de sinterização (1290°C) e a seguir resfriadas para revelar sua microestrutura. As micrografias foram tratadas pelo software de análise e tratamento de imagem, Imagist do pacote PGT, utilizado em estações de trabalho Spartstation 4 – Sun com sistema operacional UNIX IMIX – 9V. As imagens sofreram um tratamento permitindo a obtenção do tamanho médio

de grão. A técnica de espectroscopia dispersiva de raios-X foi efetuada com o propósito de analisar as fases na matriz de SnO₂ e como os dopantes estão distribuídos.

2.6 - Propriedades Tensão-Corrente

Os sistemas SCMNCx foram determinados utilizando-se uma fonte de corrente do tipo Keithley 237 High Voltage Source Measure Unit. As amostras tiveram suas faces pintadas com tinta de prata, com o propósito de criar os contatos elétricos e posteriormente, aquecidas a 400°C por 20 minutos, fixando assim a película de prata nos eletrodos. A seguir foram introduzidas num porta amostra e caracterizadas.

2.7 - Tratamento Térmico em Atmosferas Diferentes

O tratamento térmico em atmosferas oxidantes e redutoras foi realizado com o objetivo de se averiguar o papel desempenhado pelas espécies de oxigênio adsorvidas e seu efeito cíclico, nas propriedades varistoras.

As amostras foram colocadas num recipiente dentro de um forno tipo EDG com a temperatura controlada por um termopar. E por uma abertura superior, o gás foi injetado. As amostras sinterizadas foram sujeitas ao tratamento de O₂, N₂ e retratamento de O₂. O fluxo de gás utilizado foi de 2l.min⁻¹, sendo que a temperatura de tratamento foi de 900°C.

Nesta temperatura de tratamento, os sistemas varistores de SnO₂ não sofrem alteração na microestrutura e apresentam melhor eficiência na adsorção dos gases.

CAPÍTULO 3

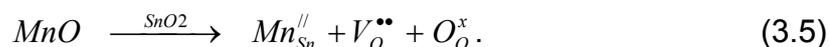
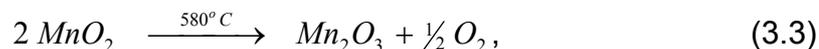
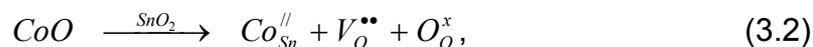
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Dilatometria

O uso de SnO₂ em sistema varistor, foi limitado devido á sua baixa densificação durante a sinterização; pois quando sinterizado por métodos tradicionais apresenta mínima ou nenhuma densificação. Isto ocorre devido á baixa difusividade dos íons Sn⁺⁴ na rede do SnO₂ e na elevada pressão de vapor do oxigênio em temperaturas elevadas (acima de 1200°C), impedindo a densificação do material durante a sinterização, ocorrendo o crescimento de grãos e de poros devido a elevada pressão de vapor de SnO₂, de acordo com a equação (3.1):



Cerri et al⁴² sugeriu que a densificação do SnO₂⁶⁴ pode ocorrer na presença de óxidos divalentes. Na temperatura de sinterização entre 1200°C e 1300°C, o CoO, induz a uma densificação do SnO₂. Quando um cátion de Co⁺² substitui Sn⁺⁴ na rede, ocorre a formação de uma vacância de oxigênio, induzindo assim a uma difusão no estado sólido pela rede de SnO₂, conforme as equações (3.2-3.5):



Pelos dados obtidos, eles verificaram que a densificação é muito favorecida pelo aumento da temperatura. Tal comportamento é atribuído a formação de uma solução sólida, que permite a criação de defeitos, os quais facilitam o transporte de massa pelo sistema.

A densificação dos sistemas SCMNC3,4,8 e 9 foi analisada por meio de curvas de dilatométrica, por meio das curvas de retração linear relativa ($\Delta L/L_0$) e das curvas de velocidade de retração linear em função da temperatura ($d(\Delta L/L_0)/dT$)⁶⁷ conforme ilustram as Figuras 3.1-3.4. A retração linear inicia em torno de 1020°C para os sistemas SCMNC4,8 e 9 e em 1070°C para o sistema SCMNC3, provavelmente devido a elevada segregação do manganês induzida pelo cromo, em que, esta segregação pode ser corroborada pela análise das micrografias. Duas curvas apresentam um pico máximo na velocidade de retração em torno de 1150°C, com um segundo pico em torno de 1250°C. Para os sistemas com maior concentração de cobalto, a faixa de temperatura em que ocorre a densificação é mais larga, sendo que, para os sistemas sem a presença de óxido de cromo, esta diferença é mais acentuada. Lange et al⁶⁸ sugere que acima da temperatura de máxima retração, a sinterização é controlada por mecanismos não densificantes até 77% da teórica, como por exemplo o crescimento de grãos. O que pode levar à uma elevada concentração de poros presos e a formação de novas fases cerâmicas. Os picos de retração à temperaturas menores do que a temperatura de máxima taxa de retração linear podem estar associados a eliminação de pequenos poros intraglomerados⁶⁹. O segundo máximo próximo de 1250°C pode ser relacionado a eliminação dos poros intraglomerados e dos poros maiores. Sato e Carry⁷⁰ sugerem que a diminuição do tamanho de poros está qualitativamente ligada à maior intensidade do segundo máximo da curva de retração linear.

A Tabela 3.1, mostra as retrações lineares finais, para uma temperatura de 1300°C, a taxa de máxima retração e a densidade relativa com sua porcentagem em relação à densidade teórica do SnO₂.

TABELA 3.1 - Com as retrações lineares finais, para uma temperatura de 1300°C, a taxa de máxima retração e a densidade relativa com sua porcentagem em relação á densidade teórica

<i>Atmosfera tratamento</i>	<i>Início da sinterização</i>	<i>Retração linear fina l%</i> T = 1300°C	<i>Taxa de máxima retração/ Temperatura</i>	<i>Ds</i> (g.cm ⁻³)	<i>(%) dT</i>
0,50 % MnO₂ 0,50 % CoO 0,05 % Cr₂O₃	1020°C	11 %	-0,00076 1170°C	6,20	89,21
0,25 % MnO₂ 0,75 % CoO 0,05 % Cr₂O₃	1070°C	11 %	-0,00055 1180°C	6,35	91,36
0,50 % MnO₂ 0,50 % CoO 0,00 % Cr₂O₃	1070°C	12 %	-0,000525 1180°C	6,74	97,00
0,25 % MnO₂ 0,75 % CoO 0,00 % Cr₂O₃	1070°C	12 %	-0,000520 1180°C	6,84	98,32

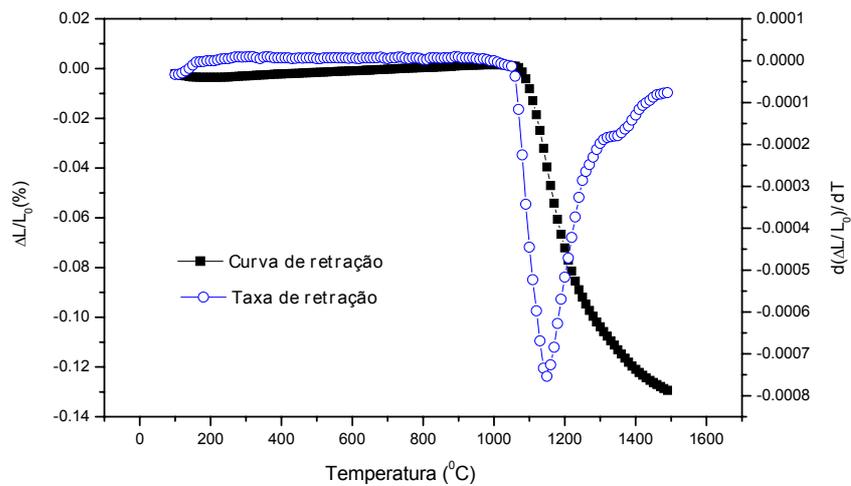


FIGURA 3.1 - Curvas de retração e velocidade de retração para o sistema SCMNC3. Com: 98,90SnO₂.0,05Nb₂O₅.0,05Cr₂O₃.0,50MnO₂.0,50.CoO; em % molar.

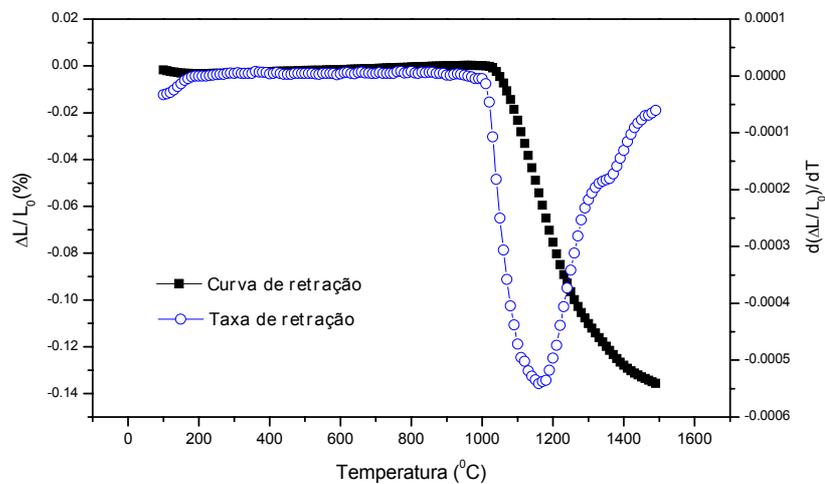


FIGURA 3.2 - Curvas de retração e velocidade de retração para o sistema SCMNC4. Com: 98,90SnO₂.0,05Nb₂O₅.0,05Cr₂O₃.0,25MnO₂.0,75CoO; em % molar.

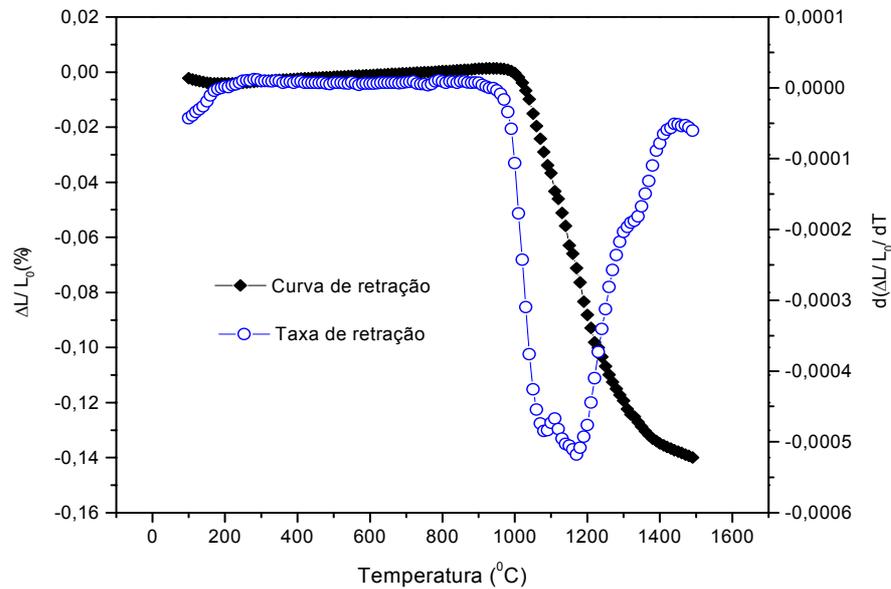


FIGURA 3.3 - Curvas de retração e velocidade de retração para o sistema SCMNC8. Com: 98,90SnO₂.0,05Nb₂O₅.0,50MnO₂. 0,50CoO; em % molar.

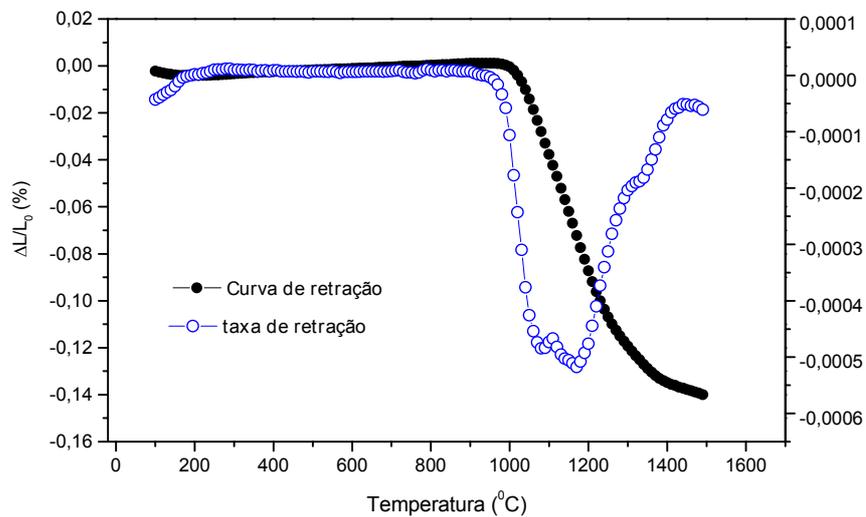


FIGURA 3.4 - Curvas de retração e velocidade de retração para o sistema SCMNC9. Com: 98,90SnO₂.0,05Nb₂O₅.0,25MnO₂. 0,75CoO; em % molar.

3.2 - Difração de Raios-X

A natureza e a concentração dos dopantes alteram profundamente as propriedades elétricas de cerâmicas varistoras. Estes dopantes podem modificar a microestrutura^{70,71} e/ou influenciar na forma do diagrama de energia dos contornos de grão provocando uma mudança na forma da barreira de potencial. Pelos resultados obtidos por DRX a adição de diferentes concentrações de MnO₂ e CoO não influenciou na formação de fases, mostrando padrões de difração de uma estrutura típica de rutilo, característica do SnO₂, conforme ilustram as Figuras 3.5-3.6. Porém, como a concentração dos dopantes está abaixo do limite de detecção do equipamento, é necessário equipamentos mais sensíveis para verificar se existe precipitado no contorno de grão, como foi verificado por Cerri et al⁵⁴ por meio da microscopia eletrônica de varredura. Neste trabalho, as análises por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e por MEV, mostraram a presença de uma segunda fase no contorno de grão que foi identificada sendo formada principalmente por espécies MnO, este comportamento será discutido mais adiante.

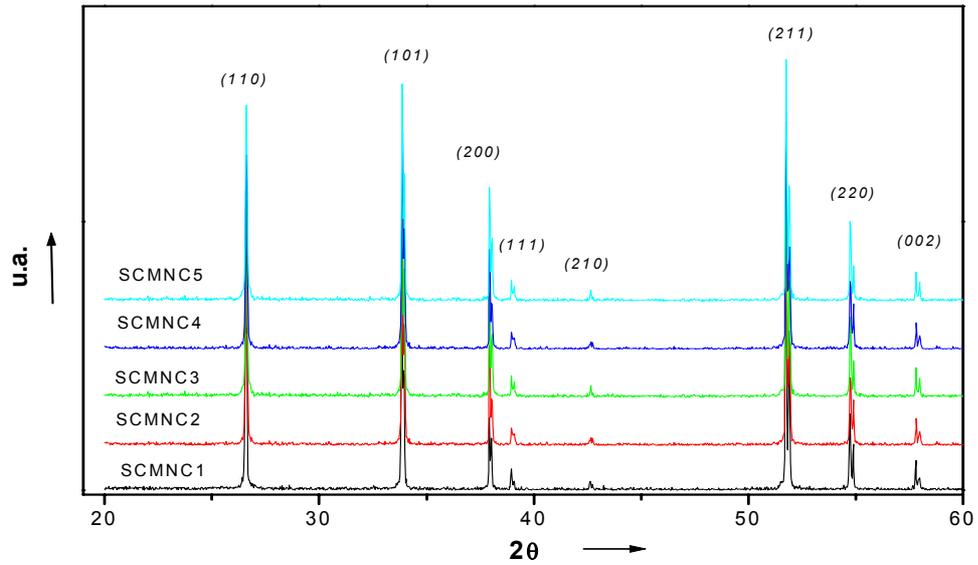


FIGURA 3.5 - Difratoogramas de raios-X para o sistema SCMNC_x, em que X= 1,2,3,4,5 ; correspondendo a 0.00 e 1.00 ; 0.25 e 0.75; 0.50 e 0.50 ; 0.75 e 0.25; 1.00 e 0.00 %mol de CoO e MnO₂ respectivamente, com a sinterização ocorrendo a 1300°C.

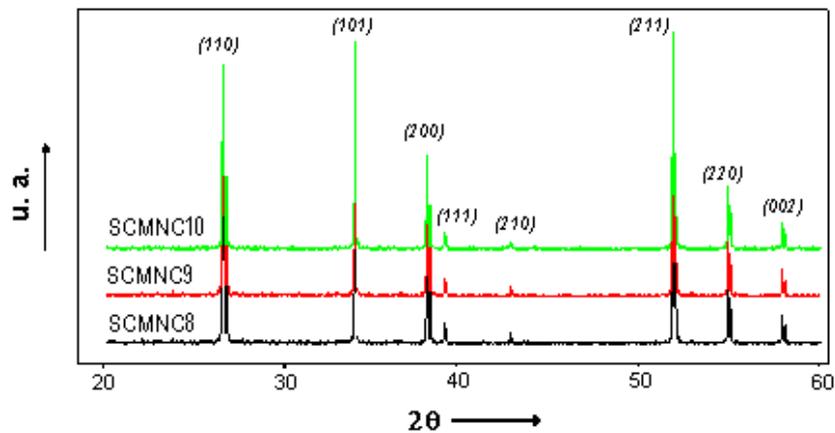


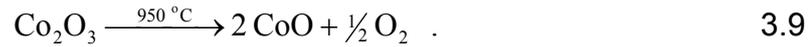
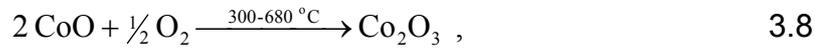
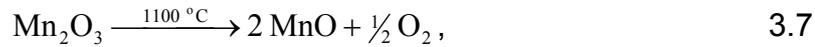
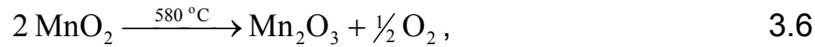
FIGURA 3.6 - Difratoogramas de raios-X para o sistema SCMNC_x, em que X=8 (0,00% mol de Cr₂O₃; 0,50% CoO e 0,50% MnO₂ , X= 9 (0,00% mol de Cr₂O₃, 0,75% CoO e 0,25% MnO₂) e X= 10 (1,00 % mol de CoO, sem cromo e manganês). Com a sinterização ocorrendo a 1300°C.

3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX)

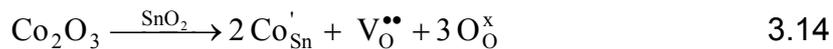
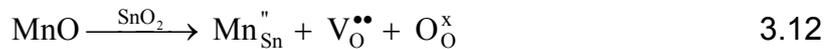
Na descrição do mecanismo de operação dos varistores de SnO_2 e do papel desempenhado pelos óxidos dopantes, é essencial conhecer a microestrutura do material, a distribuição dos dopantes, e se estiverem presentes, as espécies de fases formadas.

As micrografias do sistema SCMNC_x , com $X= 1-5$ correspondendo a $98,900\text{SnO}_2.0,05\text{Nb}_2\text{O}_5.0,05\text{Cr}_2\text{O}_3.(1-k)\text{MnO}_2.k\text{Co}$ e $X= 8-10$ correspondendo a $98,950\text{SnO}_2.0,05\text{Nb}_2\text{O}_5.0,00\text{Cr}_2\text{O}_3.(1-y)\text{MnO}_2.y\text{CoO}$; com $K=0.00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$ sendo $Y= 0,50; 0,75; 1,00$ (%molar) respectivamente; estão representados nas Figuras 3.7 -3.14. As microestruturas apresentaram uma certa diversidade conforme variaram a concentração dos dopantes, podendo ser observados a presença de poros intra e inter-granulares, assim como precipitados nos contornos de grão. Na isoterma de sinterização um aumento rápido e elevado na densificação pode induzir a formação de poros maiores, pois como a retração é rápida, uma pequena variação na velocidade de densificação local leva a formação de poros grandes⁷²⁻⁷⁴. Uma elevada porosidade pode vir das impurezas ou da evaporação do SnO_2 . O cobalto e o manganês auxiliam a densificação do SnO_2 , entretanto, a ação do primeiro é mais pronunciada. Por outro lado, o cromo age como elemento não densificante pois pode sequestrar Co ou Mn no contorno de grão de sinterização. Estas observações, junto com as densidades apresentadas na Tabela 3.2, condizem com os resultados de dilatométrica, os quais mostraram pequenos picos antes e depois da máxima taxa de retração relacionados a presença de poros.

Como já relatado, a densificação do SnO_2 se efetua pela adição de agentes densificantes tais como o CoO e o MnO_2 ⁵⁴, sendo que, o estado de oxidação do cobalto e do manganês varia quando ocorre um aumento na temperatura, conforme as reações 3.6-3.9.



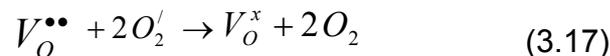
As cerâmicas com matriz SnO_2 tem sua densificação incrementada pelos óxidos de cobalto e manganês, que agem como aceptores de elétrons levando a formação de vacâncias adiconais de oxigênio. Estas vacâncias induzem a um aumento do transporte de material na rede aumentando a sua taxa de densificação, conforme as reações 3.10-3.14.



Pelas reações de óxido-redução apresentadas, o cobalto absorve oxigênio durante o aquecimento, enquanto que o manganês facilita a oxidação do cobalto pelo fornecimento de oxigênio. Acima de 950°C , o cobalto inibe a redução do manganês, que ocorre em cerca de 1100°C , visto que o cobalto libera oxigênio. Portanto, as equações 3.12 e 3.13 indicam uma maior eficiência na formação de defeitos^{75,76}. O cobalto sofre uma redução em cerca de 950°C . Ficando estável na estrutura com carga +2 e raio iônico igual a $0,74 \text{ \AA}$, que é próximo ao do Sn^{+4} que é de $0,71 \text{ \AA}$ ⁶⁸. Enquanto que, o MnO_2 sofre uma primeira redução por volta de 580°C para a seguir sofrer uma segunda redução entre 980 e 1100°C . Conseqüentemente,

ele pode se estabilizar na estrutura com carga +2 ou +3, assumindo raios iônicos iguais a 0,80 e 0,62 Å, respectivamente. Logo, é possível a formação de solução sólida substitucional ou intersticial, já que o SnO₂ possui estrutura cristalina semelhante ao do rutilo (TiO₂), caracterizado por muitos espaços intersticiais vazios na sua estrutura.

A Tabela 3.2 apresenta a variação da densidade dos sistemas relacionada com o aumento da concentração de CoO e diminuição de MnO₂. Pelos resultados apresentados percebe-se que nestes sistemas o CoO (equação 3.13-3.14) é um agente densificante mais eficiente que o MnO₂, pois o MnO₂¹² neutraliza a concentração de vacâncias de oxigênio por intermédio das reações 3.15-3.17:



Assim, o O₂' formado deve aniquilar muitas vacâncias de oxigênio formadas, equação (3.17), diminuindo a taxa de difusão do SnO₂ e conseqüentemente a densificação.

TABELA 3.2 - Densidades à verde e sinterizadas (1300°C por 1h:30h) com percentagens da densidade teórica para os sistemas SCMNCx.

<i>% mol Cr₂O₃</i>	<i>% mol MnO₂</i>	<i>% mol CoO</i>	<i>dv (g.cm⁻³)</i>	<i>ds (g.cm⁻³)</i>	<i>(%) dT</i>
0,05	1,00	0,00	4,36	5,67	81,58
0,05	0,75	0,25	4,45	5,70	81,97
0,05	0,50	0,50	4,65	6,20	89,21
0,05	0,25	0,75	4,87	6,35	91,36
0,05	0,00	1,00	4,91	6,40	92,05
0,00	0,50	0,50	4,72	6,74	97,00
0,00	0,25	0,75	4,89	6,84	98,32
0,00	0,00	1,00	4,94	6,88	98,99

As micrografias indicam uma certa heterogeneidade nos sistemas, sendo que as amostras com concentração de MnO₂ (Figura 3.7) apresentaram uma maior quantidade de fases segregadas na região de contorno de grão, com grandes poros intra e inter-granulares. Varela e Leite²⁷ por intermédio de microscopia eletrônica de alta resolução, estudaram o comportamento do cobalto na sinterização do estanho e verificaram a formação de uma segunda fase, provavelmente amorfa na região de contorno de grão. E por analogia, neste trabalho, estas fases segregadas podem ser constituídas pelos estanatos: CoSnO₃, Cr₂(SnO₃) e Mn(SnO₃)₃.

À medida que diminui a proporção de MnO₂ e aumenta a de cobalto (Figuras 3.8-3.11) a segregação e o tamanho dos poros também diminui. Provavelmente a presença dos poros é devido ao sequestro de cobalto e manganês pelo crômio, que são os principais agentes densificantes do sistema da matriz SnO₂, este sequestro irá inibir a densificação e aumentar a porosidade. Pela Tabela 3.2 percebe-se que as composições com maior número de poros e fases segregadas são as que apresentam menor densidade, visto que os poros presos dentro do grão aumentam a distância de difusão próximo ao contorno de grão inibindo o processo de densificação. As Figuras 3.12-3.14 destacam a importância do Cr₂O₃ na formação

da microestrutura cerâmica, pois sua ausência levou a uma diminuição no número de poros e tamanho médio de grão (Tabela 3.3).

O Cr_2O_3 também deve estar influenciando diretamente no mecanismo de sinterização do SnO_2 , diminuindo a sua taxa de sinterização e por consequência, a densificação do sistema, conforme a Tabela 3.2. Bueno et al³⁵, analisando varistores a base de TiO_2 , que também apresentam estrutura rutilo, sugeriram que o Cr^{+3} pode segregar na região de contorno de grão quando sua concentração é maior que 0,05 %mol. Esta solubilidade no sistema SCMNCx, provavelmente, diminui ainda mais na presença de MnO_2 e CoO , possivelmente ocorrendo a formação de CoCr_2O_4 e MnCr_2O_4 . Tal comportamento pode levar a um aumento na porosidade do sistema e uma redução da barreira de potencial.

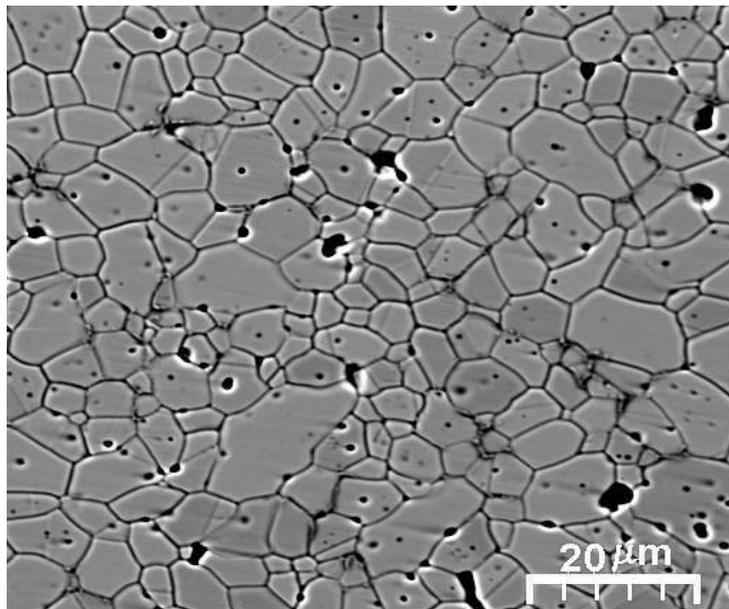


FIGURA 3.7 - Micrografia do sistema SCMNC1, com 0,05 % em mol de Cr_2O_3 ; 0,00 e 1,00% em mol de CoO e MnO_2 respectivamente. Aumento de 1000X.

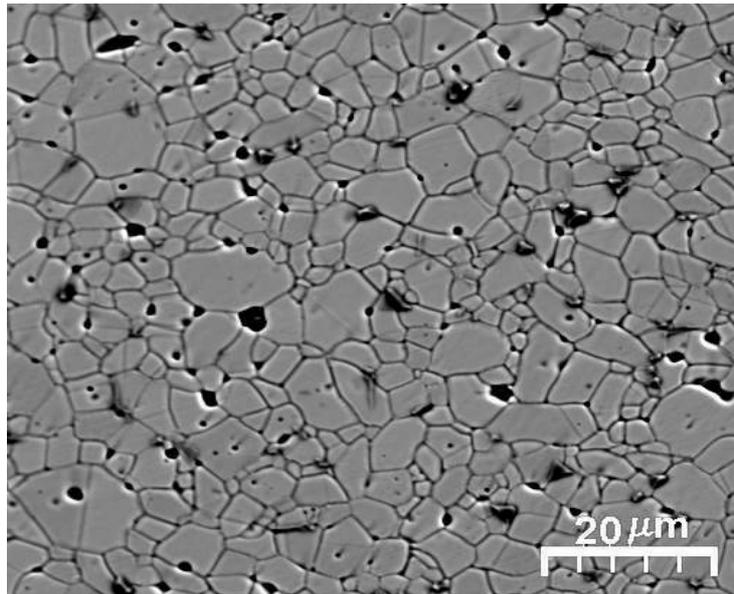


FIGURA 3.8 - Micrografia do sistema SCMNC2, com 0,25 e 0.75 % em mol de CoO e MnO_2 , respectivamente, aumento de 1000 X

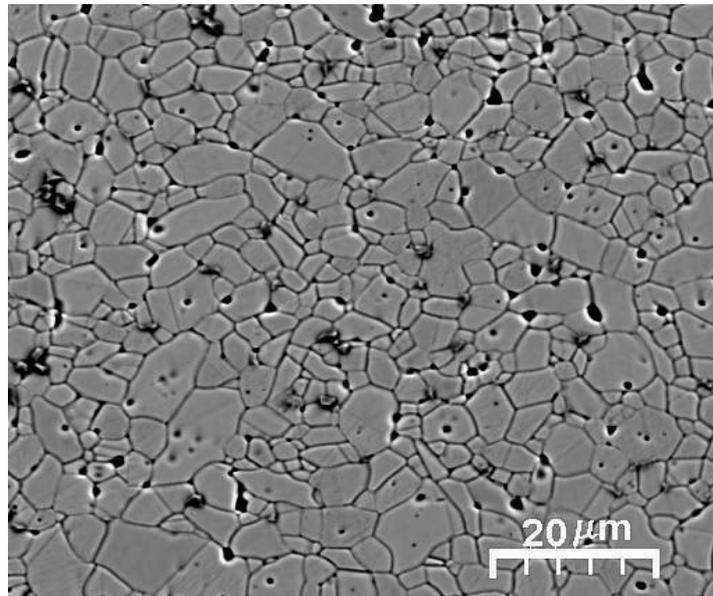


FIGURA 3.9 - Micrografia do sistema SCMNC3, com 0,50 e 0.50 % em mol de CoO e MnO_2 , respectivamente, aumento de 1000 X

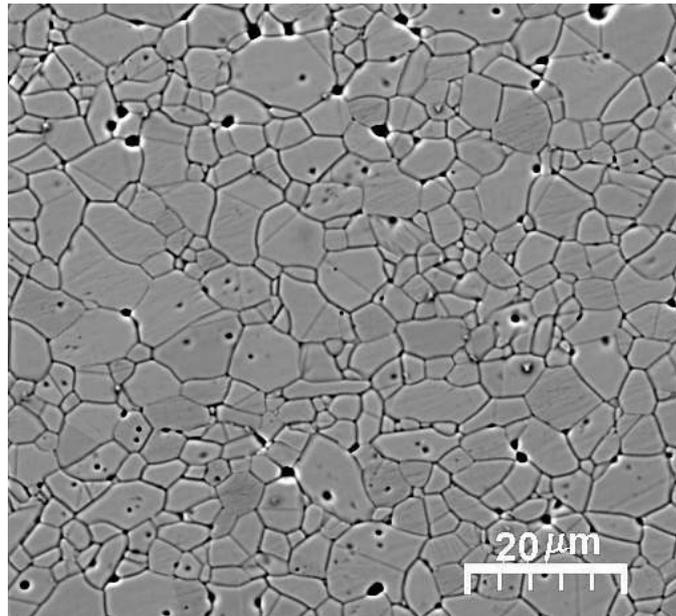


FIGURA 3.10 - Micrografia do sistema SCMNC4, com 0,05 %mol de Cr_2O_3 ; 0,75 e 0.25 % em mol de CoO e MnO_2 , respectivamente, aumento de 1000X

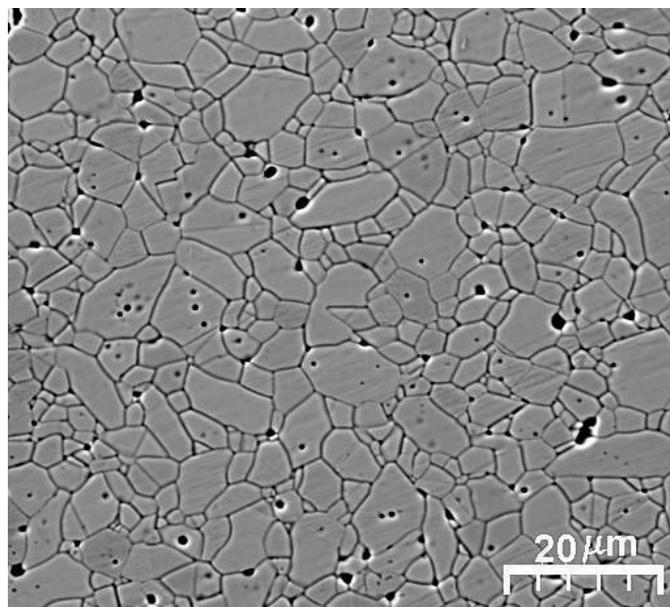


FIGURA 3.11 - Micrografia do sistema SCMNC5, com 0,05% em mol de Cr_2O_3 ; 1,00 e 0,00% em mol de CoO e MnO_2 , respectivamente, aumento de 1000X.

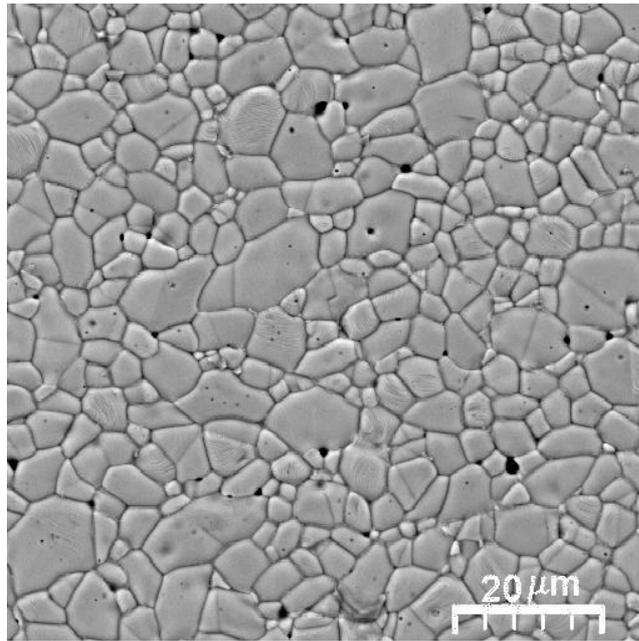


FIGURA 3.12 - Micrografia do sistema SCMNC8, com 0,00% em mol de Cr_2O_3 ; 0,50 e 0,50 % em mol de CoO e MnO_2 , respectivamente, aumento de 1000X.

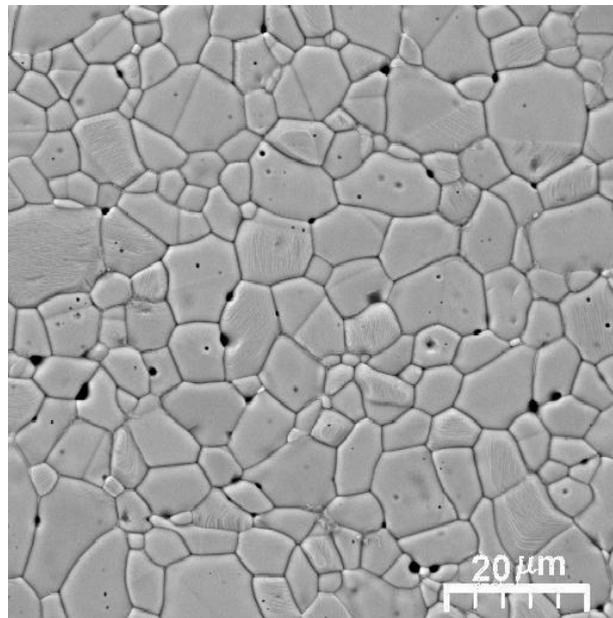


FIGURA 3.13 - Micrografia do sistema SCMNC9, com 0,00% em mol de Cr_2O_3 ; 0,75 e 0,25% em mol de CoO e MnO_2 , respectivamente, aumento de 1000X.

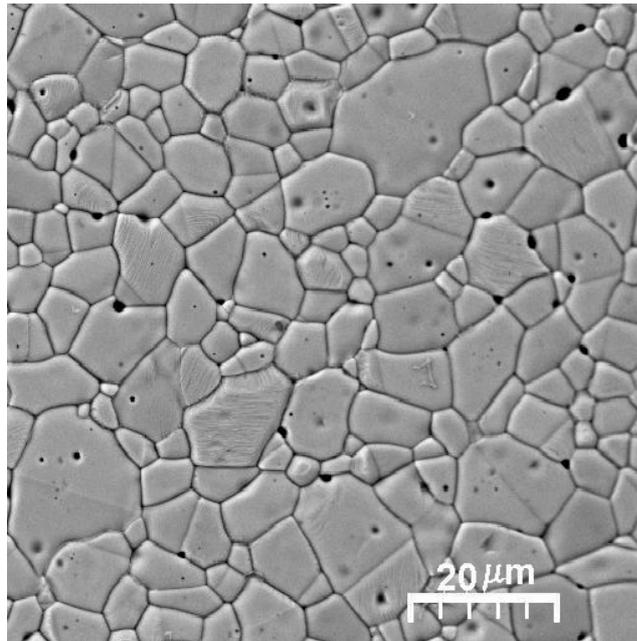


FIGURA 3.14 - Micrografia do sistema SCMNC10, com 1,00% em mol de CoO, sem a presença de Cr_2O_3 e MnO_2 , aumento de 1000X.

A determinação do tamanho médio de grão (TMG) é importante, pois permite a comparação das barreiras de potencial com a tensão de ruptura, tendo em vista que a tensão de ruptura do sistema varistor é proporcional ao número de barreiras efetivas. Esta propriedade permite analisar a influência dos dopantes na microestrutura do material. A Figura 3.15 apresenta uma micrografia do sistema SCMNC8 após um tratamento de imagem para o cálculo de tamanho médio de grão e sua distribuição.

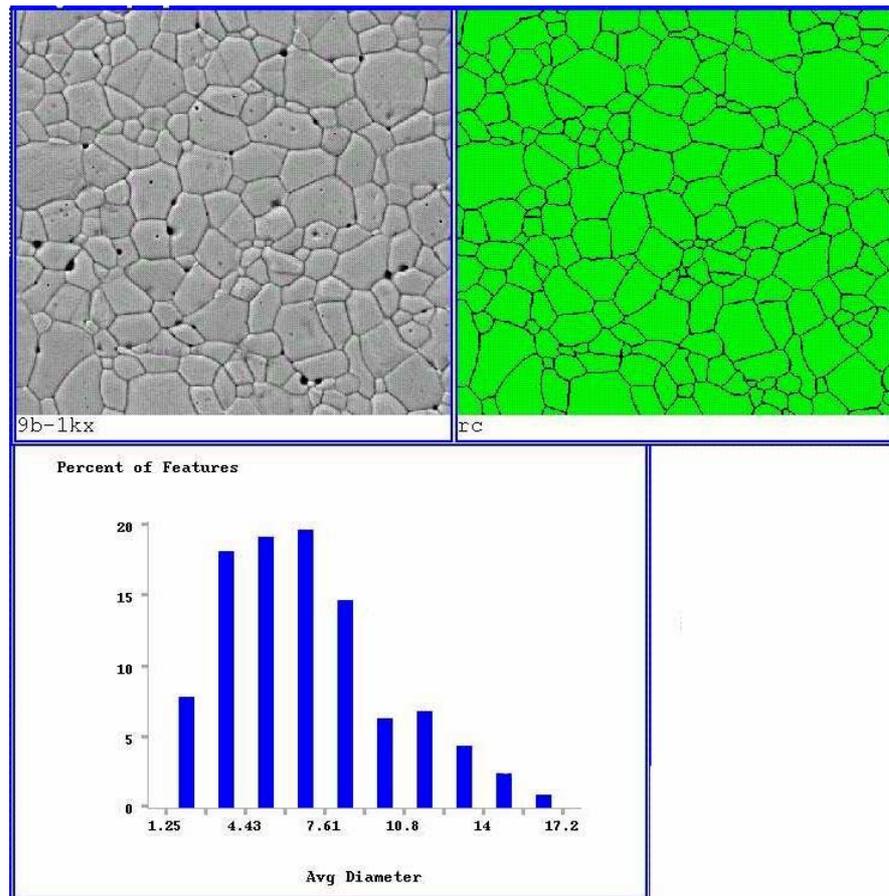


FIGURA 3.15 - Cálculo do tamanho médio de grão pelo software PGT. a) Micrografia a ser analisada, b) Mediante tratamento das características gráficas serão obtidos os tamanhos médios de grão e c) Histograma mostrando a distribuição média do tamanho de grão para o sistema SCMNC9.

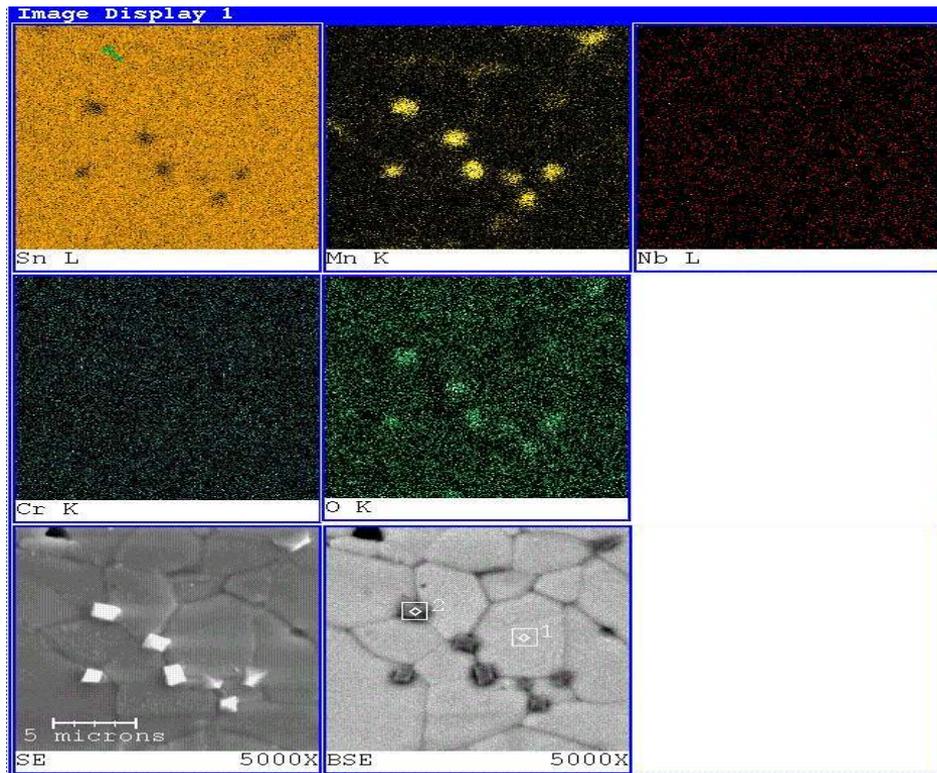
A Tabela 3.3, apresenta os resultados do tamanho médio de grão com seus respectivos desvios. Observa-se que para os cinco primeiros sistemas ocorre um decréscimo no diâmetro médio de grão à medida que diminui a concentração de MnO_2 e aumenta a de CoO , grãos maiores reduzem o número de barreiras efetivas. Os três últimos sistemas, sem a presença de Cr_2O_3 , apresentaram um comportamento oposto.

TABELA 3.3 - Tamanho médio de grão para as amostras do sistema SCMNCx, sinterizados a 1300°C por 1h:30h , obtidos por MEV utilizando a norma ASTM E-112. Os valores de T.M.G., mediana, mínimo, máximo e desvio padrão (D. P.) são dados em μm .

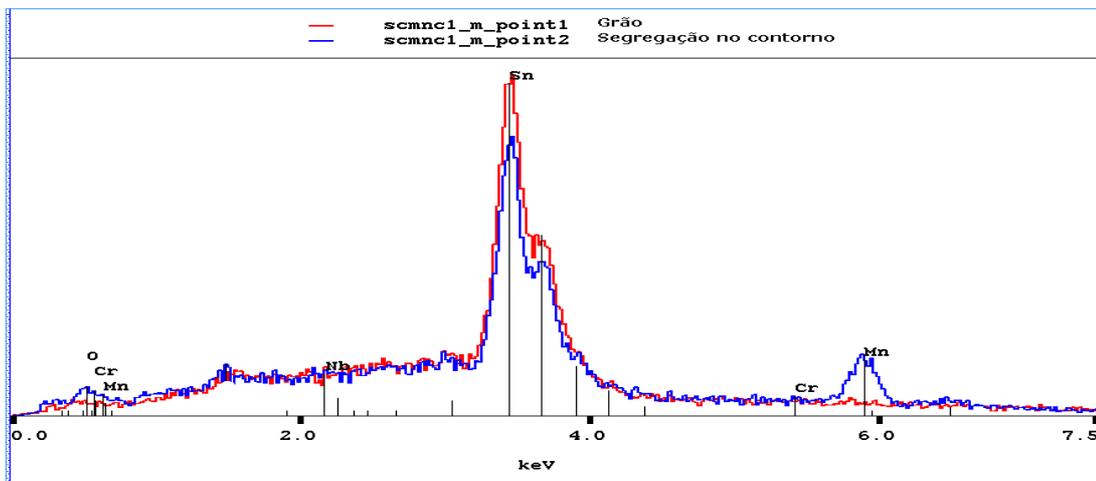
% molar de Cr_2O_3	% molar de MnO_2	% molar de CoO	T.M.G (μm)	Mediana	Mínimo	Máximo	D. P.
0,05	1,00	0,00	8,35	8,46	0,84	26,45	1,93
0,05	0,75	0,25	7,48	7,56	0,82	23,58	1,86
0,05	0,50	0,50	6,69	7,02	0,79	17,56	1,89
0,05	0,25	0,75	5,83	5,02	0,77	16,58	1,93
0,05	0,00	1,00	5,01	4,32	0,69	15,26	1,82
0,00	0,50	0,50	4,82	4,41	0,73	14,92	2,39
0,00	0,25	0,75	6,90	6,32	1,25	17,15	3,24
0,00	0,00	1,00	5,82	5,03	0,75	15,52	2,56

Por meio de espectroscopia dispersiva de raios-X foi feito o mapeamento da superfície do material conforme mostram as Figuras 3.16-3.19, assim como os espectros de raios-X dos sistemas. A Figura 3.16 foi analisada tanto com elétrons retroespalhados quanto com elétrons secundários. Os elétrons secundários são elétrons de baixa energia, que são utilizados para imagens de alta resolução. Estas imagens indicaram que alguns poros podem ser fases precipitadas no contorno de grão apresentando uma menor densificação em relação ao restante do material. Comparando as imagens de MEV com o dados de densificação, percebe-se que os sistemas com maior proporção de fases segregadas são os menos densos. Além disso, como a fase precipitada é mais mole, algumas podem ter sido arrancadas durante o polimento, influenciando no processo de análise.

Análise de microsonda representada pelos espectros de raios-X foi realizada no grão e contorno de grão proporcionando dados semi-quantitativos das distribuições dos dopantes. Pelos resultados obtidos, percebe-se que ocorre uma maior concentração de cobalto, manganês e crômio nas regiões de contorno de grão e de poros, incluindo as segregações. Já o estanho e o nióbio estão distribuídos de uma maneira mais uniforme pelos sistemas.



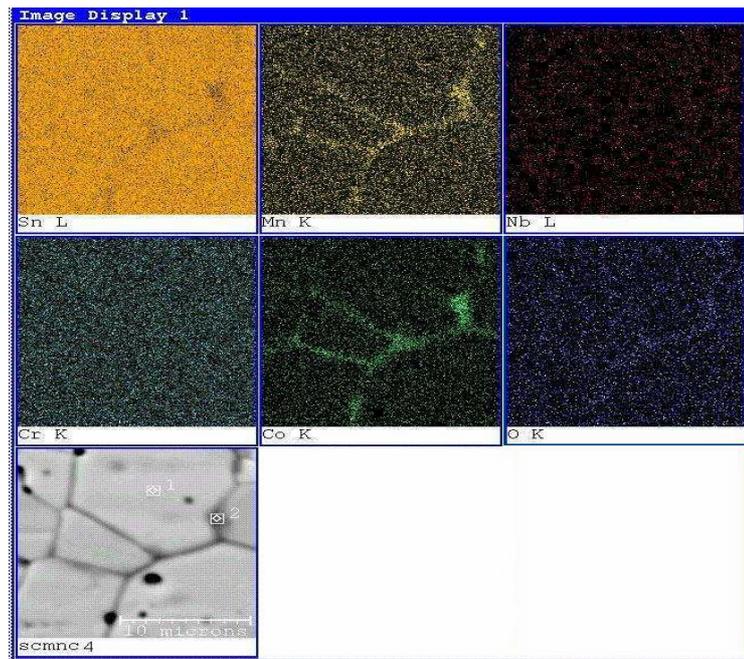
(a)



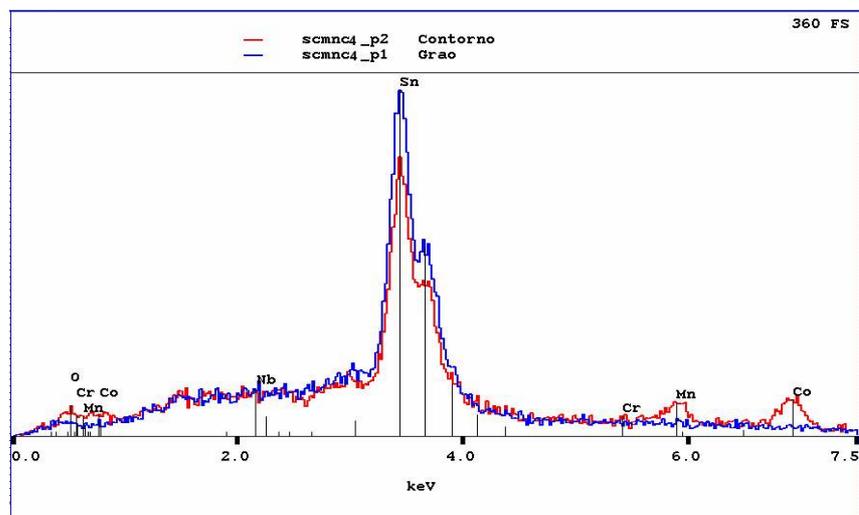
(b)

FIGURA 3.16 - Espectroscopia dispersiva de raios-X para o sistema SCMNC1, com 0,00 e 1,00% em mol de CoO e MnO₂ respectivamente, sinterizado a 1300⁰C, por 1:30h.

- a) Mapeamento da superfície do material.
- b) Espectro de raios-X do sistema.



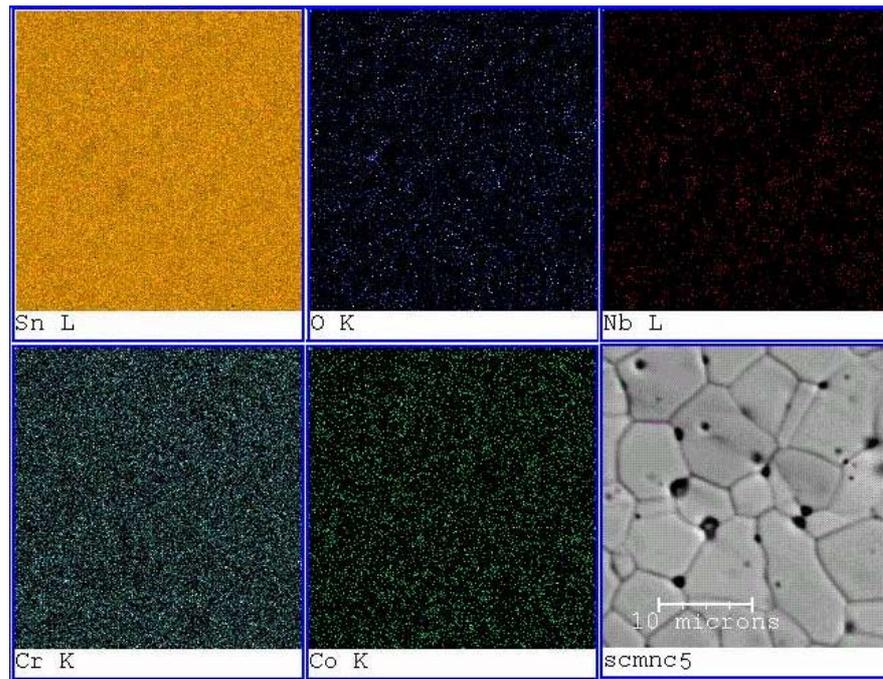
(a)



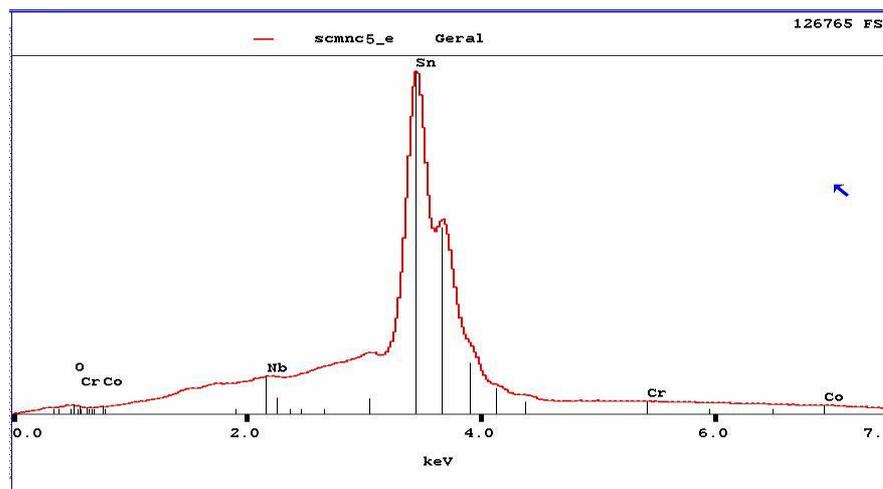
(b)

Figura 3.17 - Espectroscopia dispersiva de raios-X para o sistema SCMNC4, com 0,75 e 0,25% em mol de CoO e MnO₂, respectivamente, sinterizado a 1300^oC, por 1:30h.

- a) Mapeamento da superfície do material.
- b) Espectro de raios-X do sistema



(a)



(b)

FIGURA 3.18 - Espectroscopia dispersiva de raios-X para o sistema SCMNC5, com 1,00 e 0,00% em mol de CoO e MnO₂, respectivamente, sinterizado a 1300^oC, por 1:30h.

a) Mapeamento da superfície do material .

b)Espectro de raios-X do sistema.

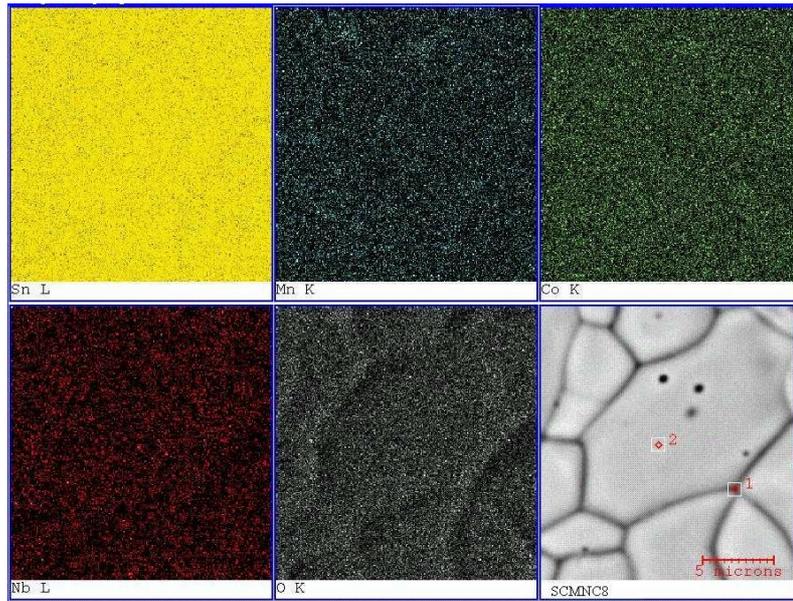


FIGURA 3.19 - Espectroscopia dispersiva de raios-X para o sistema SCMNC8, com 0,50% em mol de CoO e MnO₂, respectivamente, sem Cr₂O₃ na composição, sinterizado a 1300^oC, por 1:30h.

Os histogramas das Figuras 3.20-3.23 dão as proporções relativas destas distribuições. Percebe-se que existe uma grande concentração de manganês, cobalto, cromo e de oxigênio na região de fases segregadas. O manganês e o cobalto além de influírem na densificação, juntamente com o cromo agem como aceptores de elétrons. Estes propiciam a adsorção de espécies de oxigênio que são as responsáveis pela barreira de potencial, melhorando assim o coeficiente de não linearidade (α) do sistema. Estas características irão influir na tensão de ruptura do material, pois uma elevada concentração de cargas negativas no contorno de grão aumentam significativamente a tensão de ruptura do sistema.

O nióbio que é relevante na condutividade do sistema tem uma distribuição mais homogênea, este comportamento, permite uma elevada concentração de cargas positivas no bulk do material, possibilitando o fluxo de elétrons no interior dos grãos. Levando assim, a um aumento da condutividade do sistema. Conforme pode ser visto nos histogramas relacionados na região onde ocorre a presença de fases segregadas, há uma maior concentração de determinados dopantes, provavelmente relacionados á presença de estannatos.

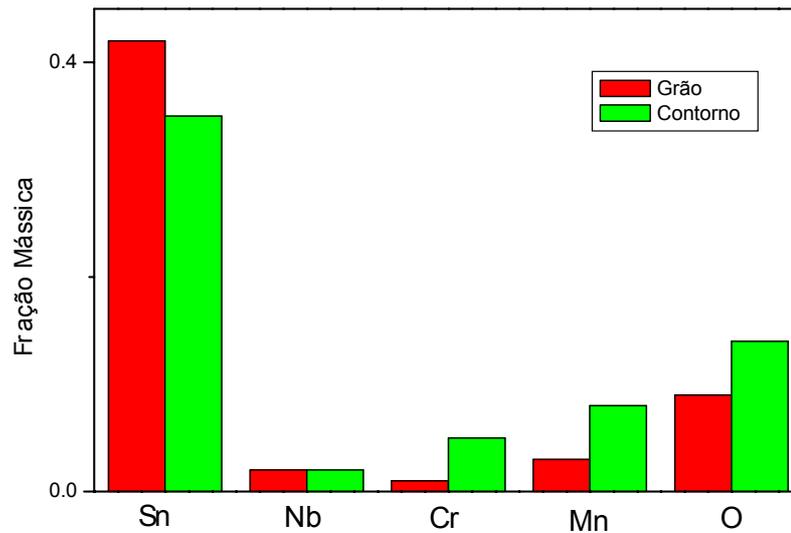


FIGURA 3.20 - Histograma do sistema SCMNC1, com 0,00 e 1,00% em mol de CoO e MnO₂ respectivamente, mostrando as frações mássicas dos elementos no grão e no contorno. Sinterizado a 1300⁰C, por 1:30h.

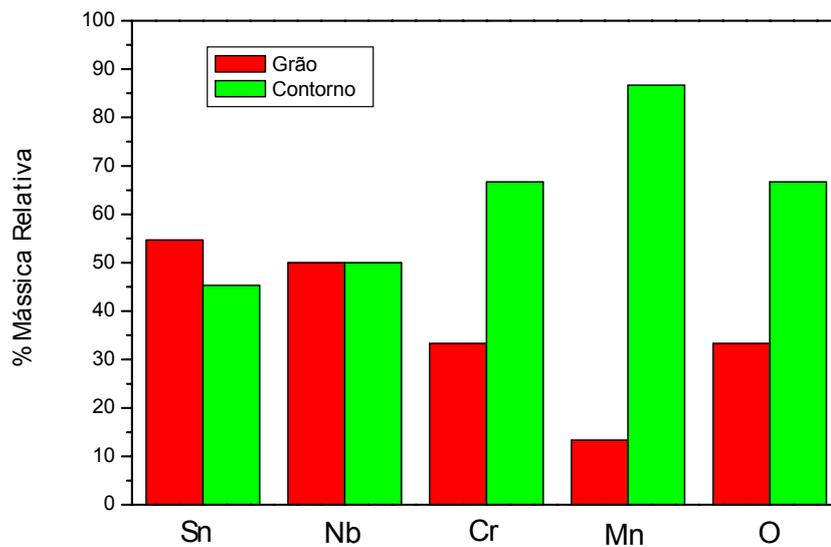


FIGURA 3.21 - Histograma do sistema SCMNC1, com 0,00 e 1,00% em mol de CoO e MnO₂ respectivamente, mostrando as porcentagens mássicas relativas dos elementos no grão e no contorno. Sinterizado a 1300⁰C, por 1:30h.

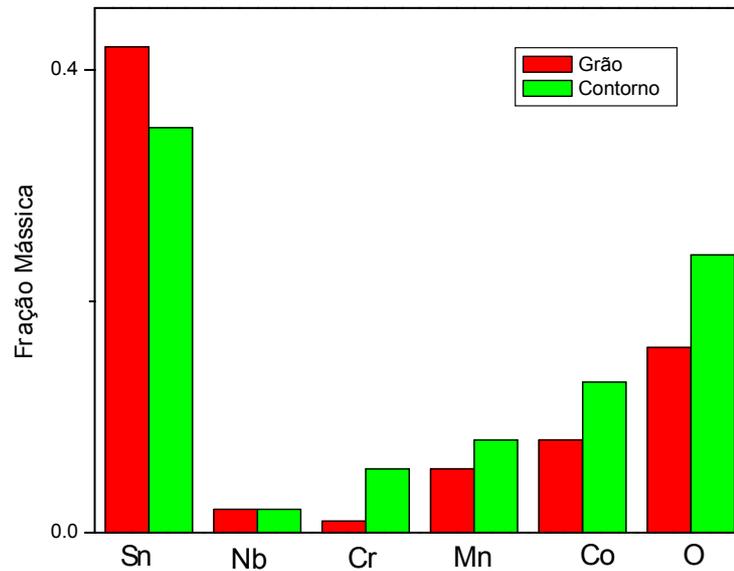


FIGURA 3.22 - Histograma do sistema SCMNC4, com 0,75 e 0,25% em mol de CoO e MnO₂ respectivamente, mostrando as frações mássicas dos elementos no grão e no contorno. Sinterizado a 1300⁰C, por 1:30h.

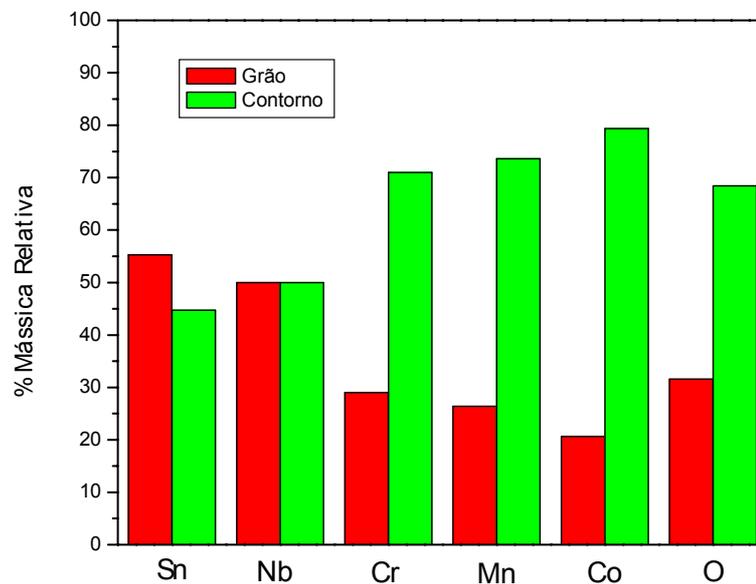
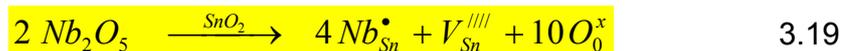
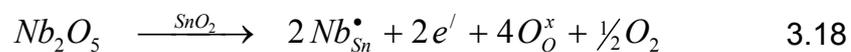


FIGURA 3.23 - Histograma do sistema SCMNC4, com 0,75 e 0,25% em mol de CoO e MnO₂ respectivamente, mostrando as porcentagens mássicas relativas dos elementos no grão e no contorno. Sinterizado a 1300⁰C, por 1:30h.

3.4 - Medidas Eléctricas

O comportamento elétrico dos sistemas apresentou diferenças a medida em que se variou a concentração dos dopantes. Vários pesquisadores^{13,28} estudaram a influência dos óxidos trivalentes nas propriedades elétricas dos varistores a base de ZnO. Estes óxidos em baixas concentrações são incorporados na composição química do varistor reduzindo a resistividades elétrica do grão e melhorando a não linearidade⁷⁷⁻⁷⁹, os óxidos divalentes, além de influírem no processo de densificação, também tem esta propriedade. Por outro lado conforme já citado, os óxidos +5, como o nióbio, geram defeitos que levam a um aumento na condutividade eletrônica na rede do SnO₂, devido á substituição do Sn⁺⁴ pelo Nb⁺⁵, formando uma solução sólida na rede, conforme as reações 3.18-3.19.



As tabelas 3.4 e 3.5, mostram os valores obtidos de α e E_R através de medidas $J \times E$ para os sistemas SCMNC4,5 a temperatura de sinterização de 1300 °C e taxas de resfriamento (TR) em 10 e 2 °C min⁻¹, com tempo de sinterização de 1:30h e 2h.

TABELA 3.4 - Tempo de sinterização: 1:30h.

% mol CoO	% mol MnO ₂	TR = 10°C.cm ⁻¹		TR = 2°C.cm ⁻¹	
		α	E_R (V.cm ⁻¹)	α	E_R (V.cm ⁻¹)
0,75	0,25	17	5906	21	4000
1,00	0,00	40	7000	49	4106

TABELA 3.5 - Tempo de sinterização: 2h.

% mol CoO	% mol MnO ₂	TR = 10°C.cm ⁻¹		TR = 2°C.cm ⁻¹	
		α	E_R (V.cm ⁻¹)	α	E_R (V.cm ⁻¹)
0,75	0,25	6	4208	4	4187
1,00	0,00	23	2050	24	2240

Estes resultados, mostram os parâmetros: temperatura de sinterização em 1300°C, isoterma de 1h30min, taxa de resfriamento de 2°C.min⁻¹ como os mais eficientes. Sendo então estendidos aos outros sistemas. O valor do o coeficiente não linear(α) para o sistema SCMNCx aumentou consideravelmente quando a taxa de resfriamento foi reduzida. Leite et al⁸⁰, reportaram, que taxas de resfriamento lentas, proporcionam uma maior eficiência na oxidação do CoO durante o resfriamento em

580°C e na redução em 1100°C, conforme foi mostrado pelas reações 3.6-3.9. Este processo, favorece a estabilização dos carreadores minoritários na interface do contorno de grão, aumentando assim, o número de barreiras efetivas.

As Figuras 3.24 e 3.25 apresentam os diagramas de curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para os sistemas SCMNC4 e SCMNC5 em vários parâmetros.

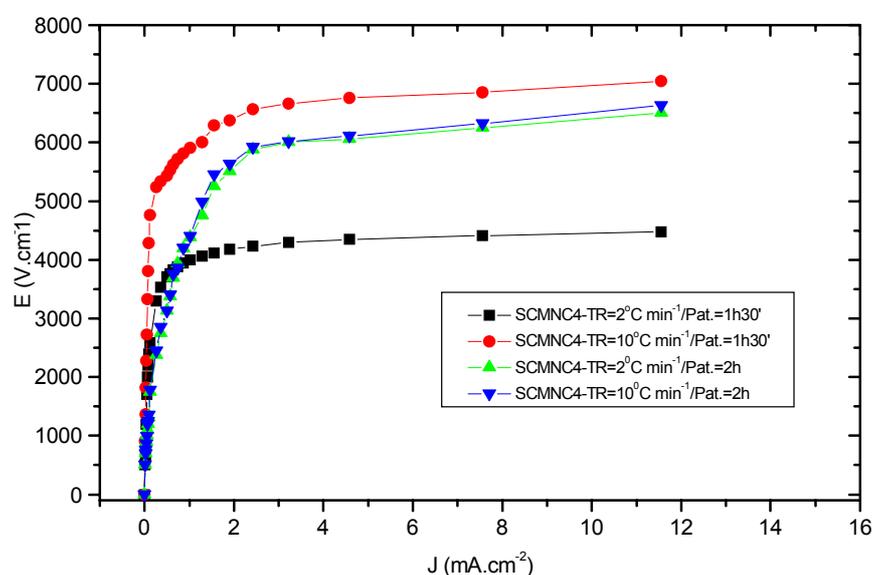


FIGURA 3.24 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC4 à temperatura de sinterização 1300°C e taxas de resfriamento 10 e 2 °C min⁻¹.

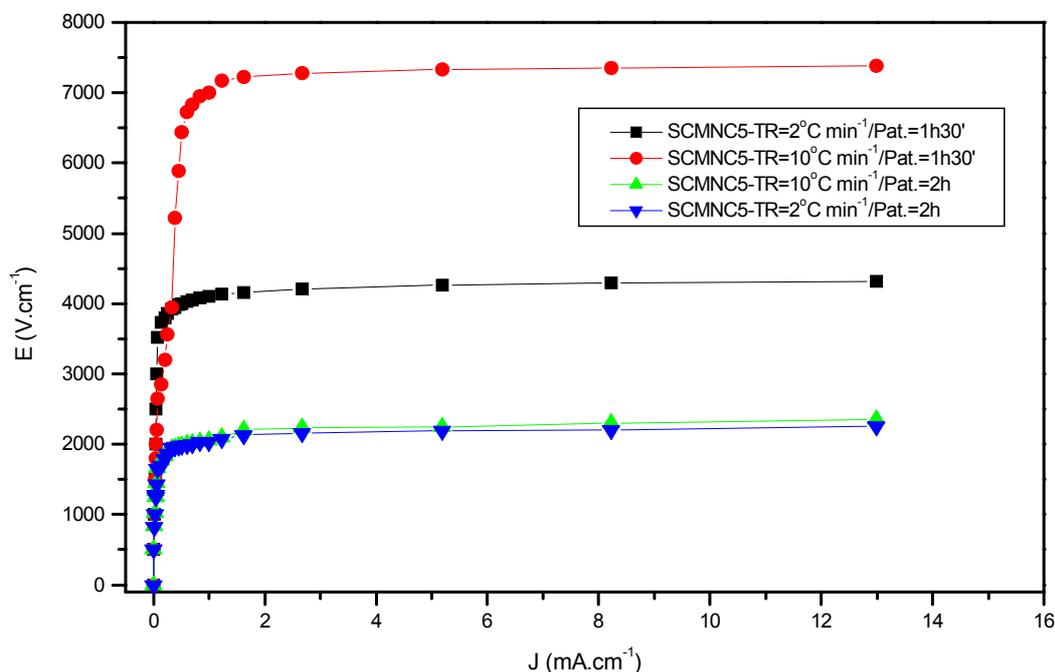


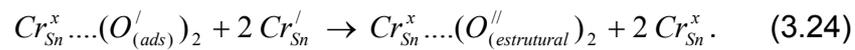
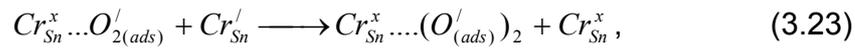
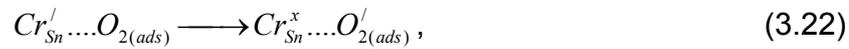
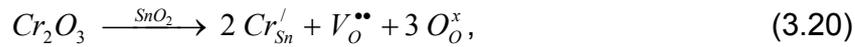
FIGURA 3.25 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC5 à temperatura de sinterização 1300°C e taxas de resfriamento 10 e 2 °C min⁻¹

A Tabela 3.6 apresenta os resultados tensão de ruptura (E_r) e coeficiente de não linearidade (α) obtidos para as composições analisadas sob diversas atmosferas. O sistema SCMNC1 apresentou elevada resistividade não sendo possível obter seu coeficiente de não linearidade. Os outros sistemas que apresentaram maiores concentrações de MnO_2 também mostram ser resistivos. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que o manganês além de agir como um agente densificante também atua como aceptor de elétrons na matriz de estanho, conforme visto pelas reações 3.25-3.29, pois estando localizado no contorno de grão aumenta muito a densidade de cargas negativas nesta região. Devendo ser levado em conta que, também o cromo está bastante concentrado nesta região, conforme pode ser visto pelos espectros de EDX (Fig.3.16-3.17) e pelos histogramas (Fig. 3.20-3.23). Além disso estes primeiros sistemas apresentaram uma densificação relativamente baixa, com

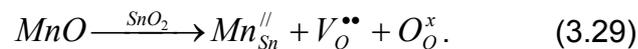
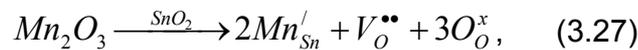
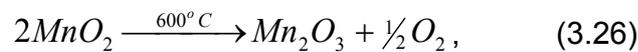
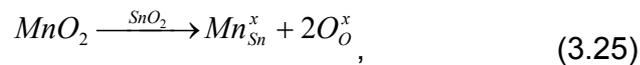
muitos poros e fases segregadas formando um filme na região de contorno de grão diminuindo assim o número de barreiras efetivas. Nos sistemas SCMNC8,9 não houve a adição de cromo, e observou-se que as amostras continuaram apresentando comportamento varistor, apesar de os valores para o α serem menores, sendo que a tensão de ruptura diminuiu consideravelmente. Estes resultados corroboram para a proposta de que o manganês age como acceptor de elétrons. A tensão de ruptura diminuiu devido ao fato de que sem a presença do cromo, a densidade eletrônica na região de contorno de grão foi reduzida consideravelmente.

O sistema SCMNC10, não tem a presença dos óxidos de cromo e de manganês, porém este material apresentou uma razoável propriedade varistora, revelando o papel de agente acceptor de elétrons do cobalto.

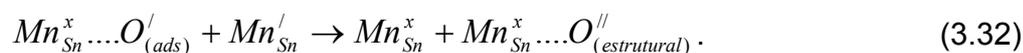
O óxido de cromo, no estado de oxidação +3 pode induzir a adsorção de espécies de oxigênio no contorno de grão, visto que o Cr_{Sn}^I gera sítios favoráveis a adsorção dessas espécies eletrofilicas. Kim et al⁸¹ reportaram que as energias de ativação das espécies de O^I e O^{II} na superfície de SnO_2 são iguais á 0,6 e 1,0 eV, respectivamente. Resultados que foram corroborados por Bueno⁸² para o sistema Sn.Co.Nb.Cr, com valores de 0,7 e 1,0 eV. A atuação do cromo é ilustrada pelas reações 3.20-3.24. Estas reações representam o mecanismo que origina os defeitos carregados negativamente na interface de grão, que são os responsáveis pela adsorção das espécies de oxigênio responsáveis pela elevação da altura da barreira de potencial e conseqüentemente por um melhor coeficiente de não linearidade.



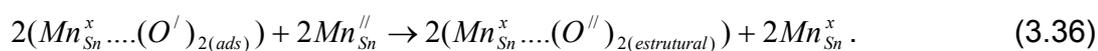
O cobalto e o manganês no estado de oxidação +2 e +3 influem na adsorção de espécies de oxigênio gerando defeitos na região de contorno de grão conforme as reações 3.25-3.29.



Na superfície do grão de SnO₂, ocorre a adsorção das espécies de oxigênio, as reações 3.30-3.32 ilustram este processo com o manganês no estado de oxidação +3 agindo como acceptor destas espécies



As reações 3.33-3.36 ilustram este processo com o manganês no estado de oxidação +2 agindo como acceptor das espécies de oxigênio.



O mecanismo das reações 3.30 -3.36 pode ser extrapolado para o cobalto.

TABELA 3.6 - Tensão de ruptura e o coeficiente não-linear, para os sistemas varistores SCMNCx com X= 1-5,8-10; sinterizados numa isoterma de 1300°C por 1h30min. com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e resfriamento de 2°C.min⁻¹, apresentando suas respectivas variações nas concentrações dos dopantes.

<i>Atmosfera tratamento</i>	<i>Ar Estático</i>	<i>Oxigenio</i>	<i>Nitrogênio</i>	<i>Retratamento Oxigênio</i>
1,0 % MnO₂ 0,0 % CoO 0,05 % Cr₂O₃	<i>Er = --- α = ---</i>	<i>Er = --- α = ---</i>	<i>Er = --- α = ---</i>	<i>Er = --- α = ---</i>
0,75 % MnO₂ 0,25 % CoO 0,05 % Cr₂O₃	<i>Er = 16 848 α = 13</i>	<i>Er = --- α = ---</i>	<i>Er = --- α = ---</i>	<i>Er = --- α = ---</i>
0,50 % MnO₂ 0,50 % CoO 0,05 % Cr₂O₃	<i>Er = 5 904 α = 14</i>	<i>Er = 6 814 α = 18</i>	<i>Er = 6 636 α = 13</i>	<i>Er = 6 947 α = 27</i>
0,25 % MnO₂ 0,75 % CoO 0,05 % Cr₂O₃	<i>Er = 4 000 α = 21</i>	<i>Er = 5 108 α = 28</i>	<i>Er = 3 980 α = 19</i>	<i>Er = 5 925 α = 35</i>
0,00 % MnO₂ 1,00 % CoO 0,05 % Cr₂O₃	<i>Er = 4 106 α = 49</i>	<i>Er = 4 382 α = 65</i>	<i>Er = 4 136 α = 46</i>	<i>Er = 4 575 α = 75</i>
0,50 % MnO₂ 0,50 % CoO 0,00 % Cr₂O₃	<i>Er = 3 612 α = 12</i>	<i>Er = 3 695 α = 13</i>	<i>Er = 3 574 α = 12</i>	<i>Er = 3 710 α = 14</i>
0,25 % MnO₂ 0,75 % CoO 0,00 % Cr₂O₃	<i>Er = 2 888 α = 11</i>	<i>Er = 2 927 α = 12</i>	<i>Er = 2 810 α = 10</i>	<i>Er = 3 083 α = 13</i>
0,00 % MnO₂ 1,00 % CoO 0,00 % Cr₂O₃	<i>Er = 4920 α = 21</i>	<i>Er = 5127 α = 23</i>	<i>Er = 2815 α = 12</i>	<i>Er = 5206 α = 24</i>

As Figuras 3.26 e 3.31 ilustram as curvas JxE para os sistemas SCMNCx tratados em atmosfera de ar estagnado, N₂ e O₂. As amostras que sofreram tratamento térmico em atmosfera de N₂ e O₂, foram sinterizadas a 1300°C por 1:30 hora e resfriadas a 2°C. min⁻¹ até a temperatura ambiente e então, tratadas a 900°C por 60 minutos em atmosfera de oxigênio. Em seguida, foram realizadas as medidas elétricas. Depois, as amostras foram tratadas novamente em nitrogênio e caracterizadas; logo após, retradas em atmosfera de oxigênio com nova caracterização para confirmar o efeito cíclico⁸³. Os resultados do coeficiente não linear (α) e tensão de ruptura (Er), mostraram que as características não ôhmicas das amostras foram afetadas visivelmente pela atmosfera. Pode-se observar, a partir destes gráficos, que há um aumento da corrente de fuga quando tratamos as amostras com atmosfera de nitrogênio. Uma possível explicação para este comportamento é a redução do número de barreiras efetivas. Podemos exemplificar com o sistema SCMNC4, no qual a Voltagem por barreira (Vb) quando sinterizado em ar ambiente é 2,33. Quando tratado em atmosfera de nitrogênio, cai para 2,32 (Tabela 3.8) ou seja, uma queda de 4% em relação ao valor inicial. Porém após o retratamento em atmosfera de oxigênio sobe para 3,45; apresentando um aumento de 33% .

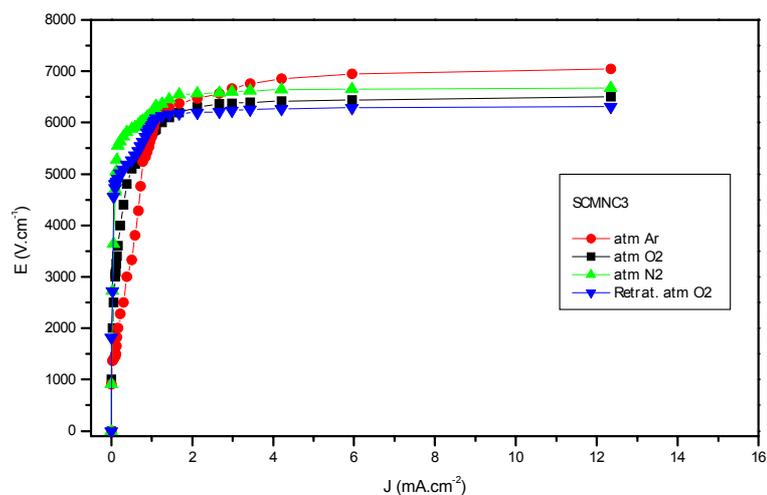


FIGURA 3.26 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC3 (0,50% em mol de MnO₂ e 0,50% em mol de CoO). Tratada termicamente a 900°C em diferentes atmosferas.

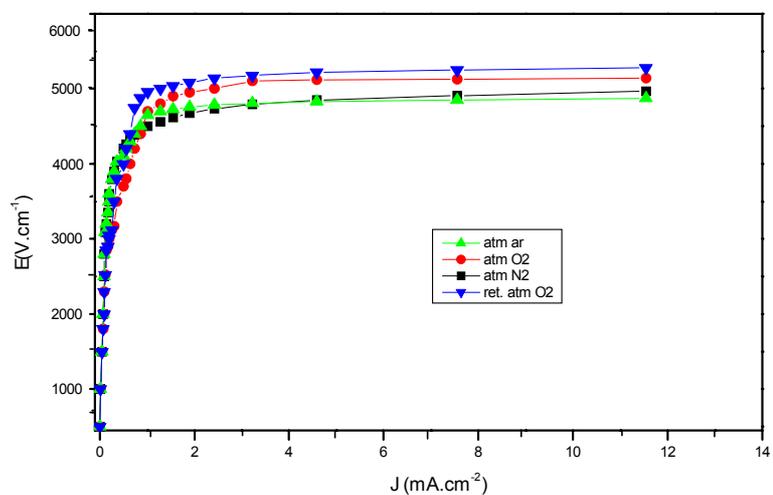


FIGURA 3.27 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC4 (0,25% em mol de MnO₂ e 0,75% em mol de CoO). Tratada termicamente a 900°C em diferentes atmosferas.

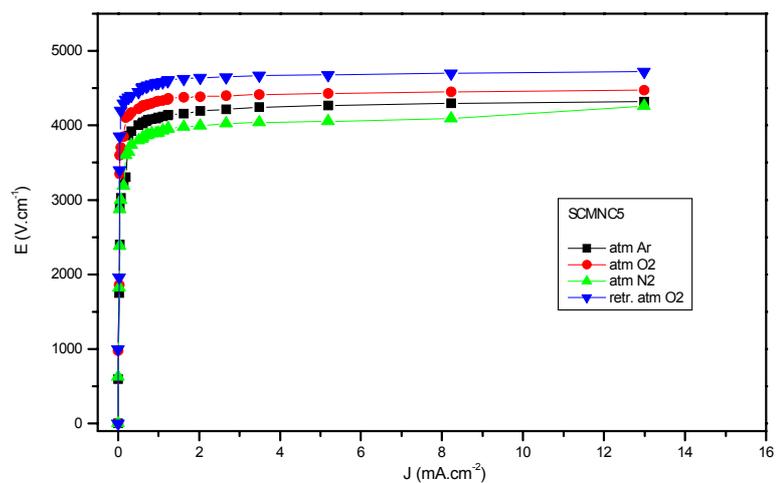


FIGURA 3.28 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC5 (0,00% em mol de MnO₂ e 1,00% em mol de CoO). Tratada termicamente a 900°C em diferentes atmosferas.

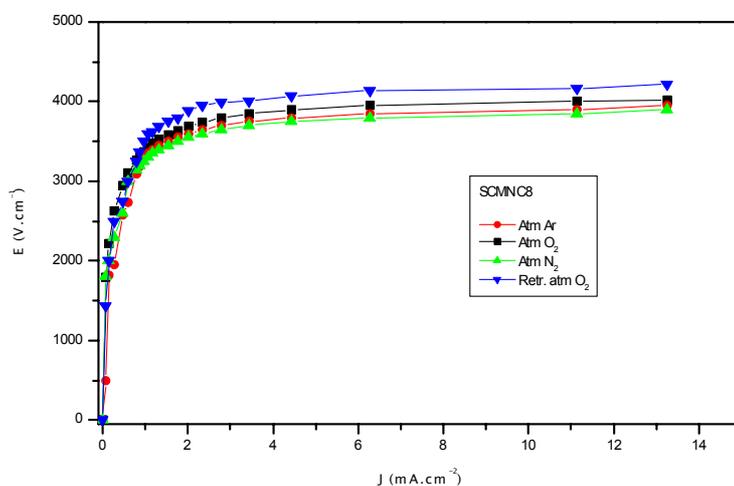


FIGURA 3.29 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC8 (0,50% em mol de MnO₂ e 0,50% em mol de CoO, sem Cr₂O₃). Tratada termicamente a 900°C em diferentes atmosferas.

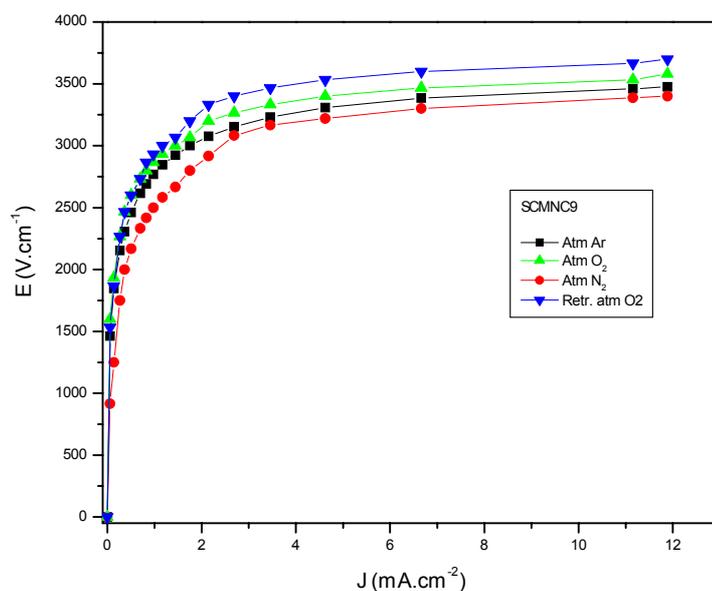


FIGURA 3.30 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC9 (0,25% em mol de MnO₂ e 0,75% em mol de CoO, sem Cr₂O₃). Tratada termicamente a 900°C em diferentes atmosferas.

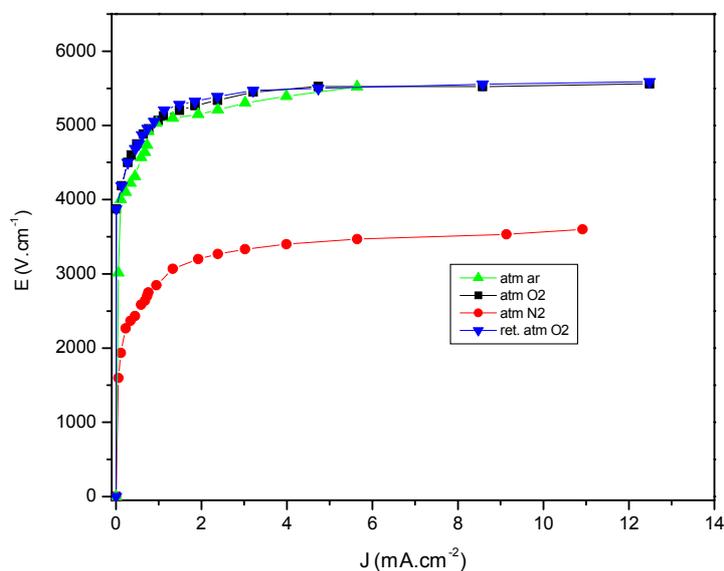


FIGURA 3.31 - Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para o sistema SCMNC10 (1,00% em mol de CoO, sem a presença de MnO₂ e Cr₂O₃). Tratado termicamente a 900°C em diferentes atmosferas.

As propriedades não-ôhmicas podem ser restauradas ao seu comportamento original quando o varistor é novamente submetido ao tratamento térmico em atmosfera de O_2 , conforme visto na Figura 3.32. Esta reversibilidade é relacionada ao grau de oxidação do contorno de grão da cerâmica varistora. Neste processo, o papel das espécies de oxigênio no contorno de grão é essencial para a compreensão do mecanismo pelo qual este processo dinâmico afeta as propriedades não-ôhmicas dos sistemas varistores.

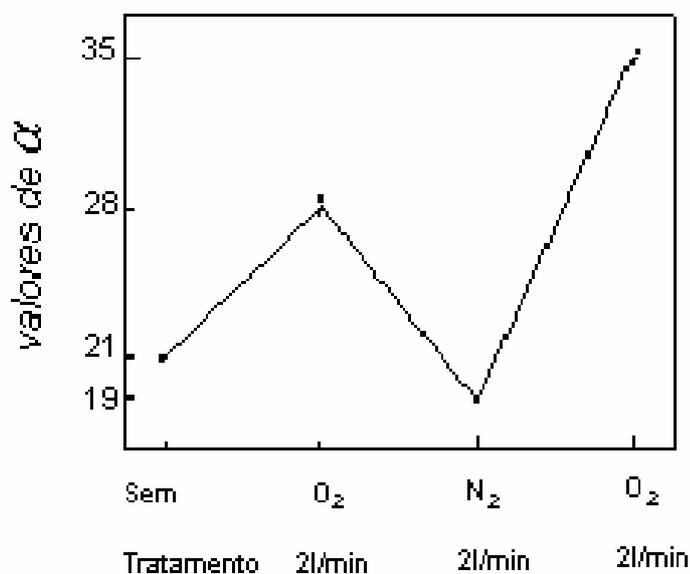
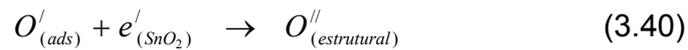
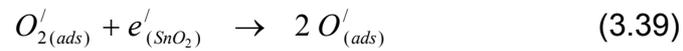
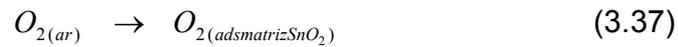


FIGURA 3.32 - Reversibilidade dos coeficientes não lineares (α) no sistema SCMNC4 (0,05; 0,25 e 0,75% em mol de Cr_2O_3 , MnO_2 e CoO respectivamente), após tratamentos térmicos à $900^{\circ}C$ em atmosferas oxidantes e redutoras.

A mudança na tensão de ruptura para um campo elétrico mais baixo, sugere o decréscimo na concentração de defeitos aceitadores, o que irá reduzir a barreira de Schottky, que é considerada como a origem da não linearidade nos sistemas varistores⁸⁴. O decréscimo na altura da barreira resultará numa menor tensão de ruptura, maior corrente de fuga e menor coeficiente de não linearidade. Existem vários modelos que explicam a formação da barreira de potencial pela adsorção de espécies de oxigênio em grãos de ZnO próximos ao contorno de grão, sendo que estas espécies podem ser consumidas pelo gás hidrogênio especialmente a temperaturas elevadas⁸⁵.

Este modelo de adsorção pode ser estendido para o gás nitrogênio. A diminuição da área superficial coberta de oxigênio adsorvidos e a concentração em excesso de íons induzido pela reação do gás nitrogênio, induz ao decréscimo na altura da barreira de potencial, responsáveis pelas pequenas mudanças na tensão de ruptura na presença do gás nitrogênio, este efeito é mostrado nas Figuras 3.26 -3.31.

A quantidade de oxigênio adsorvido por unidade de volume do SnO₂ aumenta com a diminuição do tamanho de grão pois o número de contornos cresce junto com o número de barreiras efetivas contribuindo para o melhoramento da sensibilidade que leva a altas tensões de ruptura. A hipótese de que um dos principais transportadores de carga são essencialmente espécies de oxigênio adsorvidas no contorno de grão, pode ser verificado através de tratamento térmico do sistema varistor á base de SnO₂, em atmosfera de oxigênio e nitrogênio, previamente sinterizado em ar. As reações 3.37-3.40, mostram a transferência eletrônica da região de contorno de grão na matriz SnO₂ dopada com cromo, cobalto e manganês, para as espécies de oxigênio adsorvidas.



A Tabela 3.8 mostra a variação do campo elétrico por barreira efetiva (E_b) sob diferentes atmosferas para os sistemas em estudo. Percebe-se que o aumento e decréscimo do campo de ruptura (E_r), está associada ao número de barreiras efetivas, que por sua vez está associado com o tamanho de grão (\bar{d}), a espessura fixa da amostra (D) e ao campo elétrico por barreira (E_b); conforme a equação 3.41, que segue:

$$E_r = \frac{D \cdot E_b}{\bar{d}}$$

3.41

Na maioria dos sistemas os valores obtidos, ainda são pequenos comparados com a barreira de voltagem esperada para o SnO_2 (~3,6 eV). Os resultados da Tabela 3.7 reforçam a proposta de que o oxigênio adsorvido no contorno de grão é a principal fonte de cargas negativas minoritárias responsáveis pelo comportamento não linear do sistema varistor á base de SnO_2 .

TABELA 3.7 - Campo de ruptura (E_r) e Campo por barreira (E_b) para os sistemas pesquisados

Sistema	\bar{d} (μm)	E_r (V.cm^{-1})			E_b (V.cm^{-1})		
		Ar	N ₂	O ₂	Ar	N ₂	O ₂
1,0 % MnO ₂ 0,0 % CoO 0,05 % Cr ₂ O ₃	8,35	----	----	----	----	----	----
0,75 % MnO ₂ 0,25 % CoO 0,05 % Cr ₂ O ₃	7,48	16 848	----	----	12,6	----	----
0,50 % MnO ₂ 0,50 % CoO 0,05 % Cr ₂ O ₃	6,69	5 904	6 636	6 947	3,95	4,44	4,64
0,25 % MnO ₂ 0,75 % CoO 0,05 % Cr ₂ O ₃	5,83	4 000	3 980	5 925	2,33	2,32	3,45
0,00 % MnO ₂ 1,00 % CoO 0,05 % Cr ₂ O ₃	5,01	4 106	4 136	4 575	2,06	2,08	2,30
0,50 % MnO ₂ 0,50 % CoO 0,00 % Cr ₂ O ₃	4,82	3 612	3 574	3 710	1,74	1,72	1,88
0,25 % MnO ₂ 0,75 % CoO 0,00 % Cr ₂ O ₃	6,90	2 888	2 810	3 083	1,99	1,93	2,12
0,00 % MnO ₂ 1,00 % CoO 0,00 % Cr ₂ O ₃	5,82	4920	2815	5206	2,86	1,64	3,03

A Tabela 3.8 mostra que a influência do cromo nas propriedades varistoras é melhor que a do manganês, quando os sistemas SCMNC3,4,5,8,9 e 10 são submetidos à tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. Pelos resultados apresentados nota-se que o cromo é mais eficiente que o manganês na adsorção das espécies de oxigênio, provavelmente porque o cromo apresente uma maior energia de

interação com o oxigênio^{35,86,87}. Como já citado, o *band gap* do SnO₂ é cerca de 3,6 eV; com o máximo da banda de valência vindo dos níveis 2p do oxigênio e o mínimo da banda de condução dos níveis 5s do estanho. O dopante crômio tem forte efeito nas propriedades elétricas do SnO₂, o que é uma consequência dos níveis 3d, que emergem no meio do *band gap*. No processo de adsorção, ao mesmo tempo que a molécula de O₂ se dissocia em novas espécies, a região de contorno propicia uma estabilidade à estas espécies, fazendo que elas se mantenham adsorvidas. Na matriz dopada, a energia de interação é maior que no sistema sem dopantes, sendo que os orbitais dx-y do crômio interagem com os oxigênios da matriz, enquanto que os orbitais dx₂-y₂ do crômio interagem com os orbitais 2p do oxigênio adsorvido⁸⁹.

Este processo de adsorção provoca alterações nas propriedades varistoras do SnO₂, diminuindo o *gap* com a interação do O₂ na superfície, e aumentando qualitativamente o caráter semicondutor do sistema.

TABELA 3.8 - Eficiência relativa dos dopantes cromo e manganês na resposta varistora após tratamento térmico à 900°C , isoterma de 1hora e vazão de O₂ de 2l.min⁻¹.

<i>Sistemas</i>	<i>Atmosfera Ar Estático</i>	<i>Atmosfera O₂</i>	<i>Varição (%)</i>
0,50 % MnO ₂ 0,50 % CoO 0,05 % Cr ₂ O ₃	<i>Er</i> = 5904 <i>α</i> = 14	<i>Er</i> = 6947 <i>α</i> = 27	17,7 92
0,25 % MnO ₂ 0,75 % CoO 0,05 % Cr ₂ O ₃	<i>Er</i> = 4000 <i>α</i> = 21	<i>Er</i> = 5925 <i>α</i> = 35	48 66
0,00 % MnO ₂ 1,00 % CoO 0,05 % Cr ₂ O ₃	<i>Er</i> = 4106 <i>α</i> = 49	<i>Er</i> = 4575 <i>α</i> = 75	11 53
0,50 % MnO ₂ 0,50 % CoO 0,00 % Cr ₂ O ₃	<i>Er</i> = 3612 <i>α</i> = 12	<i>Er</i> = 3710 <i>α</i> = 14	2,7 16
0,25 % MnO ₂ 0,75 % CoO 0,00 % Cr ₂ O ₃	<i>Er</i> = 2888 <i>α</i> = 11	<i>Er</i> = 3083 <i>α</i> = 13	6,7 18,2
0,00 % MnO ₂ 1,00 % CoO 0,00 % Cr ₂ O ₃	<i>Er</i> = 4920 <i>α</i> = 21	<i>Er</i> = 5206 <i>α</i> = 24	5,8 14,3

A transferência de carga para a superfície do grão de um material varistor faz com que a densidade eletrônica aumente em relação ao centro formando uma superfície de carga negativa no contorno de grão.

A Figura 3.33 ilustra como o sistema se comporta durante a adsorção de oxigênio no contorno de grão.

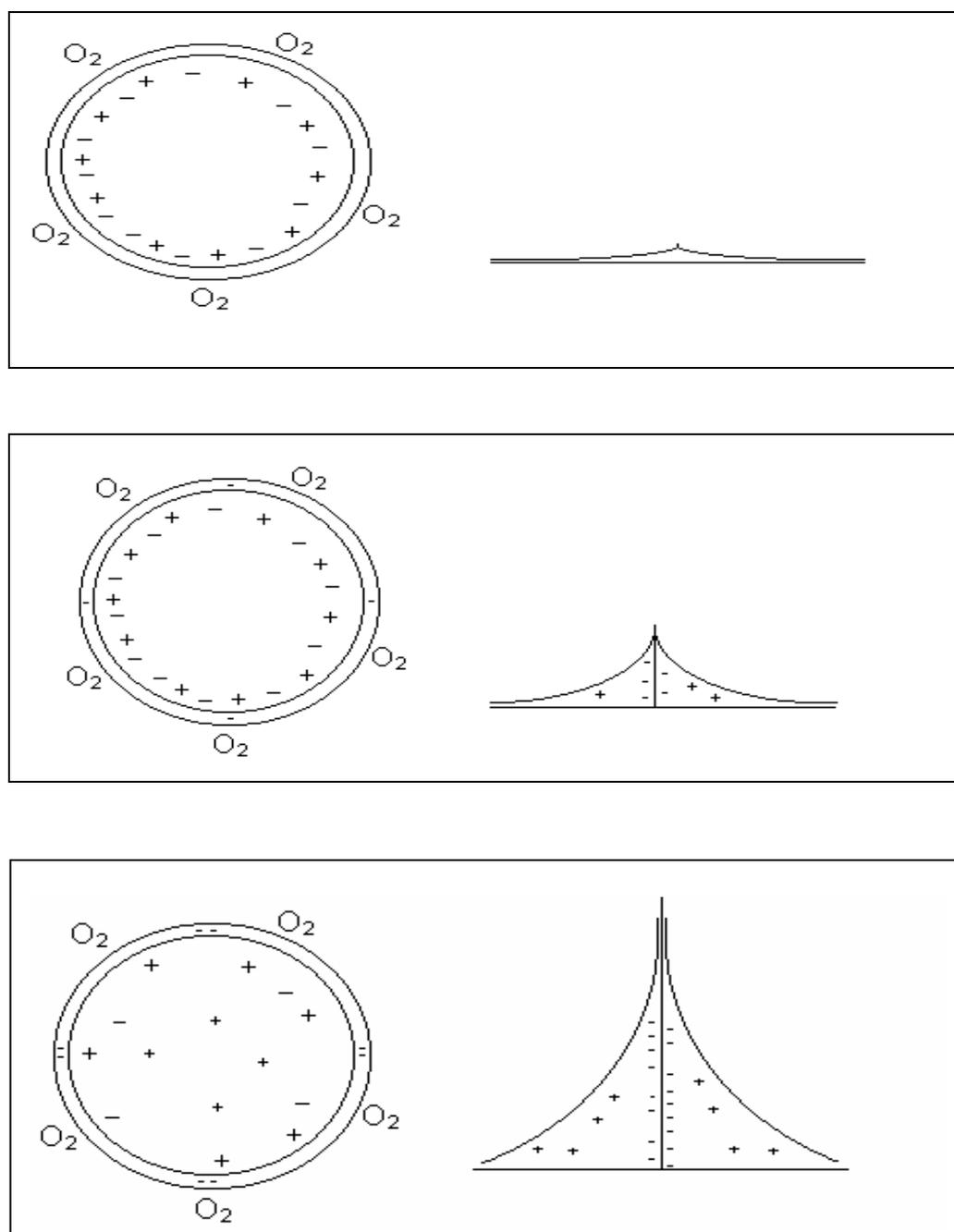


FIGURA 3.33 - Os três estágios de adsorção de oxigênio, na região de contorno de grão.

As cargas (+) significam, $V_o^{\bullet\bullet}$, Nb_{Sn}^{\bullet} , V_{Co}^{\bullet} e as cargas (-) $V_{Sn}^{\bullet\bullet\bullet}$, Co_{Sn}^{\bullet} , Cr_{Sn}^{\bullet} , Mn_{Sn}^{\bullet} , O_2^{\bullet} , O^{\bullet} , $O^{\bullet\bullet}$.

Foram mostrados três estágios de adsorção do oxigênio para a formação da dupla camada elétrica e seu efeito na dupla barreira de Schottky:

- a) Início da adsorção do O_2 pela superfície do SnO_2 .
- b) Formação da dupla camada elétrica, com a transferência das cargas negativas dos dopantes na região do contorno de grão para o oxigênio criando as espécies de oxigênio O_2^{\bullet} , O^{\bullet} , $O^{\bullet\bullet}$.
- c) Estabilização da dupla camada elétrica e formação da barreira de Schottky, responsável pelas propriedades não-lineares do sistema varistor.

CAPÍTULO 4

4 - CONCLUSÕES

➡ O sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, com 1% em mol de CoO apresentou o maior coeficiente de não-linearidade. Foi ressaltado o papel do cobalto em promover a densificação, mediante a criação de vacâncias de oxigênio e em proporcionar uma cerâmica com melhores propriedades varistoras.

➡ A adição de MnO_2 ao sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, produziu cerâmicas menos densas, grãos maiores juntamente com poros e fases segregadas que dificultaram a densificação do material. Esta baixa densificação é ainda mais acentuada pela capacidade deste óxido em aniquilar as vacâncias de oxigênio. A microestrutura resultante mostrou ser muito dependente da presença do cromo, que influenciou na solubilidade do manganês, levando a um aumento da porosidade e segregação na região de contorno de grão. Entretanto, os sistemas $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{MnO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ mostraram ser muito densos e com uma distribuição no tamanho de grão mais homogênea.

Por promover um aumento na concentração das cargas negativas na região de contorno de grão e associado as mesmas propriedades apresentadas pelo cobalto e cromo, estes sistemas apresentaram uma elevada tensão de ruptura, sendo que, para o sistema com 1% em mol de MnO_2 não foi possível a obtenção da tensão de ruptura e do coeficiente de não-linearidade.

➡ O Cr_2O_3 elevou em muito o coeficiente não-linear dos sistemas. O tratamento térmico com posterior tratamento estatístico dos dados, destacou a eficiência do cromo na adsorção de espécies de oxigênio em relação ao manganês; na formação da barreira de potencial e como consequência no aumento do caráter varistor.

➡ Por meio de espectroscopia dispersiva de raios-X, foram analisadas as fases segregadas através de microsondas, que indicaram a presença de “Mn, Co, Cr e Oxigênio” na região de contorno de grão, enquanto que o Nb e o Sn, tiveram uma distribuição homogênea na região de grão e de contorno de grão, indicando uma melhor solubilidade no sistema.

CAPÍTULO 5

5 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS



Calcular a altura e largura da barreira de potencial por intermédio da técnica de impedância, assim como a densidade de carga no grão e na região de contorno de grão.



Analisar por meio de medidas de EPR, as espécies de oxigênio adsorvidas na região de contorno de grão.



Caracterizar por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HTM) associado a um sistema de microanálise por energia dispersiva de raios-X (EDS) as espécies de fases segregadas.



Estudar o comportamento dos sistemas , variando a concentração do óxido de nióbio ou tântalo, para a possível obtenção de varistores com baixa tensão de ruptura.

CAPÍTULO 6

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. & KYNGERY, W. "*Physical Ceramics". Principles for ceramics Science and Engineering*. New York, John Wiley & Sons, Cap 2, 1997.
2. AITICHSON, R. E. "ZnO Varistors". *J. Appl. Sci.*, **5**(10): 305, 1954.
3. WYCKOFF, R. W. G. *Crystal Structure*. Inter Science, New York, 1951. p.4.
4. MARLEY, J. A. & MAC AVOY, T. C. "Barrier Voltage Measurement in Semiconductor". *J. Appl. Phys.*, **32**(16): 2504, 1961.
5. MORRISON, R. S.; "Selectivity in semiconductor gas sensors". *Sensors and Actuators*, **12**(4): 425, 1963.
6. VALEV, K. S. & MASHKOVICH, K. "Nonlinear semiconducting based upon ZnO-TiO₂". *Sov. Phy. Tech. Phys.*, **2**: 1533, 1957.
7. MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T. & IIDA, Y. "Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**(10): 1275, 1969.
8. GUPTA, T. K. & CARLSON, W. G. "Barrier voltage and its effect on stability of ZnO varistors". *J. Appl. Phys.*, **53**(11): 7401, 1982.
9. FUJITSU, S.; TOYODA, H. & YANAGIDA, H. "Origin of ZnO varistor". *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(4): C-71, 1987.
10. EGASHIRA, M.; SHIMIZU, Y.; TADAO, Y. & SAKO, S. "Variations in I-V characteristics of oxide semiconductors induced by oxidizing gases". *Sensors and Actuators-B*, **36**: 67, 1996.
11. LEVINSON, L. M. & Philipp, R. H. "Zinc oxide varistors". *Ceramic Bulletin*, **67**(4): 639, 1986.
12. PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor". *Ceramics International*, **25**: 1, 1999.
13. INADA, M. & MATSUOKA, M. "Formation mechanism of nonohmic ZnO ceramics; additives and interfaces in electronic ceramics". *Advances in Ceramics*, **7**: 91, 1983.
14. LEITE, E. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors". *Journal of materials science*, **27**: 5325, 1992.
15. LEVINSON, L. M. & HILL, D. C. "*Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics*". *Advances in Ceramics*. Vol 1, Columbus, American Ceramic Society, 1981. p. 4.

16. GUPTA, T. K. "Application of zinc oxide varistors". *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7): 1817, 1990.
17. CLARKE, D. R. "Varistors ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(3): 485, 1999.
18. MAHAN, G. D.; LEVINSON, L. M. & PHILIPP, H. R. "Theory of conduction in ZnO varistors". *J. Appl. Phys.*, **50**(4): 2799, 1979.
19. Li, C. W. & Kingery, W. D. "Solute segregation at grain boundaries in polycrystalline Al_2O_3 ". *Advances in Ceramics*. Vol 10, Columbus, American Ceramic Society, 1984. p. 368.
20. BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; CASSIA-SANTOS, M. R. & LONGO, E. "Varistores a base de SnO_2 : estado da arte e perspectivas". *Ceramica*, **46**(299): 2000.
21. MATSUOKA, M. "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**(6): 736, 1971.
22. EDA, K. "Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**(5): 2964, 1978.
23. GUPTA, T. K. & CARLSON, W. G. "A grain boundary – defect model for instability of ZnO varistor". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **8**: 855, 1983.
24. HOWER, P. L. & GUPTA, T. K. "A barrier model for ZnO varistors". *J. Appl. Phys.*, **50**(7): 4847, 1979.
25. PIKE, G. E. "Semiconducting polycrystalline ceramics" *Mater. Sci. Technol.*, Vol 11, Edward J. Publisher: VCH, Weinheim, Germany, 1994 p. 731.
26. PIKE, G. E. & SEAGER, C. H. "The dc voltage dependence of semiconductor grain-boundary resistance". *J. Appl. Phys.*, **50**(5): 3414, 1979.
27. LEITE, E. R., "Novo Modelo de Degradação de Varistores de ZnO", São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1990. Dissertação de Mestrado.
28. PIANARO, S. A., "Varistores de ZnO: Fatores Determinantes em suas Propriedades Elétricas", São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1990. Dissertação de Mestrado.
29. GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. & Hower, P. L. "Current instability phenomena in ZnO varistors under a continuous ac stress". *J. Appl. Phys.*, **52**(6): 4104, 1981.
30. GOUVEIA, H.; LAS, W. C.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A. & GOUVÊA, D. "Sinterização do Dióxido de Estanho Dopado com Manganês". *Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. Blumenau, Santa Catarina, 1994, Vol. II, p.1032.
31. SANTHOSH, P. N.; POTDAR, H. S. & DATE, S. K. "Chemical synthesis of a new tin dioxide based (SnO_2 : Co, Al, Nb) varistor". *J. Mater. Res.*, **12**(2): 326, 1997.

32. MAKAROV, V. O. "Novel Varistor Material Based on Tungsten Oxide". *J. Mat. Sci.*, **13**(13): 937, 1994.
33. CHENG, J. J. & WU, J. M. "Effect of Mn on the Electrical-Properties of (Ba, Bi, Nb) - added TiO₂ Ceramics Prepared by the Sol-Precipitation Method". *Mat. Chem. And Phys.*, **48**(2): 129, 1997.
34. YANG S. L. & WU, J. M. "Effects of Nb₂O₅ of in (Ba,Bi,Nb)-added TiO₂ ceramic varistors". *J. Mat. Res.*, **10**: 345, 1995.
35. BUENO, P. R.; CAMARGO, E.; LONGO, E.; LEITE, E.; PIANARO, S. A. & VARELA, J. A. "Effect of Cr₂O₃ in the Varistor Behavior of TiO₂". *J. Mat. Sci. Letter*, **15**: 2048, 1996.
36. SUZUKI, M.; MURAOKA, M.; SAWADA & MATSUSHITA, J. "Sintering of Indium - Tin - Oxide with Vanadium Oxide Adittive", *J. Mat. Sci. an Eng. B – Sol. State Mat. for adv. Tech.*, **54** (1-2): 46, 1998.
37. JARZEBSKI, Z. M. & MARTON, J. P. "Physical properties of SnO₂ materials I: preparation and defect structure". *J. of Electrochem. Soc.*, **123**: 199C, 1976.
38. BAUR, W. H. "Über die Veifeinerung der KristallsrukturbEstimung Einiger Vertreter des Rutitypes: TiO₂, SnO₂, GeO₂ und MgF₂". *Acta Crystallog.*, **9**: 515, 1956.
39. ZAHARESCU, M.; MIHAIU, S.; ZUCA, S. & MATIASOVSKY, K. "Contribution to the study of SnO₂ - based ceramics. Part I - High-temperature interactions of tin (IV) oxide with antimony (III) oxide and copper (II) oxide". *J. of Materials Sci.*, **26**: 1666, 1991.
40. PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Effect of Bi₂O₅ addition on the microstructure and electrical properties of the SnO₂.CoO.Nb₂O₅". *J. Mat. Sci. Lett.* **16**: 634, 1997.
41. RANTALA, T.; LANTTO, V. & RANTALA, T. "Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide". *Sensor and Actuators*, **B 47**: 59, 1998.
42. CERRI, J. A.; LEITE E. R.; GOUVÊA, D.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(3):799, 1996.
43. DUVIGNEAUD, P. H. & REIGHARD, D. "Ativaded Sintering of Tin Oxide" *Science of Sintering*. Faenza, 1980. p. 287.
44. GOODMAN, J. T. & GREGG, S. J. "The production of active solids by thermal decomposition-pat XI: The heart treatment of precipitated stannic oxide". *J. Chem. Soc.*, **82**: 1162, 1960.

45. VALERIA-LONGO, P., “*Estudo mecânico-quântico da sinterização dos óxidos de estanho e de titânio puros e em solução*”, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1999. Dissertação de mestrado, p.116.
46. BURKE, J. E. & COBLE, R. L. “*Sintering in Ceramics*”. Progress in ceramic science. Vol 3, USA, Pergamon Press, 1963. p.197.
47. VARELA, J. A. & LONGO, E. “Princípios de sinterização em estado sólido – parte I”. *Cerâmica*, **30**(172): 95, 1984.
48. KIMURA, T.; INADA, S. & YAMAGUCHI, T. “Microstructure development in SnO₂ with and without additives”. *Journal of Materials Science*, **24**: 220, 1989.
49. PARK, S. J.; HIROTA, K. & YAMAMURA, H. “Densification of nonadditives SnO₂ by Hot Isostatic Pressing”. *Ceram. Int.*, **10**(3): 115, 1984.
50. VARELA, J. A.; LONGO, E.; BARELLI, N.; TANAKA, A. S. & MARIANO, W. A. “*Sinterização do óxido de estanho em várias atmosferas*”. *Cerâmica*, **31**: 241, 1985.
51. BONNET, J. P.; DOLET, N. & HEINTZ, J. M. “Low-temperature sintering of 0.99SnO₂.0,01CuO: influence of copper surface diffusion”. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**: 1163, 1996.
52. ZUCA, S.; TERZI, M.; ZAHARESCU, M. & MATIASOVIKY, K. “Contribution to the structure of SnO₂-based ceramics. Part II- Effect of various oxide additives on the sintering capacity and electrical conductivity of SnO₂”. *J. Mat. Sci.*, **26**: 1673, 1991.
53. YUAN, D. W.; WANG, S. F.; HUEBNER, W. & SIMKOVICH, G. “The effect of Li-salt additions on the densification of tin oxide”. *J. Mater. Res.*, **8**: 7, 1993.
54. CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; GOUVÊA, D. & LONGO, E. “Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(3): 799, 1996.
55. VARELA, J. A.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SHAMUZZOHA, M. & BRADT, R. C. “Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics”. *Ceramics International*, **25**: 253, 1999.
56. SAHAR, M. R. & HASBULLAH, M. “Properties of SnO₂ - Based Ceramics”. *J. Mat. Sci.*, **30**: 5304, 1995.
57. LAS, W. C.; DOLET, N.; DORDOR, P. & BONNET, J. P. “Influence of additives on the electrical properties of dense SnO₂ - based ceramics”. *J. Appl. Phys.*, **74**(10): 6191, 1993.
58. YOUNGJUN, W.; JINFENG, W. & LIANYI, Z.; “Electrical properties of SnO₂-ZnO-Nb₂O₅ varistor sistem”. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**: 96, 2000.
59. CASTRO, M. S. & ALDAO, C. M. “Characterization of SnO₂-varistors with different additives”. *J. of European Ceram. Soc.*, **18**: 2233, 1998.

60. GOUVEIA, D.; VARELA, J. A.; SANTILLI, C. V. & LONGO, E. "Effect of niobia on the sintering of SnO₂". Science of Sintering – New Directions of Materials Processing and Microstructural Control. New York, Plenum Press, 1989. p. 529.
61. PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "A new SnO₂-based varistor system". *J. Mat. Sci. Lett.* **14**: 692, 1995.
62. ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M.; PIANARO, S.A. & ROCHA, M. R. "Nonlinear electrical behavior of the SnO₂.CoO.Ta₂O₅ system". *J. of Mat. Sci. Lett.* **17**: 577, 1998.
63. OLIVEIRA, M. M.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Efeito do Al₂O₃ na microestrutura e propriedade elétrica no varistor a base de SnO₂". *Anais do 44º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica*. São Pedro, São Paulo, 2000, p. 483.
64. PIZARRO, A. R., "Influência de Dopantes na Degradação do Varistor à Base de SnO₂", São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1997. Tese de Doutorado, p. 103.
65. CHANG, S-C. "Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements". *J. Vac. Sci. Technol.* **17**(1): 366, 1980.
66. MOLTAJI, H. O.; BUBAN, J. P.; ZABORAC, J. A. & BROWNING, N. D. "Simulating the oxygen k-edge spectrum from grain boundaries in ceramic oxides using the multiple scattering methodology". *Micron*, **31**: 381, 2000.
67. BUSCAGLIA, V.; NANNI, P., BATTILIANA, G.; ALIPRANDI, G. & CARRY, C. "Reaction sintering of aluminum titanate.1.Efect of MgO addition". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**: 411, 1994.
68. LANGE, N. A. "Langel's Handbook of Chemistry". New York, McGraw-Hill, 1985. p. 3.
69. WATARI, K.; YASUOKA, M.; VALLECILLOS, M. C. & KANZANI, S. "Reaction process and densification process of mixed alpha/beta-sialon ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**(12): 173, 1995.
70. SATO, E. & CARRY, C. J. "Effect of powder granulometry and pretreatment on sintering behavior of submicron-grained". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**(1): 9, 1995.
71. INADA, M. "Microstructure of nonohmic zinc-oxide ceramics". *Jpn. J. Appl Phys*, **17**(4): 673, 1978.
72. EDA, K.; INADA, M. & MATSUOKA, M. "Grain-growth control in ZnO varistors using seed grains". *J. Appl. Phys.*, **54**(2): 1095, 1983.
73. JOSS, H. D., "Initial Stage Sintering of Tin Oxide", University of Washington – 1975 – MSC thesis, p. 132.

74. WHITTEMORE, O. J. & VARELA, J. A. "Inicial Sintering of SnO₂". *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(11): 154, 1981.
75. DIBB, A.; TEBCHERANI, S. M.; LACERDA, W.; SANTOS, M. R. C.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Influence of the simultaneous addition of MnO₂ and CoO on SnO₂-based ceramic system properties". *J. Mat. Lett.*, **46** (1): 39, 2000.
76. DIBB, A.; TEBCHERANI, S. M.; CASSIA-SANTOS, M. R.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "MnO₂ influence on the electrical properties of SnO₂ - based ceramic systems". *Key Engineering Materials, Advanced Material II*, **189**: 161, 2001.
77. SHOUXIANG, H.; SHILIANG, W.; YUCHUN, X. & XINGJIAO. "IEEE Trans. Comp. Agrids Many. Technol.". **CMT-8**: 525, 1985.
78. MIYOSHI, T.; MAEDA, K.; TAKAHASHI, K. & YAMAGAKI, T. "Advances in Ceramics". Vol. 1, Columbus, American Ceramic Society, 1981. p. 251.
79. OKUMA, H.; AMIJI, N.; SUZUKI, M. & TANNO, Y. "Advances in Ceramics". Vol. 7, Columbus, American Ceramic Society, 1983. p. 259.
80. LEITE, E. R.; NASCIMENTO, A. M.; BUENO, P. R.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO₂ based varistor". *J. of Mat. Sci: Mat. in Electron.*, **10**: 321, 1999.
81. KIM, M. C.; SONG, K. H.; PARK, S. J. "Isothermal capacitance transient spectroscopy study on trap levels in polycrystalline SnO₂ ceramics". *J. Mater Res*, **8** (6): 1368, 1993.
82. BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA ; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy". *J. Appl. Phys.*, **84**: 3700, 1998.
83. SANTOS, M. R. C.; BUENO, P. R.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2): 161, 2001.
84. GREUTER, F. & BLATTER, G. "Electrical-properties of grain-boundaries in polycrystalline compound semiconductors". *Semicond. Sci. Tech.*, **5**(2): 111, 1990.
85. FUJITSU S.; TOYODA H. & KOUMOTO K. "Simultaneous measurement of electrical-conductivity and the amount of adsorbed oxygen in porous ZnO". *B. Chem. Soc. Jpn.*, **61**(6): 1979, 1988.
86. RANTALA, T. S.; LANTTO, V. & RANTALA, T. T. "A cluster Approach for modelling of surface characteristics of stannic oxide". *Physica Scripta*, **T54**:252, 1994.
87. BLAUSTEIN, G.; CASTRO, M. S. & ALDAO, C. M., "Influence of frozen distributions of oxigen vacancies on tin oxide conductance"; *Sensor and Actuators*, **B 55**: 33, 1999.

88. VASCONCELLOS, L. A. S., "*Modelagem de Formação de Barreira de Potencial em Varistores de ZnO*", São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2000. Tese de Doutorado, p. 62.