

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

**CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS
VARISTORES A BASE DE SnO_2 - MnO_2**

Marcelo Ornaghi Orlandi

São Carlos
(2002)

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

**CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS
VARISTORES A BASE DE SnO₂ - MnO₂**

Marcelo Ornaghi Orlandi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Elson Longo

Co-orientador : Dr. Edson Roberto Leite

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos
(2002)

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

O71cs

Orlandi, Marcelo Ornaghi.

Caracterização de sistemas varistores a base de SnO₂-
MnO₂ / Marcelo Ornaghi Orlandi. -- São Carlos : UFSCar,
2002.

107 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2002.

1. Propriedades elétricas. 2. Cerâmica. 3. Dióxido de
estanho. 4. Espectroscopia de impedância. 5. Atmosfera de
oxigênio. I. Título.

CDD: 620.11297(20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à Fabiana, e ao meu pai, Sergio.

VITAE DO CANDIDATO

Licenciado em Física pela UFSCar (2000).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
MARCELO ORNAGHI ORLANDI
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 02 / 08 / 2002.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ELSON LONGO - Orientador
DQ - UFSCar

Prof. Dr. EDGAR DUTRA ZANOTTO
DEMa - UFSCar

Prof. Dr. SIDNEI ANTONIO PIANARO
DEMa - UEPG

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos professores Elson Longo e Edson Roberto Leite pela oportunidade de realizar este trabalho e pela orientação.

À Fabiana, uma pessoa maravilhosa que Deus colocou na minha vida, pelo incentivo, ajuda e compreensão nos momentos mais difíceis dessa trajetória.

Ao meu pai, Sergio, que ao seu modo sempre acreditou em mim e na minha capacidade de realizar este trabalho.

Ao Paulo Bueno, um grande amigo sem a qual a conclusão desse trabalho não teria sido realizada, pela paciência, discussões e pela disponibilidade em me ajudar em todos os momentos.

Ao meu irmão, Murilo, pelo incentivo e amizade.

Aos amigos do LIEC, Mario (Lemão), Cristiano, Maria Rita, Sérgio (Zé Bobina), Adeilton, Moizinho, Presley, Neftaly, Gustavo, Maurício (Sussu), Danilo, Carlos Davison, pela amizade ao longo desses dois anos.

Agradeço às meninas que dividiram sala comigo, Ingrid, Cris Vila, Suely e Vânia pelo companheirismo.

Aos demais colegas do LIEC, que conviveram comigo nesses dois anos de trabalho.

Aos amigos da minha turma de graduação que me incentivaram a realizar esse trabalho, Ricardo (Prancha), Cassius, Alexandre Costa, Flávio (Jaú) e Robson Favaretto.

A todos os outros amigos que não foram citados mas que me apoiaram ao longo dessa trajetória, minha gratidão.

Aos professores do DF, Cesar Constantino e Paulo Daniel Emmel pelas discussões e pela ajuda nos momentos difíceis, o meu muito obrigado.

Aos membros da banca examinadora, pelas sugestões que contribuíram para a melhoria do trabalho.

À Dani e ao Ismael por sempre estarem dispostos a me ajudar, muito obrigado.

Ao Geraldo pela atenção e ajuda prestada nesses dois anos, muito obrigado.

À FAPESP, por acreditar na realização do trabalho e conceder uma ajuda financeira de vital importância, muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o efeito da adição de Nb_2O_5 nas propriedades elétricas e microestruturais de cerâmicas a base de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$. Foi também estudado o efeito do tratamento térmico em atmosfera oxidante sobre essas propriedades. O sistema de partida foi 99,5% SnO_2 -0,5% MnO_2 em mol, que é um sistema denso mas não apresenta propriedades não-ohmicas. A adição de Nb_2O_5 ao sistema proporciona um aumento no número de portadores de carga na matriz do SnO_2 e o sistema passa a ter propriedades varistoras. Entretanto, o sistema contendo 0,25% em mol de Nb_2O_5 apresentou alta porosidade, devido à diminuição nas propriedades de sinterização do sistema com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , o que impossibilita esse sistema de ser utilizado como varistor.

Um estudo detalhado das propriedades elétricas foi feito por espectroscopia de impedância e mostra que o Nb_2O_5 forma um nível de aprisionamento de elétrons entre a banda de valência e a banda de condução que modifica as propriedades da barreira de potencial formada na região do contorno de grão. Para explicar os resultados, é proposto um modelo de circuito equivalente em paralelo baseado apenas nas contribuições do contorno de grão para as propriedades elétricas.

O tratamento térmico em atmosfera oxidante não alterou as propriedades elétricas dos sistemas devido a uma grande quantidade de precipitados (ricos em oxigênio e manganês) localizados em pontos triplos entre grãos. É proposto que haja um enriquecimento local com espécies de oxigênio adsorvidas nesses precipitados, mas que não alteram as propriedades elétricas macroscópicas dos sistemas estudados.

CHARACTERIZATION OF VARISTORS SYSTEM'S SnO₂-MnO₂ BASED

ABSTRACT

This work focussed on the effect of addition of Nb₂O₅ on the electrical and microstructural properties of SnO₂-MnO₂ based ceramics. It was also studied the effect of heat-treatments in a oxygen-rich atmosphere in these properties. The parent system was 99,5% SnO₂-0,5% MnO₂ in molar ratio, a dense system that did not present non-ohmic behavior. The addition of Nb₂O₅ on this system promoted an increase on the charge carrier number in the SnO₂ matrix and, then, varistor properties were observed. Otherwise, the upper doping level, 0.25% mol of Nb₂O₅ system showed an higher porosity, due to the decrease on the thermal sintering properties, that depleted the varistor characteristic of this system.

A detailed study on the electrical properties were performed using impedance spectroscopy and the obtained results showed that Nb₂O₅ tends to form an electronic trapping level between the valence and the conduction bands, modifying the potential barrier properties formed in the grain boundaries region. In order to explain the obtained results, it was proposed a parallel equivalent circuit model, based on the grain boundaries contributions to electrical properties.

Heat-treatments under oxygen-rich atmosphere did not changed the observed electrical properties in the systems, due to the presence of numerous secondary phases (rich in oxygen and manganese), localized in triple points in the grain boundaries. It is pointed the there is a oxygen local enrichment in these phases, not significantly altering the observed macroscopical electrical characteristics in the analyzed systems.

PUBLICAÇÕES

📖 Orlandi, M.O.; Bueno, P.R.; Santos, M.R.C.; Leite, E.R.; Longo, E. **Estudo dos Mecanismos de Condução por Espectroscopia de Impedância em sistemas não-ôhmicos a base de SnO₂-MnO₂**, publicado nos anais digital do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica.

📖 Santos, M.R.C.; Souza, V.C.; Oliveira, M.M.; Bueno, P.R.; Bacelar, W.K.; Orlandi, M.O.; Barrado, C.M.; Gomes, J.W.; Longo, E.; Leite, E.R.; J.A. Varela **Cerâmicas Eletrônicas a base de SnO₂ e TiO₂**, Cerâmica, 47 [303], 136 (2001).

📖 Bueno, P.R.; Leite, E.R.; Oliveira, M.M.; Orlandi, M.O.; Longo, E. The role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors and formation of the potential barrier. **App. Phys. Lett.**, 79[1], 48 (2001).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA _____	i
AGRADECIMENTOS _____	iii
RESUMO _____	v
ABSTRACT _____	vii
PUBLICAÇÕES _____	ix
SUMÁRIO _____	xi
ÍNDICE DE TABELAS _____	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS _____	xv
1. INTRODUÇÃO _____	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS ____	3
2.1 Varistores Cerâmicos _____	3
2.2 Efeito dos Dopantes em Varistores _____	5
2.3 Efeito da Atmosfera nas Propriedades não-lineares _____	11
2.4 Barreiras de Potencial _____	13
2.5 Espectroscopia de Impedância _____	16
2.5.1 Fundamentos Teóricos _____	17
2.5.2 Circuitos RC Simples _____	21
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL _____	29
3.1 Características dos Óxidos _____	29
3.2 Síntese e Processamento _____	30
3.2.1 Processamento por Mistura de Óxidos _____	31
3.3 Caracterização Estrutural e Morfológica _____	34
3.4 Caracterização Elétrica em Corrente Contínua _____	37
3.5 Caracterização Elétrica em Corrente Alternada _____	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	43
4.1 Medidas Elétricas em Corrente Contínua _____	58
4.2 Medidas Elétricas em Corrente Alternada _____	66
4.3 Efeito do Tratamento Térmico em Atmosfera Oxidante _____	80
5. CONCLUSÕES _____	93

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	_____	94
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	_____	95
APÊNDICE A	_____	101

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 - Impedância de elementos de circuito ideais.	22
Tabela 3.1 - Nomenclatura e composições utilizadas para a preparação das amostras.	29
Tabela 3.2 - Procedência e características físicas e químicas dos óxidos utilizados.	30
Tabela 3.3 - Análise química quantitativa das impurezas presentes no SnO ₂ .	30
Tabela 4.1 - Densidade aparente relativa $[(\rho_a/\rho_t)*100]$ para os sistemas em função da concentração do dopante e do tempo de patamar.	45
Tabela 4.2 - Tamanho médio de grãos para os sistemas com diferentes concentrações de nióbia e tempos de patamar.	55
Tabela 4.3 - Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para os sistemas com 0,5 hora de sinterização.	59
Tabela 4.4 - Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para os sistemas com 1 hora de sinterização.	61
Tabela 4.5 - Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para os sistemas com 2 horas de sinterização.	62
Tabela 4.6 - Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para os sistemas com 4 horas de sinterização.	64
Tabela 4.7 - Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para o sistema SnMnNb _{0,25} .	65

Tabela 4.8 - Valores de energia de ativação (E_a) para alguns sistemas que foram sinterizados com 1 hora de patamar.	77
Tabela 4.9 - Tamanho médio de grão (T_{mg}) dos sistemas antes e após tratamento térmico em atmosfera oxidante.	81
Tabela 4.10 - Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 0,5 hora de sinterização.	84
Tabela 4.11 - Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 1 hora de sinterização.	86
Tabela 4.12 - Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 2 horas de sinterização.	88
Tabela 4.13 - Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 4 horas de sinterização.	90

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 - Circuito em que o equipamento é protegido por varistores.	3
Figura 2.2 - Curva característica de um varistor.	4
Figura 2.3 - Estrutura cristalina do SnO ₂ .	6
Figura 2.4 - Modelo de barreira de potencial proposto por Gupta et al. [27]	13
Figura 2.5 - Modelo de barreira de potencial proposto por Leite et al. [30]	14
Figura 2.6 - Modelo de barreira de potencial proposto por Bueno et al. [31]	15
Figura 2.7 - O vetor impedância Z representado em coordenadas retangulares e polares.	19
Figura 2.8 - Alguns circuitos RC comuns e seus respectivos diagramas de impedância.	23
Figura 2.9 - Representação no plano complexo de um circuito RC ideal em paralelo.	26
Figura 2.10 - Representação no plano complexo de um semicírculo descentralizado ilustrando o ângulo de descentralização $\varphi\pi/2$.	27
Figura 3.1 - Fluxograma do procedimento experimental proposto para a obtenção e caracterização das amostras a base de SnO ₂ -MnO ₂ .	33
Figura 3.2 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-x.	35
Figura 3.3 - Ilustração do dispositivo de medida elétrica em corrente contínua.	38
Figura 3.4 - Ilustração do dispositivo de medida elétrica em corrente alternada.	40

- Figura 4.1 - Curvas da variação relativa da espessura do material em função da temperatura para todas as composições estudadas. 43
- Figura 4.2 - Velocidade de variação relativa da espessura do material por grau Celsius em função da temperatura para todos os sistemas estudados. 45
- Figura 4.3 - Difratoograma de uma amostra padrão de SnO_2 puro com os respectivos índices de Miller indicados. 46
- Figura 4.4 - Difratoogramas dos sistemas com 4 horas de sinterização com a porcentagem em mol de Nb_2O_5 sendo: (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,15; (e) 0,20 e (f) 0,25. 47
- Figura 4.5 - Micrografias para o sistema $\text{SnMn}_{0,5}$ com tempos de sinterização de: a) 1 hora; b) 2 horas e c) 4 Horas. 49
- Figura 4.6 - Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,05}$ com tempos de sinterização de: a) 1 hora; b) 2 horas e c) 4 Horas. 50
- Figura 4.7 - Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,10}$ com tempos de sinterização de: a) 0,5 hora; b) 1 hora; c) 2 horas e d) 4 horas. 51
- Figura 4.8 - Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,15}$ com tempos de sinterização de: a) 0,5 hora; b) 1 hora; c) 2 horas e d) 4 horas. 52
- Figura 4.9 - Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,20}$ com tempos de sinterização de: a) 0,5 hora; b) 1 hora; c) 2 horas e d) 4 horas. 53
- Figura 4.10 - Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$ com tempos de sinterização de: a) 1 hora; b) 2 horas e c) 4 Horas. 53
- Figura 4.11 - Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$ com : a) elétrons secundários e b) elétrons retroespalhados. 54

- Figura 4.12 - Espectroscopia por dispersão de energia de raios-x do sistema $\text{SnMn}_{0,5}$ sinterizado por 4 horas. 55
- Figura 4.13 - Espectroscopia por dispersão de energia de raios-x do sistema $\text{SnMnNb}_{0,2}$ sinterizado por 4 horas. 56
- Figura 4.14 - Tamanho médio de grão em função da concentração de Nb_2O_5 com os seguintes tempos de sinterização: (+) 0,5; (\square) 1; (\circ) 2 e (\triangle) 4 horas. 58
- Figura 4.15 - Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 0,5 hora de sinterização, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (\blacksquare) 0,10%; (\blacktriangle) 0,15% e (\circ) 0,20%. 59
- Figura 4.16 - Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 1 hora de sinterização, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (\times) 0%; (\blacklozenge) 0,05%; (\blacksquare) 0,10%; (\blacktriangle) 0,15% e (\circ) 0,20%. 60
- Figura 4.17 - Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 2 horas de sinterização, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (\times) 0%; (\blacklozenge) 0,05%; (\blacksquare) 0,10%; (\blacktriangle) 0,15% e (\circ) 0,20%. 62
- Figura 4.18 - Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 4 horas de sinterização, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (\times) 0%; (\blacklozenge) 0,05%; (\blacksquare) 0,10%; (\blacktriangle) 0,15% e (\circ) 0,20%. 63
- Figura 4.19 - Campo elétrico por densidade de corrente para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$ com os seguintes tempos de sinterização: (\square) 1; (\circ) 2 e (\triangle) 4 horas. 65
- Figura 4.20 - Diagramas de impedância para o sistema $\text{SnMn}_{0,5}$ com os seguintes tempos de sinterização: (\square) 1; (\circ) 2 e (\triangle) 4 horas. 67

- Figura 4.21 - Diagramas de impedância para os sistemas estudados com os seguintes tempos de sinterização: (a) 0,5 hora; (b) 1 hora; (c) 2 horas e (d) 4 horas. 68
- Figura 4.22 - Modelo de barreira de potencial em varistores de SnO_2 antes (a) e após (b) a adição de Nb_2O_5 no sistema. 69
- Figura 4.23 - Diagrama de impedância, diagrama Bode e o circuito equivalente dos sistemas com 0,5 hora de sinterização. (a) $\text{SnMnNb}_{0,1}$; (b) $\text{SnMnNb}_{0,15}$ e (c) $\text{SnMnNb}_{0,2}$. 71
- Figura 4.24 - Diagrama de impedância, diagrama Bode e o circuito equivalente dos sistemas com 1 hora de sinterização. (a) $\text{SnMnNb}_{0,05}$; (b) $\text{SnMnNb}_{0,1}$; (c) $\text{SnMnNb}_{0,15}$; (d) $\text{SnMnNb}_{0,2}$ e (e) $\text{SnMnNb}_{0,25}$. 72
- Figura 4.25 - Diagrama de impedância, diagrama Bode e o circuito equivalente dos sistemas com 2 horas de sinterização. (a) $\text{SnMnNb}_{0,05}$; (b) $\text{SnMnNb}_{0,1}$; (c) $\text{SnMnNb}_{0,15}$; (d) $\text{SnMnNb}_{0,2}$ e (e) $\text{SnMnNb}_{0,25}$. 73
- Figura 4.26 - Diagrama de impedância, diagrama Bode e o circuito equivalente dos sistemas com 4 horas de sinterização. (a) $\text{SnMnNb}_{0,05}$; (b) $\text{SnMnNb}_{0,1}$; (c) $\text{SnMnNb}_{0,15}$; (d) $\text{SnMnNb}_{0,2}$ e (e) $\text{SnMnNb}_{0,25}$. 74
- Figura 4.27 - Real da capacitância (C') em função da frequência para os sistemas estudados com os seguintes tempos de sinterização: (a) 0,5 hora; (b) 1 hora; (c) 2 horas e (d) 4 horas. 76
- Figura 4.28 - Diagrama de capacitância dos sistemas sinterizados com 1 hora de patamar. 76
- Figura 4.29 - Coeficiente de não linearidade (pontos sólidos) e resistência do contorno de grão (pontos abertos) em função da concentração de Nb_2O_5 para os tempos de sinterização de 1 hora (preto), 2 horas (azul) e 4 horas (vermelho). 77

- Figura 4.30 - Reatância capacitiva em função da frequência em várias temperaturas (em °C) para os sistemas com 1 hora de sinterização. (a) SnMnNb_{0,10} e (b) SnMnNb_{0,15}. 78
- Figura 4.31 - Dependência da frequência de relaxação com a temperatura para os sistemas com 1 hora de sinterização. (a) SnMn_{0,5}; (b) SnMnNb_{0,05}; (c) SnMnNb_{0,10}; (d) SnMnNb_{0,15}; (e) SnMnNb_{0,20}. 79
- Figura 4.32 - Micrografias dos sistemas com 1 hora de sinterização após tratamento térmico em atmosfera oxidante. (a) SnMnNb_{0,05}; (b) SnMnNb_{0,1}; (c) SnMnNb_{0,15}; (d) SnMnNb_{0,2} e (e) SnMnNb_{0,25}. 82
- Figura 4.33 - Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 0,5 hora de sinterização antes (○) e após (■) o tratamento térmico em atmosfera oxidante, com as seguintes concentrações de Nb₂O₅: (a) 0,10%; (b) 0,15% e (c) 0,20%. 83
- Figura 4.34 - Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 1 hora de sinterização antes (○) e após (■) o tratamento térmico em atmosfera oxidante, com as seguintes concentrações de Nb₂O₅: (a) 0,05%; (b) 0,10%; (c) 0,15%; (d) 0,20% e (e) 0,25%. 85
- Figura 4.35 - Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 2 horas de sinterização antes (○) e após (■) o tratamento térmico em atmosfera oxidante, com as seguintes concentrações de Nb₂O₅: (a) 0,05%; (b) 0,10%; (c) 0,15%; (d) 0,20% e (e) 0,25%. 87
- Figura 4.36 - Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 4 horas de sinterização antes (○) e após (■) o tratamento térmico em atmosfera oxidante, com as seguintes concentrações de Nb₂O₅: (a) 0,05%; (b) 0,10%; (c) 0,15%; (d) 0,20% e (e) 0,25%. 89

Figura 4.37 - Diagramas de impedância para os sistemas após serem tratados em atmosfera rica em oxigênio com os seguintes tempos de sinterização: (a) 0,5 hora; (b) 1 hora; (c) 2 horas e (d) 4 horas.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o estudo em cerâmicas eletrônicas tem crescido muito rapidamente e, com isso, atualmente sua produção ocupa um lugar de destaque dentro do mercado de cerâmicas avançadas.

Resistores não-ôhmicos (varistores) são materiais cerâmicos densos, caracterizados por uma resistência elétrica que diminui com o aumento do potencial aplicado, ou seja, são materiais que não obedecem a lei de Ohm:

$$I=U/R, \quad (1.1)$$

em que U é a diferença de potencial aplicada entre dois pontos do circuito, I é a corrente que passa pelo circuito e R é a resistência da amostra. Para os varistores essa equação é modificada pelo fato que a corrente não varia linearmente com o potencial aplicado, ficando

$$I=(U/C)^\alpha, \quad (1.2)$$

em que C é uma constante chamada de resistência não-ôhmica e α é chamado de coeficiente de não linearidade (quando $\alpha = 1$ temos que $C=R$). Quanto maior o valor de α , melhor é o varistor. Além disso, eles devem possuir uma grande capacidade de absorção de energia, que os tornam capazes de serem utilizados, por exemplo, como dispositivos de proteção contra surtos de sobretensão (para-raios). As propriedades destes materiais são altamente dependentes da sua microestrutura resultante, sendo assim, são dependentes também da sua composição química e das condições de tratamento térmico (sinterização) a que são submetidos.

O dióxido de estanho é um dos materiais cerâmicos que apresenta um alto potencial tecnológico, seja para sua utilização em sensores de gases, catalisadores, termistores, filmes finos transparentes e também como varistores, sendo que para cada tipo de utilização deve possuir propriedades físico-químicas e microestruturais diferentes.

Diante de sua baixa densificação quando sinterizado sem adição de dopantes pelo método convencional, o SnO_2 possui alto potencial como sensor de gases.

Como o processo de sinterização é influenciado por dopantes e impurezas, a utilização dos mesmos é necessária para desenvolver propriedades que não são encontradas no material intrínseco. No caso do SnO_2 , a adição de alguns dopantes divalentes aumenta significativamente a densidade do composto. Entretanto, o SnO_2 dopado com apenas esse tipo de dopante não possui características não-ohmicas, não sendo possível utilizá-lo como varistores. A adição simultânea de dopantes pentavalentes V_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 torna o composto denso e com características não lineares, tendo potencial para ser utilizado como varistor.

Essas características não lineares são altamente influenciadas pelas barreiras de potencial eletrostático que são formadas na região de contorno de grão. Diante da relativamente recente descoberta que o dióxido de estanho pode ser utilizado como varistor, há a necessidade de um melhor entendimento dos mecanismos de formação de barreiras de potencial efetivas na região do contorno de grão e de quais tipos de dopantes devem ser utilizados para se obter uma melhoria na propriedade varistora.

Neste trabalho, variou-se a concentração de Nb_2O_5 e o tempo de sinterização com o objetivo de entender melhor o papel da adição de dopantes pentavalentes num composto de SnO_2 dopado com óxidos de metais de transição (MnO_2 neste caso) e qual a modificação (se é que existe alguma) que o Nb_2O_5 gera na formação das barreiras de potencial e consequentemente nas propriedades elétricas dos sistemas a base de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 VARISTORES CERÂMICOS

Cerâmicas varistoras foram desenvolvidas no início dos anos 30 com o intuito de substituir os retificadores a base de selênio para proteção de sistemas de telefonia. Os materiais desenvolvidos pela *Bell System* consistiam de compactos de partículas de SiC parcialmente sinterizados. Sucessivas melhorias, principalmente na parte de processamento, foram alcançadas até que em 1969 Matsuoka [1] anunciou o desenvolvimento de varistores a base de ZnO.

Funcionalmente, varistores são equivalentes ao diodo Zener “back-to-back” e são utilizados em paralelo nos circuitos para protegê-los contra surtos de voltagem. A Figura 2.1 ilustra um circuito protegido com varistores.

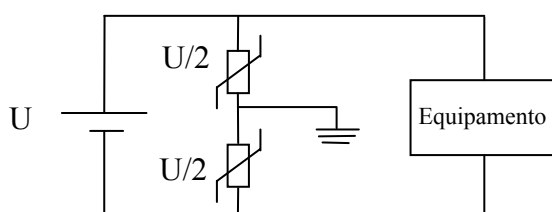


Figura 2.1: Circuito em que o equipamento é protegido por varistores.

A Figura 2.2 apresenta uma curva característica de um varistor. Nessa figura, podemos identificar três regiões distintas com relação ao comportamento da curva do campo elétrico aplicado em função da densidade de corrente:

- A região (I) é também chamada de região linear, e é caracterizada por apresentar baixas densidades de corrente e ter um comportamento ôhmico entre o campo elétrico e a densidade de corrente. É nessa parte que podemos obter informações sobre a resistividade do material. O motivo pela qual uma corrente muito baixa passa pelo material é devido à existência de uma barreira de potencial formada na região do contorno de grão, impedindo que os elétrons sejam conduzidos grão a grão. Assim

sendo, a resistência do varistor é altamente dependente da temperatura e da eficiência dessa barreira de potencial.

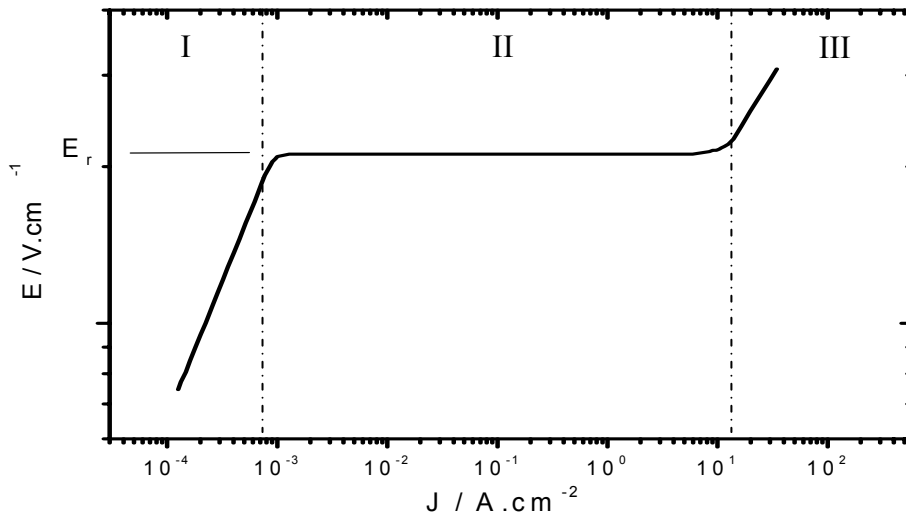


Figura 2.2: Curva característica de um varistor.

- A região (II), região de ruptura, é uma região de não linearidade entre a diferença de potencial aplicada e a corrente que é conduzida pelo varistor. Essa região é fundamental para se saber a eficiência da barreira de potencial no varistor. À medida que o campo elétrico vai aumentando, pode haver tunelamento de elétrons através da barreira de potencial e/ou elétrons atravessando barreiras não efetivas, gerando o que é chamado de corrente de fuga. Um bom varistor deve possuir uma barreira de potencial que impeça a passagem dos elétrons entre os grãos até um determinado campo elétrico preestabelecido ser atingido, quando então a barreira de potencial é vencida por *todos* os elétrons. Nesse ponto, uma pequena variação no campo elétrico gera um aumento brusco na densidade de corrente. O ponto em que o campo elétrico aplicado gera esse aumento brusco na densidade de corrente é chamado de campo elétrico de ruptura (E_r) e é, por definição, o ponto em que a densidade de corrente é de 1 mA/cm^2 . Esse aumento brusco é devido a uma perda temporária de eficiência da barreira de potencial, fazendo com que os elétrons encontrem uma resistência baixa na região de contorno de grão, favorecendo assim a

condução entre os grãos. Nessas condições o material possui uma alta condutividade elétrica.

Um ponto importante é que essa perda de eficiência da barreira é reversível (embora possa haver degradação se o dispositivo for mantido por muito tempo em campos elétricos próximos ao campo de ruptura em virtude da ocorrência de auto aquecimento - efeito Joule - e difusão atômica), ou seja, quando o campo elétrico é removido o varistor retorna ao seu estado inicial de alta resistência, recuperando suas características iniciais.

- A região (III), região de pós-ruptura, é caracterizada por um alto valor da densidade de corrente e a dependência entre o campo elétrico e a densidade de corrente é novamente linear. Diferentemente do que ocorre na região de baixa densidade de corrente (I), em que a resistência é devido a barreiras de potencial no contorno de grão, neste caso o comportamento ôhmico é devido a resistência intrínseca dos grãos. Novamente, essa região é altamente afetada pela temperatura.

2.2 EFEITO DOS DOPANTES EM VARISTORES

Varistores a base de óxido de zinco com coeficientes de não linearidade de 50 foram obtidos por Matsuoka [2] para o sistema ZnO dopado com Bi_2O_3 , CoO , MnO , Cr_2O_3 e Sb_2O_3 . Para esse sistema, uma camada de aditivos óxidos segregados na região do contorno de grão é fundamental para as propriedades não-ôhmicas. Para que essa camada seja formada, o Bi_2O_3 e o Sb_2O_3 não podem passar pelo processo de evaporação durante a queima e, portanto, a temperatura de sinterização do sistema deve ser cuidadosamente escolhida. Devido a complexidade da microestrutura dos sistemas a base de ZnO, ainda não é totalmente claro o papel de cada um dos dopantes nas suas propriedades elétricas.

Dióxido de estanho é um semicondutor do tipo-n [3], apresentando uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo [4] (Figura 2.3). No estado puro é conhecido por sua baixa (ou nenhuma) densificação durante processos de

sinterização, permitindo, devido à sua alta porosidade, seja utilizado basicamente como sensor de gás [5]. Essa baixa sinterabilidade do SnO_2 está relacionada com o domínio de mecanismos não densificantes no transporte de massa, tal como evaporação-condensação, que promovem apenas crescimento de grãos [6]. Estudos recentes mostram que espécies negativas de oxigênio, tais como O_2^- , O^- , O^{2-} , adsorvidas superficialmente no contorno de grão do SnO_2 desempenham um papel importante na detecção de gases inflamáveis [5,7,8]. Por este motivo, vacâncias de oxigênio e defeitos eletrônicos sobre a superfície do SnO_2 têm sido detalhadamente estudados [7,8].

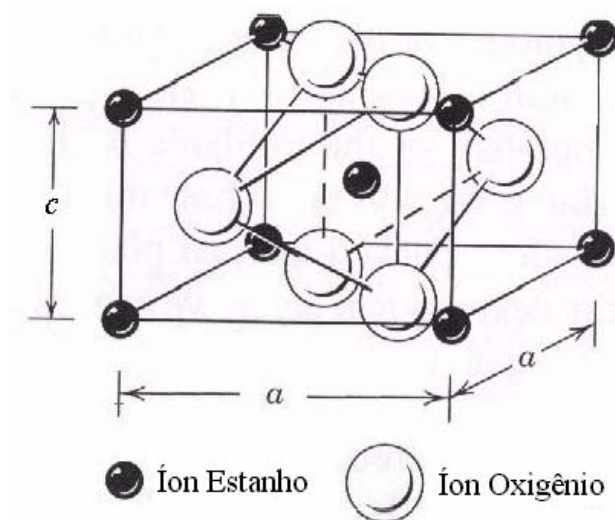
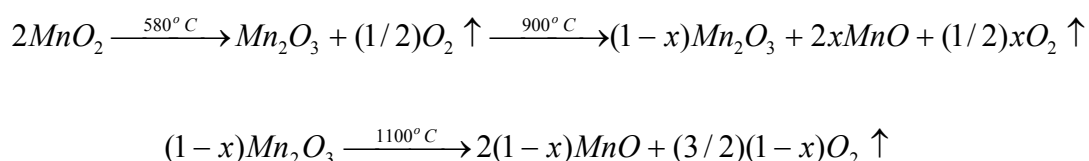
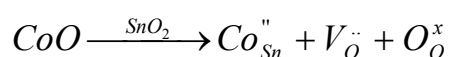
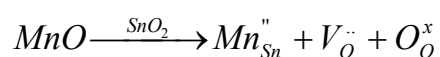


Figura 2.3: Estrutura cristalina do SnO_2 .

Entretanto, a adição de alguns dopantes pode promover a densificação no SnO_2 . Park et al. [9] obtiveram 97% da densidade teórica do SnO_2 (sem adicionar dopantes) usando uma pressão de 150MPa numa prensa isostática a quente em 1400°C por 2 horas. Cerri [10] demonstrou que alguns dopantes, tal como CoO e MnO_2 , atuam no sentido de aumentar a concentração de defeitos intrínsecos ao dióxido de estanho, tal como vacâncias de oxigênio, provocando um aumento no coeficiente de difusão dos íons oxigênios. Análises térmicas (DTA), mostram que o MnO_2 reduz em altas temperaturas, entrando na matriz de SnO_2 como MnO . A reação de redução sugerida é a seguinte:

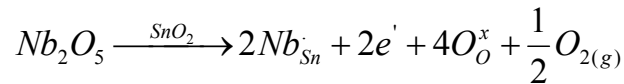


Assim sendo, CoO e MnO devem aumentar a taxa de sinterização na matriz de SnO₂. Esse aumento na taxa de difusão do oxigênio promove a densificação antes que evaporação-condensação possa ser o mecanismo dominante para esse sistema. As seguintes reações são propostas para ambos os sistemas (utilizando a notação de Kröger-Vink):



Em outro trabalho, Cerri et al. [11] mostram que cerâmicas a base de SnO₂ dopadas com CoO ou MnO₂ são altamente densas. Isso permite o desenvolvimento de outras propriedades elétricas em cerâmicas a base de SnO₂, tal como sua utilização como varistores.

Pianaro et al. [12] foram os primeiros a apresentar um sistema varistor a base de SnO₂ como um bom candidato a substituir os varistores de ZnO. Neste trabalho, SnO₂ foi dopado com 1% em mol de CoO levando a uma alta densificação. Quando 0,05% em mol de Nb₂O₅ foi adicionado, um coeficiente de não linearidade (α) de 8 e um campo elétrico de ruptura (E_r) de 1870 V.cm⁻¹ foram obtidos. Uma adicional dopagem com 0,05% em mol de Cr₂O₃ levou a um valor de α igual a 41 e elevou o campo elétrico de ruptura para 4000 Vcm⁻¹. A maior vantagem desse sistema com relação aos varistores a base de ZnO é que ele se apresenta monofásico e possui uma alta estabilidade elétrica [12,13]. Isso significa que há solução sólida substitucional tanto do CoO quanto do Nb₂O₅ na rede do SnO₂. O Nb₂O₅ realmente forma solução sólida com a matriz de SnO₂ e não ajuda na densificação do mesmo. A reação de formação de defeito proposta por Gouvêa [14] pode ser representada por:



Assumindo que é a difusão de oxigênio que controla a densificação, a adição de Nb_2O_5 não melhora a concentração de vacâncias de oxigênio na rede do SnO_2 e, portanto, não melhora a densificação. Como sugerido por Pianaro et al. [13], o Nb_2O_5 contribui para aumentar a condutividade eletrônica na rede do SnO_2 , devido a substituição de Sn^{+4} por Nb^{+5} . Tecnologicamente, essas vantagens (monofásico e mais estável), são importantes no sentido de aumentar o tempo de vida útil do dispositivo e facilitar o controle microestrutural durante o processamento.

Outros autores [15,16] trabalharam no sentido de otimizar as propriedades obtidas por Pianaro et al. [12,13]. Leite et al. [15] mostraram o efeito da temperatura de sinterização, taxa de resfriamento e atmosfera sobre o comportamento não linear da composição 98,95% SnO_2 -1% CoO -0,05% Nb_2O_5 . Ele mostrou que o valor de α aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, e como nenhuma fase líquida (nem segunda fase) foi observada, esse aumento foi relacionado com o aumento de defeitos formados durante a etapa de sinterização. O maior valor de α obtido foi de 24, e um campo de ruptura de 7600 V.cm^{-1} , para a temperatura de sinterização de 1300°C e uma taxa de resfriamento de 10°C/min . (maior, portanto, que o valor obtido por Pianaro et al. [12] para o mesmo sistema). A taxa de resfriamento também mostrou ter um forte efeito sobre as características não lineares de varistores a base de SnO_2 . Os resultados mostraram que diminuindo a taxa de resfriamento para 2°C/min , o coeficiente de não linearidade aumenta para 28 e o campo de ruptura diminui para 5300 V.cm^{-1} . O aumento no coeficiente de não linearidade foi relacionado com o aumento do potencial por barreira (valor do potencial em cada barreira assumindo que todas as barreiras possuem, na média, a mesma eficiência) apresentado pelo sistema e a diminuição no campo elétrico de ruptura foi relacionada com o aumento na tamanho médio de grão do sistema. Santos et al. [16] estudaram o efeito da adição de Ta_2O_5 no sistema (98,95-x)% SnO_2 -1% CoO -x% Ta_2O_5 -0,05% Cr_2O_3 , obtendo um máximo valor do

coeficiente de não linearidade igual a 44 para $x = 0,05\%$ em mol de Ta_2O_5 . Isso indica a importância de aditivos de valência (+5) para as propriedades elétricas nos varistores. Assim como ocorre para o Nb_2O_5 [13], o Ta_2O_5 [16] também deve estar contribuindo para aumentar a condutividade eletrônica na rede do SnO_2 , devido a substituição de Sn^{+4} por Ta^{+5} .

Santos [17], demonstrou que o sistema quaternário $(98,95 - x)\%SnO_2 - 1\%CoO - 0,05\%Cr_2O_3 - x\%Nb_2O_5$ apresenta altos valores de não linearidade entre o campo elétrico aplicado em função da densidade de corrente, assim como altos valores de campo de ruptura. Mostrou ainda que neste sistema há uma concentração máxima de $0,05\%$ em mol de Nb_2O_5 que proporciona melhor resposta varistora.

Pianaro et al. [18] também estudaram a adição de Bi_2O_3 sobre a composição $SnO_2-CoO-Nb_2O_5$. Diferentemente do que ocorre com varistores a base de ZnO [2], o Bi_2O_3 não formou fase líquida nem segregou no contorno de grão. O sistema se mostrou monofásico (dentro dos limites de detecção do equipamento) para todas as concentrações de Bi_2O_3 estudadas. Os resultados obtidos mostram que o Bi_2O_3 não tem influência na formação da barreira de potencial que se forma no contorno de grão, portanto acredita-se que essa barreira é formada pela criação de defeitos atômicos. Os valores de α não se alteraram com a adição de Bi_2O_3 , mas houve um aumento no tamanho médio de grão com o aumento da concentração de Bi_2O_3 . Esse aumento teve influência sobre o valor do campo elétrico de ruptura, que diminuiu à medida que a concentração de Bi_2O_3 foi aumentada.

Propriedades não lineares de varistores a base SnO_2 também vem despertando o interesse de outros grupos [19,20,21], os quais estudaram tanto o processamento químico [19] como a adição de ZnO no lugar do CoO , obtendo propriedades não-ôhmicas equivalentes. Wang et al. [21] estudaram no sistema SnO_2-ZnO o efeito da adição de Nb_2O_5 , mostrando que, com o aumento da concentração de nióbia aumenta-se o campo elétrico de ruptura até um valor máximo em que, aumentos posteriores na concentração de Nb_2O_5 não exercem mais uma grande influência sobre o valor do campo de ruptura. Com relação ao coeficiente de não linearidade, aumentando-se a concentração

de Nb_2O_5 de 0,4 para 0,8% em mol aumentou-se o valor de α de 6,2 para 9,6 respectivamente. Aumentos adicionais desse dopante fizeram α diminuir, o que foi relacionado com o aumento na camada de depleção a tal ponto que influenciará no processo de tunelamento de elétrons através do contorno de grão.

Alguns autores também estudaram o efeito do MnO_2 nas propriedades elétricas de sistemas a base de SnO_2 . Dibb et al. [22] substituíram parcialmente CoO por MnO_2 no sistema 98,95% SnO_2 -1% CoO -0,05% Ta_2O_5 e reportaram que há um aumento tanto do coeficiente de não linearidade quanto do campo de ruptura com o aumento da concentração de MnO_2 , alcançando um valor máximo de α igual a 54 para a composição molar 98,95% SnO_2 -0,25% CoO -0,75% MnO_2 -0,05% Ta_2O_5 . Eles atribuíram esse aumento a uma maior concentração de espécies de oxigênio na região do contorno de grão, aumentando a altura e a efetividade das barreiras nessa região. Li et al. [23] estudaram o efeito da adição de MnCO_3 nas propriedades elétricas do sistema 99,2% SnO_2 -0,75% Ni_2O_3 -0,05% Nb_2O_5 . Com o aumento da adição do dopante, há um aumento significativo na densidade relativa do sistema, que passou de 74,2% para a composição sem MnCO_3 para 98,8% quando 0,5% em mol foi adicionado. As propriedades elétricas melhoraram com o aumento da adição de MnCO_3 até a dopagem de 0,10% em mol quando um adicional aumento na concentração do dopante piorou a propriedade elétrica do sistema. Essa melhoria na propriedade até a concentração de 0,10% em mol foi relacionada com o aumento da altura da barreira na região do contorno de grão, assim como proposto por Dibb et al. [22]. O efeito deletério nas propriedades elétricas com posterior aumento na concentração do dopante foi atribuído ao limite de solubilidade do manganês na matriz do estanho, formando precipitados na região do contorno de grão que dificultam a difusão atômica na mesma e impedem a formação de uma barreira de potencial efetiva nessa região.

Todos os estudos realizados em cerâmicas densas policristalinas de SnO_2 , indicam que este sistema é um excelente e promissor candidato a substituir os sistemas varistores comerciais a base de ZnO . O sistema a base de SnO_2 - CoO , com propriedades varistoras, tem sido apresentado como um

sistema monofásico para uma ampla variedade de dopantes, contrário ao sistema a base de ZnO. Estes sistemas possuem uma microestrutura mais homogênea do que aquela apresentada pelo ZnO-Bi₂O₃ e também necessitam menor concentração de dopantes para obter propriedades equivalentes, o que facilita o controle microestrutural durante a etapa de sinterização. Em cerâmicas a base de ZnO ainda não foi totalmente explicado o papel exato dos dopantes, exatamente por esse sistema possuir uma microestrutura complexa [24]. Assim sendo, espera-se que os sistemas a base de SnO₂ sejam bons para se estudar a natureza e o mecanismo de formação da barreira de potencial que surge em sistemas semicondutores policristalinos. Alguns sistemas a base de SnO₂ apresentam ainda coeficientes de não linearidade acima de 60, alta resistência a degradação e campo elétrico de ruptura tão alto quanto os exibidos pelos sistemas a base de ZnO. Todos estes fatores tornam o sistema varistor a base de SnO₂ tão promissor quanto o de ZnO, justificando a importância do estudo das propriedades elétricas e microestruturais de sistemas cerâmicos a base de SnO₂.

2.3 EFEITO DA ATMOSFERA NAS PROPRIEDADES NÃO LINEARES

A influência de atmosferas sobre as propriedades elétricas de varistores vem sendo estudada há algum tempo. Em sistemas a base de ZnO, Sonder et al. [25] utilizaram atmosferas das misturas oxigênio/hélio e CO/CO₂ para realizar tratamentos térmicos em pastilhas varistoras. Esses tratamentos foram feitos com fluxo contínuo de gás passando pela amostra em várias temperaturas. Eles demonstraram que atmosferas oxidantes fazem o coeficiente de não linearidade aumentar. Tratamento térmico em atmosferas redutoras à 250°C, em amostras totalmente oxidadas, causa uma camada superficial fina (que atua como uma baixa resistência em paralelo) curto circuitando o varistor [25]. Quando um posterior tratamento é feito em varistores totalmente reduzidos, apenas uma parte das características não linear é restaurada. Para haver uma restauração total nessa amostra, foram necessários tratamentos térmicos em temperatura maiores que aquelas

necessárias para haver degradação (600°C). Esse aumento nas características não-ôhmicas em atmosferas oxidantes foi relacionado com o aumento na taxa de difusão de oxigênio no contorno de grão.

Stuki et al. evidenciaram que a altura das barreiras de potencial em varistores a base de ZnO dependem sensivelmente de excesso de oxigênio nas interfaces entre os grãos [26]. Esse enriquecimento de oxigênio foi influenciado pelo processamento térmico utilizado.

Leite et al. [15], estudaram também o efeito de tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes e redutoras em amostras varistoras com altos valores de α no sistema 98,95%SnO₂-1%CoO-0,05%Nb₂O₅. Eles obtiveram um aumento no coeficiente de não linearidade e no campo elétrico de ruptura quando as amostras foram tratadas em atmosfera rica em oxigênio à 700°C por 2 horas, e como não foram observadas mudanças microestruturais após o tratamento, a melhora nas propriedades elétricas foi relacionada com uma maior altura e maior eficiência das barreiras de potencial. Essa maior eficiência foi relacionada com espécies de oxigênio tal como O₂⁻, O⁻, O²⁻ adsorvidas na região do contorno de grão. Quando a mesma amostra foi submetida a tratamentos em atmosfera rica em nitrogênio, o valor de α obtido reduziu significativamente.

Santos [17] mostrou que a formação da barreira de potencial nos sistemas quaternários, SnO₂.CoO.Cr₂O₃.Nb₂O₅, é sensivelmente dependente de espécies de oxigênio adsorvidas na região de contorno de grão, tais como O₂⁻, O⁻, O²⁻. Observando que a não linearidade do sistema, assim como o campo de ruptura, aumenta significativamente após tratamento térmico em atmosfera de O₂ e diminui proporcionalmente com tratamento térmico em atmosfera de N₂, o que demonstra claramente a importância das espécies de oxigênio neste sistema a base de SnO₂.

Em outro trabalho, Santos et al. [16] mostraram que no sistema varistor 98,9%SnO₂-1%CoO-0,05%Ta₂O₅-0,05%Cr₂O₃ tratado em atmosfera rica em oxigênio à 900°C/2h, o coeficiente de não linearidade é aumentado de 44 para 65. As mesmas amostras quando submetidas a tratamento térmico (900°) em atmosferas rica em nitrogênio tiveram o coeficiente de não linearidade

diminuído de 65 para 21. Essas então seguiram para um outro tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio à 900°C, e o valor de α aumentou para 54 [16]. Esse efeito cíclico é similar aquele apresentado por Sonder et al. [25] e a mesma explicação para a não restauração das propriedades não lineares foi utilizada por Santos et al. [16].

2.4 BARREIRAS DE POTENCIAL

A medida que se compreende melhor a formação da barreira de potencial e sabendo que esta possui uma forte influência nas propriedades elétricas dos varistores, pode-se entender melhor quais são as etapas do processamento que mais influenciam sua formação e, portanto, obter varistores com maior eficiência.

Os primeiros estudos e modelos de barreira de potencial foram propostos para o sistema varistor a base de ZnO por Gupta et al. [27]. Gupta propõe que a barreira de potencial formada na região do contorno de grão de varistores a base de ZnO é tipo Schottky, e que possui uma camada intergranular (desordenada), que atua como um isolante, entre os grãos de ZnO. Neste modelo, há uma densidade de cargas negativas aprisionadas no contorno de grão, formada por vacâncias de Zn, que é contrabalançada por uma camada de depleção positivamente carregada (Figura 2.4). Dentre os defeitos positivamente carregados, zinco intersticial (Zn_i) é colocado como sendo o responsável pela alta instabilidade e fenômenos de degradação que ocorrem nesses varistores, devido à sua alta mobilidade na camada de depleção e na matriz desses varistores.

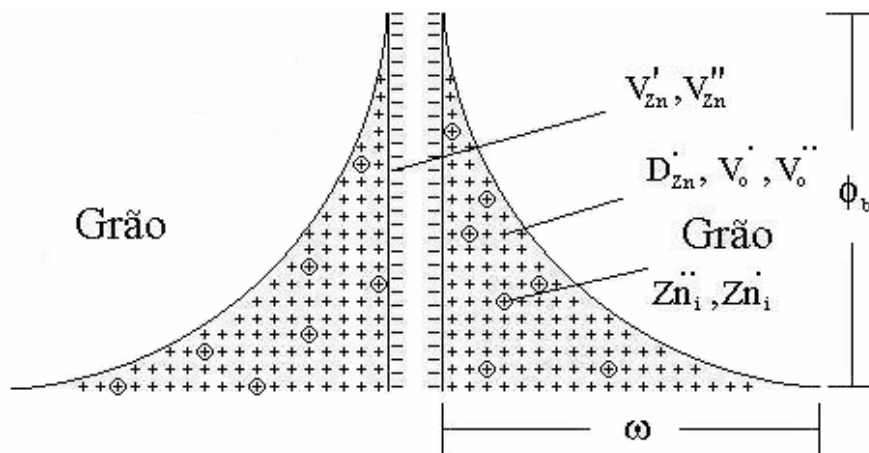


Figura 2.4: Modelo de barreira de potencial proposto por Gupta et al. [27]

Pianaro et al. [28] ao estudarem os fatores determinantes nas propriedades elétricas dos varistores de ZnO, propôs que as propriedades não lineares destes materiais são devido a formação de defeitos, originados principalmente pelas reações de oxi-redução que levam à formação de uma barreira tipo-Schottky. Com base nestes estudos e nos resultados obtidos por medidas elétricas em atmosferas oxidantes feitos por Philipp et al. [29], Leite et al. [30] ao estudarem os mecanismos de degradação em varistores a base de ZnO, modificaram o modelo proposto por Gupta et al. [27] como pode ser visto na Figura 2.5. Neste modelo, tal como no de Gupta et al. [27], tem-se a presença de uma camada intergranular rica em defeitos atômicos, mas ao invés de vacâncias de zinco, as cargas negativas formadas na interface do contorno de grão são espécies de oxigênio adsorvido.

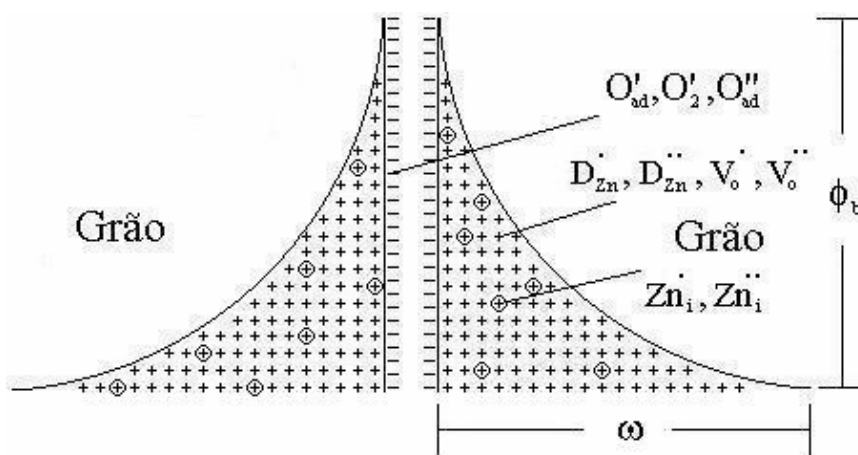


Figura 2.5: Modelo de barreira de potencial proposto por Leite et al. [30]

Haja vista que sistemas a base de $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ não possuem uma camada de material precipitado na região do contorno de grão, Bueno et al. [31] modificaram (para ser utilizado em sistemas varistores a base de SnO_2) o modelo de barreira de potencial proposto por Leite et al. [30] para os varistores a base de ZnO . Nesse modelo (Figura 2.6), desde que não existe fase precipitada nos contornos, os dois lados da barreira estão em contato. Novamente há espécies de oxigênio na região de contorno de grão (defeitos com carga efetiva negativa) que são contrabalançadas (para que haja balanço de cargas) por defeitos positivos na camada de depleção. Diferentemente do que ocorre para varistores a base de ZnO , nesse modelo não há a presença de íons intersticiais na camada de depleção. Como esses íons intersticiais são os responsáveis pela instabilidade nos varistores a base de ZnO e varistores a base de SnO_2 não os possuem, os varistores desse último tipo devem ser mais estáveis, o que foi confirmado por Oliveira et al. [32].

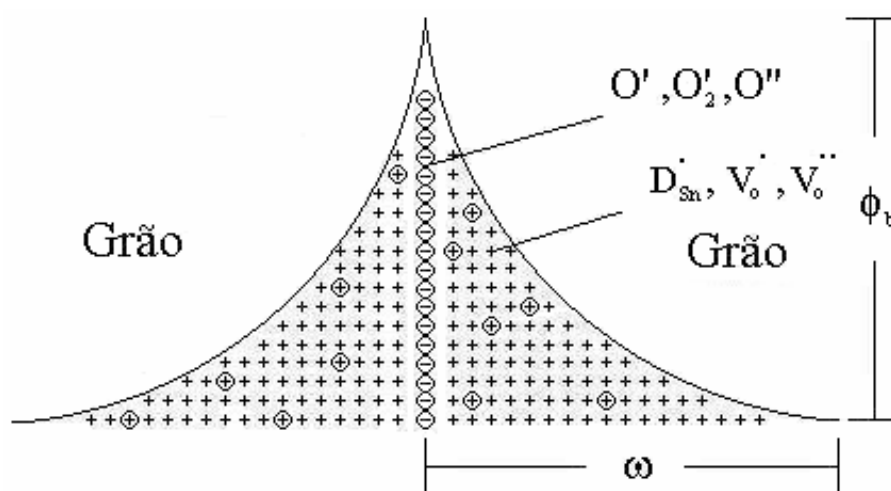


Figura 2.6: Modelo de barreira de potencial proposto por Bueno et al. [31]

Recentemente, Bueno et al. [33] caracterizaram a natureza da barreira de potencial em sistemas varistores a base de $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ utilizando análise de impedância e uma aproximação do modelo Mott-Schottky e demonstraram que estes sistemas apresentam uma barreira de potencial de natureza Schottky (barreira de potencial eletrostática), isto é, a mesma natureza apresentada nos varistores tradicionais de ZnO . Este trabalho demonstra quão importante é o

estudo por espectroscopia de impedância destes sistemas, realizando-se assim, cálculos mais precisos da altura e largura da barreira de potencial. Estes estudos foram importantes na medida que eles evidenciaram que a natureza física da propriedade não linear em sistemas varistores a base de $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ são as mesmas observadas em sistemas varistores de $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ e estão relacionadas com uma barreira tipo Schottky na região do contorno de grão.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Algumas técnicas de medidas de condutividade elétrica são sensíveis a ponto de auxiliar na obtenção de informações a respeito dos mecanismos de transporte em um material. A espectroscopia de impedância é uma técnica versátil e amplamente utilizada para a caracterização de sistemas eletroquímicos [34,35,36]. A espectroscopia de impedância no estudo das propriedades elétricas de eletrólitos sólidos foi primeiramente utilizada por Bauerle [37] em 1969 em cerâmicas de zircônia-ítria. Desde então tem havido uma crescente utilização dessa técnica para caracterizar os mais diversos tipos de materiais cerâmicos: dielétricos, baterias, condutores iônicos, semicondutores, etc.

A condutividade elétrica de cerâmicas depende das características dos sistemas estudados, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e tamanhos dos grãos. Nestes materiais policristalinos a condutividade total se dá pela soma das contribuições *intergranulares*, *intragranulares* e reações de eletrodo na interface eletrodo-cerâmica. Medidas em corrente contínua (cc) fornecem apenas a condutividade total do material, não permitindo a análise separada dessas contribuições. Entretanto, a difusividade de portadores de carga através dos grãos, contornos de grãos, poros, trincas e eletrodos possui diferentes tempos de resposta em relação a uma excitação elétrica aplicada e, portanto, podem ser separadas no domínio da frequência. De forma geral, esses tempos são mais longos para interações na interface eletrodo-cerâmica do que para

fenômenos que ocorram na região do contorno de grão, que por sua vez são mais longos do que para fenômenos que ocorram dentro dos grãos.

Pelo fato dessa técnica ser sensível a variações microestruturais, ela possibilita uma correlação *propriedade elétrica - microestrutura* nos materiais estudados. É importante ressaltar que assim como as outras técnicas de caracterização de materiais, a espectroscopia de impedância não é uma técnica unívoca e, portanto, não deve ser utilizada como definitiva na caracterização de materiais. Outras técnicas como, por exemplo, difração de raios-x e microscopia eletrônica, devem sempre ser utilizadas como análises complementares para uma caracterização completa dos materiais. Da mesma forma, do ponto de vista matemático, sempre é possível encontrar mais do que uma solução (através de circuitos equivalentes) para um diagrama de impedância e uma argumentação física baseada nas características microestruturais e nos modelos físicos é sempre necessária para que a interpretação dos diagramas seja correta.

2.5.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A técnica de espectroscopia de impedância utiliza a aplicação de uma excitação senoidal – tensão ou corrente – no material a ser caracterizado e mede a resposta – corrente ou tensão – do material devido a excitação aplicada. Quando aplicamos uma tensão senoidal do tipo:

$$v(t) = V_m \exp(j\omega t + j\theta), \quad (2.1)$$

em que V_m é a amplitude da tensão aplicada, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular da tensão, θ é um *ângulo de fase* (ou simplesmente *fase*) qualquer e $j = (-1)^{1/2}$ é chamado de unidade imaginária; a resposta no circuito também será senoidal, como a excitação, com a mesma frequência angular mas com amplitude e fase diferentes, dependendo do elemento de circuito. Pode-se escrevê-la da forma:

$$i(t) = I_m \exp(j\omega t + j\phi), \quad (2.2)$$

em que I_m é a amplitude da corrente e $(\phi - \theta)$ é a diferença de fase entre a tensão e a corrente. A impedância é definida como a razão entre a tensão e a corrente em um circuito:

$$Z(\omega) = \frac{v(t)}{i(t)} \quad (2.3)$$

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(j\beta) \quad (2.4)$$

em que $Z_0 = V_m / I_m$ é a magnitude e $\beta = \theta - \phi$ é o ângulo de fase da impedância.

Da equação (2.4) tem-se:

$$Z(\omega) = Z_0 \cos(\beta) + j Z_0 \sin(\beta) = Z' + j Z'' \quad (2.5)$$

$$Z' = Z_0 \cos(\beta)$$

$$Z'' = Z_0 \sin(\beta).$$

A impedância, vista da equação (2.3), segue as mesmas regras que a resistência em um circuito resistivo. De fato, essa equação se assemelha com a equação da lei de Ohm e assim como a resistência, a impedância também é medida em ohms (Ω). Ambos os termos, resistência e impedância, denotam uma oposição ao fluxo de elétrons ou corrente elétrica, entretanto, a diferença entre eles é que em circuitos de corrente contínua somente resistores produzem esse efeito (o que é chamado de resistência), mas em circuitos de corrente alternada outros dois elementos – capacitores e indutores – também impedem o fluxo de elétrons. A impedância é o vetor soma das componentes real e imaginária de oposição ao fluxo de elétrons em circuitos de corrente alternada, sendo que a componente real é apenas a oposição ao fluxo dos resistores, chamada de resistência, e a componente imaginária é a combinação

da oposição ao fluxo dos capacitores e indutores, chamada de reatância e simbolizada por X . Assim, a equação (2.5) pode alternativamente ser escrita como:

$$Z(\omega) = R + jX. \quad (2.6)$$

Impedância é uma quantidade complexa, e é real apenas quando $\beta = 0$ (ou seja, $\theta = \phi$) e então $Z = Z'$, que ocorre em um comportamento puramente resistivo. Portanto, um resistor não causa defasagem entre a tensão aplicada e a corrente.

A Figura 2.7 ilustra a representação da impedância como um vetor no plano complexo usando coordenadas retangulares e polares.

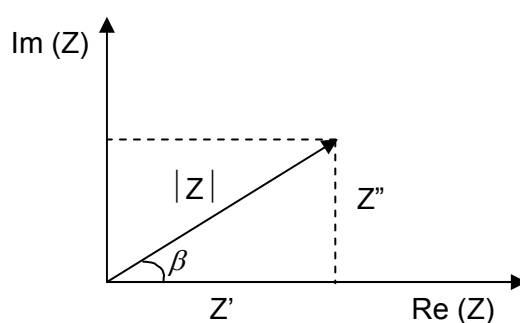


Figura 2.7: O vetor impedância Z representado em coordenadas retangulares e polares.

Em coordenadas retangulares, as duas componentes do vetor impedância são:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos(\beta) \quad \text{e} \quad (2.7)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \text{sen}(\beta), \quad (2.8)$$

com um ângulo de fase

$$\beta = \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right), \quad (2.9)$$

e módulo

$$|Z| = Z_0 = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}. \quad (2.10)$$

Na forma polar, Z é escrito como:

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\beta). \quad (2.4)$$

Além da impedância, há três outras quantidades que estão relacionadas com a impedância e que possuem um papel importante em espectroscopia de impedância. Essas quatro funções podem ser chamadas genericamente de imitâncias. Uma delas é a admitância, que está relacionada com a impedância pela equação (2.11):

$$Y = \frac{1}{Z} = G + jB, \quad (2.11)$$

em que G é a condutância e B é a susceptância e são dadas por:

$$G = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{e} \quad (2.12)$$

$$B = -\frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}. \quad (2.13)$$

As outras duas imitâncias são a permissividade ou constante dielétrica (ε) e o módulo elétrico (M) e estão relacionadas respectivamente com a admitância e a impedância pelas equações (2.14) e (2.15):

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \frac{Y}{j\omega C_0}, \quad (2.14)$$

$$M = \frac{1}{\varepsilon} = M' + jM'' = j\omega C_0 Z, \quad (2.15)$$

em que C_0 é a capacitância da célula de medida vazia e no vácuo.

A forma de representar os dados de espectroscopia de impedância é definida de acordo com o material e sua resposta elétrica. Por exemplo, materiais dielétricos são representados num diagrama de permissividade (também chamado de Cole-Cole) e materiais que possuem baixa capacitância são representados num diagrama de módulo elétrico. Há também autores [38,39] que preferem representar os dados num plano de capacitância complexa, que é similar ao da permissividade, apenas não sendo corrigido pela capacitância da célula de medida C_0 .

Apesar dessas diversas formas de representar os dados obtidos por espectroscopia de impedância, as representações em impedância e admitância são as mais utilizadas para a caracterização de materiais que conduzam corrente, seja por elétrons ou íons.

2.5.2 CIRCUITOS RC SIMPLES

A Tabela 2.1 mostra a impedância de elementos de circuito ideais. Como é observado, a impedância de um resistor é independente da frequência, enquanto para capacitores e indutores há uma dependência com a frequência. Em circuitos em que a maior parte de oposição ao fluxo é proveniente de uma reatância capacitiva, o circuito é dito altamente capacitivo, e a corrente adianta-se em relação à tensão de por um ângulo de fase. Quanto mais capacitivo o circuito for, mais esse ângulo de fase se aproxima de 90° . Quando a maior

parte de oposição ao fluxo é proveniente de uma reatância indutiva, o circuito é dito altamente indutivo e a corrente está atrasada em relação à tensão por um ângulo de fase. Quanto mais indutivo for o circuito, mais esse ângulo de fase se aproxima de 90° .

Tabela 2.1: Impedância de elementos de circuito ideais.

Elemento	Símbolo	Z
Resistor	R	$Z_R = R + 0.j$
Capacitor	C	$Z_C = 0 + 1/j\omega C$
Indutor	L	$Z_L = 0 + j\omega L$

Como dito anteriormente, é sempre possível representar os dados de impedância na forma de circuitos elétricos equivalentes. A primeira coluna na Figura 2.8 ilustra alguns desses circuitos e na segunda coluna é mostrado seus respectivos diagramas de impedância. A frequência aumenta no sentido das setas.

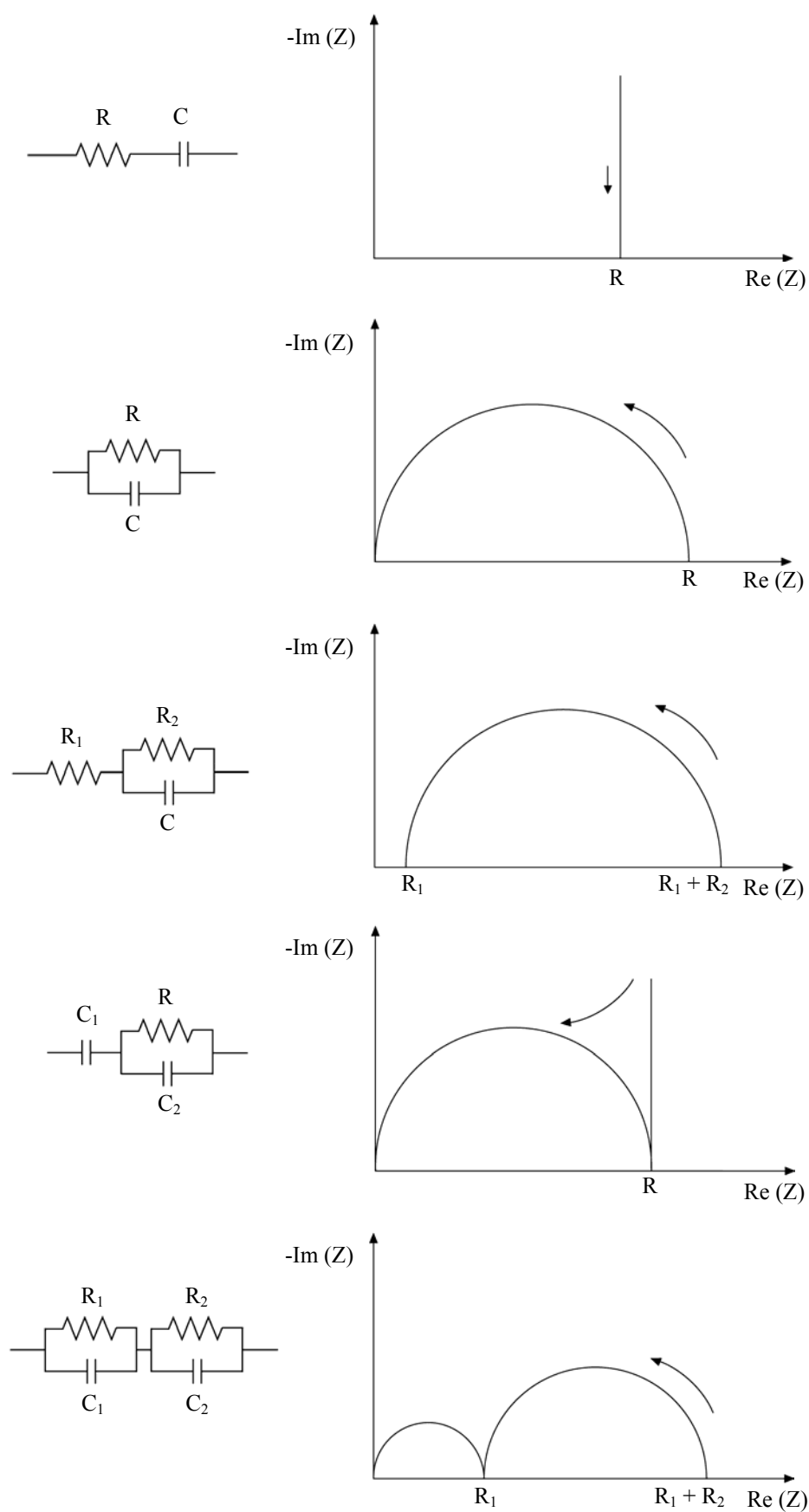


Figura 2.8: Alguns circuitos RC comuns e seus respectivos diagramas de impedância.

A impedância segue as mesmas regras de associação de resistores. Para circuitos em série, a impedância total é a soma da impedância dos elementos individuais constituintes desse circuito:

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 \dots \quad (2.16)$$

Para o primeiro circuito mostrado na Figura 2.8 a impedância total é:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad (2.17)$$

Para circuitos em paralelo, o recíproco da impedância total do circuito é a soma do recíproco da impedância dos elementos individuais constituintes do circuito:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots \quad \text{ou} \quad (2.18)$$

$$Y = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots \quad (2.19)$$

Para o segundo circuito ilustrado pela Figura 2.8 tem-se:

$$Y = \frac{1}{R} + j\omega C, \quad (2.20)$$

e comparando com a equação (2.11) tem-se:

$$G = 1/R \quad \text{e} \quad B = \omega C. \quad (2.21)$$

Transformando a admitância em impedância obtém-se:

$$Z' = \frac{G}{G^2 + B^2} = \frac{R}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} \quad \text{e} \quad (2.22)$$

$$Z'' = -\frac{B}{G^2 + B^2} = -\frac{\omega CR^2}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)}. \quad (2.23)$$

Eliminando ω das equações (2.22) e (2.23) e rearranjando algebricamente, utilizando também a equação (2.13), tem-se:

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2, \quad (2.24)$$

que é a equação de uma circunferência de centro $(R/2, 0)$ e raio $R/2$.

As coordenadas no topo do semicírculo são $(R/2, R/2)$ e a frequência nesse ponto chamamos de ω_0 . As componentes da impedância nesse ponto são:

$$Z' = \frac{R}{2} = \frac{R}{(1 + \omega_0^2 R^2 C^2)}, \quad (2.25)$$

$$-Z'' = \frac{R}{2} = \frac{\omega_0 CR^2}{(1 + \omega_0^2 R^2 C^2)}. \quad (2.26)$$

Rearranjando as equações (2.25) e (2.26) tem-se:

$$\omega_0 RC = 1 \quad \text{ou} \quad \omega_0 = 1/RC, \quad (2.27)$$

ou seja, a impedância de um resistor em paralelo com um capacitor é um semicírculo perfeito interceptando o eixo das abscissas em 0 e em R e com uma frequência característica (também chamada de frequência de relaxação) dada pela equação (2.27) e ilustrado na Figura 2.9. O inverso da frequência característica é chamado de constante de tempo do circuito e é dada por:

$$\tau = 1/\omega_0 = RC. \quad (2.28)$$

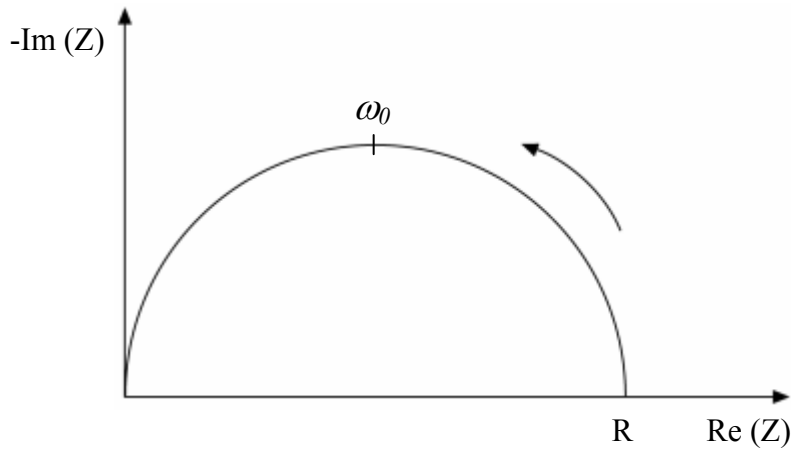


Figura 2.9: Representação no plano complexo de um circuito RC ideal em paralelo.

Entretanto, pelo comportamento observado experimentalmente verifica-se que o centro do semicírculo raramente encontra-se sobre o eixo das abscissas. Essa descentralização é devido ao fato que os materiais nunca se comportam como elementos ideais (resistores ou capacitores puros) e é geralmente associada à heterogeneidade do sistema [40]. O parâmetro que quantifica esse desvio do eixo das abscissas é chamado de ângulo de descentralização ($\varphi\pi/2$) e é o ângulo formado entre a reta do diâmetro do semicírculo e o eixo das abscissas (Figura 2.10). Como para um determinado material esse ângulo de fase não varia em função da frequência, ele define a impedância de um elemento de circuito chamado de *elemento de fase constante* (EFC). Esse elemento de circuito foi introduzido como um artifício matemático para ajustar os dados teóricos com os experimentais, ou seja, com uma distribuição de constantes de tempo que provoca o deslocamento do centro dos semicírculos em relação ao eixo das abscissas [41]. O parâmetro φ , sozinho, ilustra quão distribuído o elemento está, ou seja, quão longe o elemento está de um comportamento ideal. A impedância de um EFC é dada por:

$$Z_{\text{EFC}} = (j\omega)^{-\varphi}/Q, \quad (2.29)$$

em que Q é uma constante. Quando $\varphi = 0$, a impedância desse elemento é a impedância de um resistor ideal e $Q = 1/R$. Quando $\varphi = 1$, a impedância do elemento torna-se a impedância de um capacitor ideal e $Q = C$.

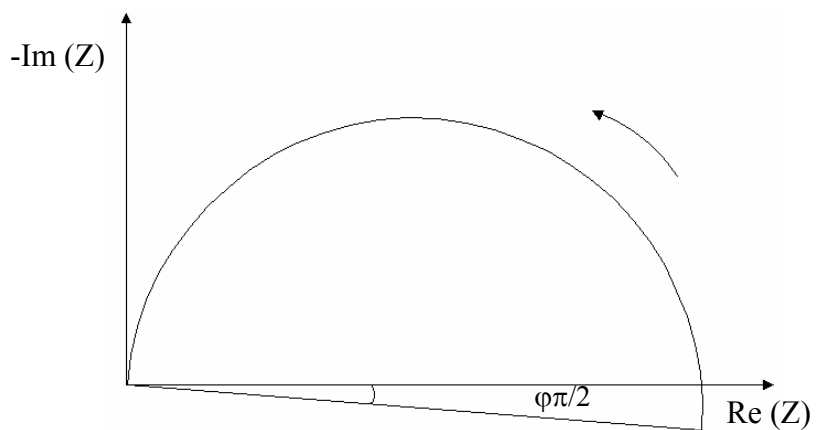


Figura 2.10: Representação no plano complexo de um semicírculo descentralizado ilustrando o ângulo de descentralização $\varphi\pi/2$.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho verificou-se a influência do dopante Nb_2O_5 nas propriedades elétricas do SnO_2 , variando a concentração de Nb_2O_5 de 0 até 0,25% em mol, mantendo o dopante MnO_2 fixo em 0,5% em mol. As composições utilizadas com suas respectivas concentrações são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Nomenclatura e composições utilizadas para a preparação das amostras.

Sistema	SnO_2 (% Molar)	MnO_2 (% Molar)	Nb_2O_5 (% Molar)
$\text{SnMn}_{0,5}$	99,50	0,50	-----
$\text{SnMnNb}_{0,05}$	99,45	0,50	0,05
$\text{SnMnNb}_{0,1}$	99,40	0,50	0,10
$\text{SnMnNb}_{0,15}$	99,35	0,50	0,15
$\text{SnMnNb}_{0,2}$	99,30	0,50	0,20
$\text{SnMnNb}_{0,25}$	99,25	0,50	0,25

3.1 – CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS

Os óxidos utilizados neste trabalho foram: SnO_2 (Merck), MnO_2 (Aldrich) e Nb_2O_5 (CBMM). O Nb_2O_5 foi moído em almofariz de ágata e posteriormente peneirado em peneira de malha 325 mesh para obter um tamanho médio de partículas próximo ao dos outros óxidos. Para se calcular o tamanho médio de partículas foi feito um estudo de área superficial específica por BET (Micromeritics Instrument Co., modelo ASAP 2000), e assumindo que todas as partículas são esféricas [42], o tamanho médio de partículas pode ser calculado a partir da equação:

$$d = 6 / \rho S_{\text{BET}}, \quad (3.1)$$

em que ρ é a densidade do óxido e S_{BET} é a área superficial específica do mesmo.

A Tabela 3.2 mostra as características físicas e químicas dos óxidos utilizados como matéria prima para a preparação dos pós.

Tabela 3.2: Procedência e características físicas e químicas dos óxidos utilizados.

	Origem	Área Superficial (m^2 / g)	Tamanho Médio de Partículas (μm)	Pureza
SnO_2	Merck	9,6	0,09	> 99,9%
MnO_2	Aldrich	26,5	0,04	> 99,9%
Nb_2O_5	CBMM	9,0*	0,15	> 99,9%

* Após maceração e desaglomeração em malha 325 mesh.

Para se saber quais são os principais contaminantes do pó de SnO_2 puro (sem qualquer dopante), realizou-se um estudo utilizando espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES - Thermo Jarrell ASH, modelo Atomscan 15). Como mostrado na Tabela 3.3, os elementos chumbo, ferro, germânio e cobre são os contaminantes em maior quantidade, embora em níveis menores que 0,01%.

Tabela 3.3: Análise química quantitativa das impurezas presentes no SnO_2 .

Pb	Fe	Ge	Cu
< 0,01%	< 0,01%	< 0,005%	< 0,005%

3.2 - SÍNTESE E PROCESSAMENTO

Vários tipos de processamento têm sido empregados na fabricação de cerâmicas avançadas. O processamento convencional de mistura de óxidos tem sido, até o presente momento, muito utilizado em nível industrial na fabricação dessas cerâmicas devido principalmente ao seu baixo custo. Esse

procedimento consiste, basicamente, de uma mistura inicial e moagem, via úmido, seguido das etapas de secagem, desaglomeração do pó, conformação na forma de pastilhas e sinterização.

3.2.1 - PROCESSAMENTO POR MISTURA DE ÓXIDOS

Os pós cerâmicos utilizados neste trabalho, foram preparados utilizando dopagens estequiometricamente calculadas em porcentagem molar (Tabela 3.1). Posteriormente esses pós foram homogeneizados e moídos, em moinho de bolas, via úmido (álcool isopropílico P.A.). Como agente de moagem, foram utilizadas bolas de zircônia estabilizada com ítria com diâmetro de 5 mm. Os pós, finalmente secos, foram desaglomerados em peneiras de malha 100 mesh (abertura de 149 μ), prensados uniaxialmente (apenas para conformação, fora utilizada uma pressão de aproximadamente 1,5 MPa) em moldes de metal na forma de discos ($\phi = 9$ mm e $L = 1$ mm), em que ϕ é o diâmetro e L a espessura da amostra, e isostaticamente ($\cong 150$ MPa). Após a prensagem isostática, as amostras foram pesadas e suas dimensões geométricas medidas (diâmetro e espessura), possibilitando o cálculo da densidade a verde das amostras utilizando a relação: $\rho = (m/V)$, em que m é a massa e V o volume geométrico da amostra antes da sinterização. A Figura 3.1 ilustra o procedimento utilizado para a obtenção e caracterização das amostras via mistura de óxidos.

Para se determinar a temperatura de sinterização, foi realizado um estudo de dilatometria, na qual as amostras na forma de discos ($\phi = 9$ mm e $L \cong 4$ mm) foram aquecidas a uma taxa de 10°C/minuto até uma temperatura de 1450°C. O dilatômetro mede a variação do comprimento em relação ao comprimento inicial em todas as temperaturas. A temperatura na qual essa variação foi maior, foi a temperatura escolhida para se fazer a sinterização. Para os sistemas estudados, a temperatura mais apropriada para se fazer a sinterização foi 1305°C. Três diferentes tempos de patamar na máxima temperatura foram utilizados, sendo eles 1, 2 e 4 horas. Após os resultados preliminares, que de forma geral mostrou que quanto maior o tempo de

patamar pior era a propriedade varistora, utilizou-se também 0,5 hora de patamar para os sistemas $\text{SnMnNb}_{0,1}$, $\text{SnMnNb}_{0,15}$ e $\text{SnMnNb}_{0,2}$. O intuito de se variar o tempo de patamar, foi o de verificar sua influência nas propriedades elétricas e morfológicas desses materiais.

Após sinterizadas, as amostras foram lixadas até ficarem com as faces paralelas, e então sua densidade aparente foi calculada pelo método de Arquimedes.

Para os tratamentos térmicos em atmosferas com pressão parcial de oxigênio utilizamos um forno tipo mufla (EDG modelo 1800). Para esses tratamentos, as amostras foram colocadas em barquinhas de alumina *fornadas* com o pó do sistema em questão, para evitar que as amostras ficassem em contato com a alumina. A temperatura utilizada nos tratamentos foi de 900°C e a vazão de oxigênio utilizada foi de 5 litros por minuto (L/min).

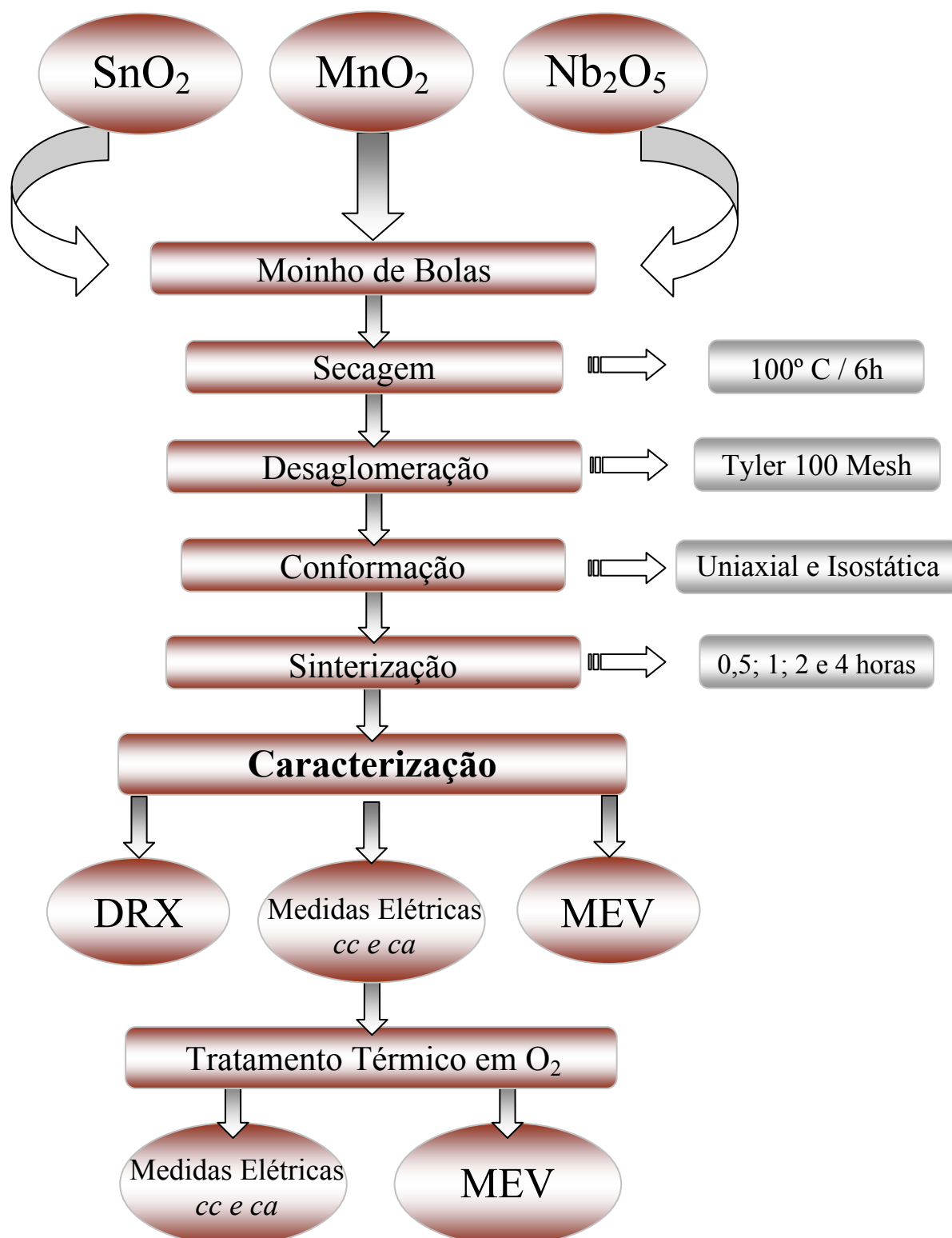


Figura 3.1: Fluxograma do procedimento experimental proposto para a obtenção e caracterização das amostras a base de SnO₂-MnO₂.

3.3 - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

Para a caracterização estrutural dos sistemas utilizou-se a técnica de difração de raios-x (DRX – Siemens, modelo D-5000) a partir da radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre que é uma método de identificação de fases cristalinas muito utilizada principalmente para a análise qualitativa das fases presentes.

Os raios-x são radiações eletromagnéticas, são produzidos pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia, ou pela transição eletrônica envolvendo elétrons orbitais. Em um feixe de raios-x, cada um dos elétrons de um átomo espalha parte do feixe incidente: na prática, um átomo é considerado como uma fonte pontual de raios-x espalhados.

Quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado e a radiação incidente tem um comprimento de onda da ordem desse espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras. Para um feixe de raios-x com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em relação a um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d , só haverá interferência construtiva quando:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.2)$$

em que $n = 1, 2, 3, \dots$, é um número inteiro. Tal equação é conhecida como Lei de Bragg, assim como os ângulos θ para os quais ocorre difração (ou interferência construtiva) são chamados ângulos de Bragg.

Um difratômetro de raios-x baseia-se fundamentalmente no esquema mostrado na Figura 3.2. Conforme a Figura 3.2, uma amostra S é disposta de modo que sejam possíveis as rotações sobre o eixo O (eixo perpendicular ao plano da página). O feixe de raios-x é gerado no ponto T , nos chamados tubos de raios-x, e a intensidade dos feixes difratados são detectados por um contador C . O contador é montado sobre um carregador móvel, o qual pode também ser rotacionado sobre o eixo O ; sua posição angular em termos de 2θ é marcada sobre uma escala graduada. O carregador móvel e a amostra estão mecanicamente acoplados, tal que uma rotação θ da amostra é acompanhada

por uma rotação 2θ do contador. Isso assegura que os ângulos, incidente e de reflexão, são mantidos com o mesmo valor em relação ao plano da amostra.

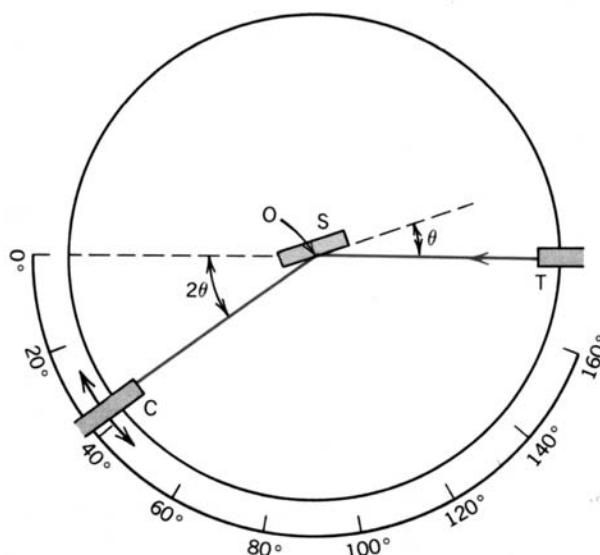


Figura 3.2: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios-x.

A técnica usual caracteriza-se pelo uso de feixes monocromáticos de raios-x. Entretanto, fontes de raios-x produzem feixes de vários comprimentos de onda que, portanto, devem ser filtrados, obtendo-se apenas o comprimento de maior intensidade (o feixe sai praticamente monocromático). Estes feixes devem ainda ser colimados, pois são gerados em direções aleatórias. Utilizam-se, neste caso, conjuntos de lâminas paralelas como colimadores.

Os difratogramas foram obtidos para os sistemas em forma de pó, após os mesmos passarem pelas etapas de moagem, secagem e desaglomeração. O motivo de se fazer os difratogramas em amostras na forma de pó foi o de se ter a certeza que não havia contaminantes nos pós após a moagem e, portanto, que apenas a fase cassiterita estaria presente (não poderiam ser observadas outras fases por que as concentrações de dopantes utilizadas está abaixo do limite mínimo de detecção do equipamento). Após as amostras terem sido sinterizadas, uma amostra de cada sistema que foi sinterizado por 4 horas de patamar foi utilizada para fazer os difratogramas dos sistemas estudados.

Para as análises das fases obtidas por difração de raios-x, os picos dos difratogramas foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) por método computacional. A utilização do método computacional é apenas por facilidade, pois como foi feita apenas uma análise qualitativa das fases, se fosse utilizado o método de Fink, por exemplo, essa análise indicaria exatamente a mesma fase presente.

Para se fazer a caracterização morfológica foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um equipamento ZEISS (modelo DSM 940 A – acoplado EDX e PGT modelo Prism Digital Spectrometer). Basicamente, um microscópio eletrônico de varredura é composto de uma fonte de elétrons (também chamada de canhão), lentes condensadoras, bobinas de varredura e uma lente objetiva final. O canhão eletrônico utilizado é geralmente fio de tungstênio que depois de aquecido (cerca de 2500°C) emite elétrons termoionicamente. As lentes eletromagnéticas têm por objetivo adequar o tamanho do feixe incidente e o seu ângulo de convergência no plano da amostra. A lente objetiva é que focaliza o feixe eletrônico sobre um ponto da amostra, que causa uma emissão de elétrons “secundários” que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Isso gera um sinal de apenas um ponto de amostra. Para obter a imagem completa de uma área num MEV, bobinas de varredura (que são localizadas dentro da lente objetiva) são utilizadas. Uma variação no campo magnético dessas bobinas causa um deslocamento no ângulo de incidência do feixe eletrônico, e assim varre-se ponto a ponto da amostra para se obter a imagem final.

Quando um feixe de elétrons de alta energia interage com a superfície de uma amostra, elétrons e raios-x são emitidos. Dos elétrons emitidos, os secundários (que são elétrons espalhados inelasticamente e, portanto, de baixa energia) e os retroespalhados (que são elétrons espalhados elasticamente e, portanto, de alta energia) são geralmente os mais utilizados. A análise por elétrons secundários permite uma maior resolução topográfica, detalhando mais a superfície da amostra. Os elétrons retroespalhados permitem uma análise por contraste de número atômico, haja vista que quanto maior for o

número atômico do elemento mais elétrons serão retroespalhados (efeito bola de bilhar) e, portanto, maior será a contagem desse elemento. Na micrografia resultante o elemento de maior número atômico aparece em um tom de cor mais claro.

Quando um elétron de uma camada interior de um átomo é arrancado por um elétron de alta energia (do feixe incidente), o átomo pode retornar ao seu estado de energia inicial com a movimentação de um dos elétrons de uma camada mais externa para a camada interior vacante. Nesse processo há liberação de energia na forma de fótons. Essa emissão fotônica resulta no espectro característico de raios-x e as energias desses raios-x são características do elemento químico que as gerou. Na espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDX), essas energias dos raios-x são detectadas, e pela equação de Moseley o elemento químico é identificado.

Para o preparo das amostras para MEV, as mesmas foram embutidas em resina, e passaram por um processo de polimento em alumina com tamanho de partículas de 1 e 0,3 μ . Após o polimento, revelou-se o grão das amostras através de ataque térmico em um forno tipo tubo em uma temperatura de 1270°C por 10 minutos. Posteriormente, um recobrimento de ouro foi feito nas amostras com o objetivo de tornar a sua superfície condutora. Nas amostras em foram feitas a análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDX), o recobrimento foi feito com carbono para não afetar no resultado da microanálise. O tamanho médio de grãos foi calculado pelo método dos interceptos [43] utilizando-se as fotomicrografias relativas a cada amostra.

3.4 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CORRENTE CONTÍNUA

Para a caracterização elétrica, as amostras foram lixadas e sobre as superfícies planas e paralelas foram depositados (pelo método serigráfico) eletrodos de prata que posteriormente passaram por uma queima em 300°C/30 min para eliminação dos orgânicos. As medidas elétricas (cc) de diferença de potencial aplicada em função da corrente, foram realizadas com uma fonte de

tensão estabilizada (KEITHLEY modelo 237). A Figura 3.3 ilustra, de forma esquemática, o dispositivo de medida em corrente contínua.

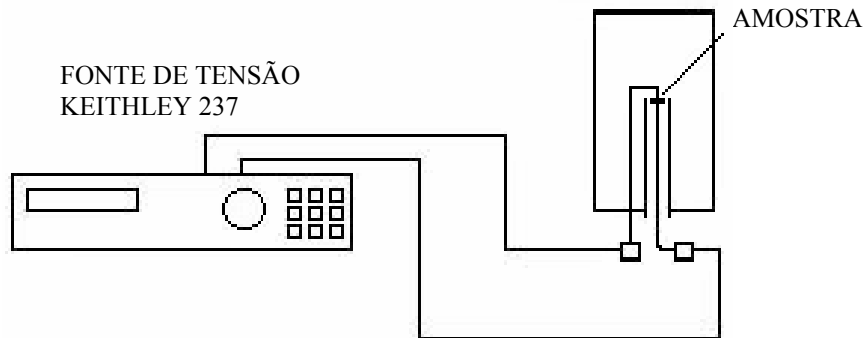


Figura 3.3: Ilustração do dispositivo de medida elétrica em corrente contínua.

Por intermédio dessas medidas é possível saber se o material possui um comportamento não ôhmico e também obter os valores do campo elétrico de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α) e corrente de fuga (I_f) dos sistemas. Através dos valores de α e I_f se caracteriza quão bom é o varistor (quanto maior o valor de α e menor o valor de I_f , melhor é o varistor) e o valor de E_r possibilita saber qual é a sua tensão de utilização (baixa ou alta tensão).

Por definição, o valor de E_r é o valor do campo elétrico quando a densidade de corrente que atravessa a amostra é de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Para o cálculo de α , rescrevemos a equação (1.2) na forma:

$$J = K \cdot E^\alpha \quad (3.3)$$

Como a equação (3.3) é não linear, podemos calcular o valor de α aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação:

$$\text{Log}(J) = \text{Log}(K) + \alpha \text{Log}(E), \quad (3.4)$$

que é a equação de uma reta com coeficiente angular:

$$\alpha = \Delta \text{Log}(J) / \Delta \text{Log}(E). \quad (3.5)$$

Como o coeficiente angular é calculado entre os pontos em que a densidade de corrente é $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a equação (3.5) torna-se:

$$\alpha = 1 / [\text{Log} (E_{J=10})] - [\text{Log} (E_{J=1})]. \quad (3.6)$$

A corrente de fuga I_f dos sistemas é definida como a corrente que atravessa a amostra a uma tensão que é 80% do valor da tensão de ruptura (U_r). A tensão de ruptura é o valor da tensão quando a densidade de corrente que atravessa a amostra é $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, ou simplesmente $U_r = E_r \cdot L$, em que L é a espessura da amostra. Portanto, a corrente de fuga é:

$$I_f = I_{0,8.U_r} . \quad (3.7)$$

Para varistores comerciais, em geral, a corrente de fuga deve ser menor que $90 \mu\text{A}$.

3.5 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CORRENTE ALTERNADA

As medidas elétricas pela técnica de espectroscopia de impedância foram realizadas com o auxílio de um analisador de resposta em frequência (HP 4194A). O intervalo de frequência utilizado foi de 100 Hz a 15 MHz e a amplitude de oscilação utilizada foi de 0,5 V. Foi aplicado também um potencial em corrente contínua (V_{cc}) sobreposto ao potencial alternado, o intervalo de V_{cc} utilizado foi de 0 a 38 V. Os resultados foram analisados pelo programa de análise de impedância *Equivalent Circuit* (EQUIVCRT) elaborado por Bernard A. Boukamp [44].

A Figura 3.4 ilustra o dispositivo de medida utilizado para a caracterização das amostras por espectroscopia de impedância em temperatura ambiente. Para as medidas de impedância em função da temperatura, utilizou-se um forno Maitec (construído especialmente para esse tipo de medida) e as medidas foram realizadas entre 20°C a 280°C com intervalo de 30°C .

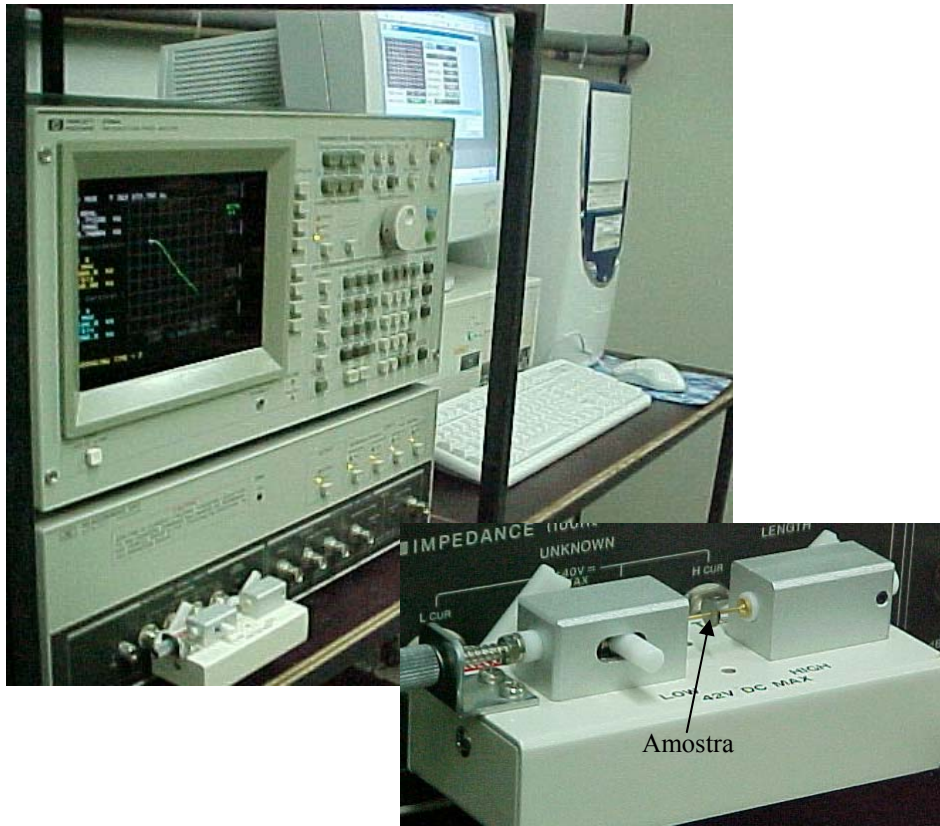


Figura 3.4: Ilustração do dispositivo de medida elétrica em corrente alternada.

As respostas foram discutidas em termos de diagramas de impedância, Bode e capacitância. Foi proposto um modelo de circuito equivalente para varistores a base de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ e foi realizada uma comparação entre os valores ajustados do circuito equivalente e os dados experimentais.

Os resultados de impedância em função da temperatura foram utilizados para calcular a energia de ativação dos sistemas varistores. Entretanto, devido a uma dificuldade em se obter um bom valor do ajuste do circuito equivalente com os dados experimentais em altas temperaturas, para se calcular a energia de ativação foi utilizado o logaritmo da frequência de máximo (do diagrama de impedância) ao invés do logaritmo da condutividade [45]. A equação para o cálculo da energia de ativação é:

$$f_0 \propto \exp [-E_a/(k_B \cdot T)], \quad (3.8)$$

em que f_0 é a frequência característica do material, E_a é a energia de ativação, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em escala absoluta. Aplicando o logaritmo neperiano em ambos da equação (3.8) tem-se:

$$\ln(f_0) \propto -E_a/(k_B * T). \quad (3.9)$$

Fazendo um gráfico de $\ln(f_0)$ em função do inverso da temperatura absoluta, obtêm-se uma reta cujo coeficiente angular é a energia de ativação dividida pela constante de Boltzmann.

Para se calcular o valor da altura e largura da barreira de potencial utiliza-se as características de capacitância-voltagem (C-V) dos varistores altamente densos de SnO_2 usando análise de impedância. Uma significativa alteração da capacitância com a frequência (ac) é tipicamente observada, levando a uma resposta do tipo Mott-Schottky [46,47]. A presença de uma barreira de potencial tipo Schottky é determinada por uma dependência da voltagem (V_{cc}) com a capacitância. A dependência da voltagem aplicada com a capacitância do contorno de grão pode ser obtida utilizando a equação de Mukae et al. [47]:

$$\left[\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_o} \right]^2 = \frac{2}{q\epsilon_r\epsilon_o N_d} (\phi_b + V), \quad (3.10)$$

em que q é a carga do elétron ou carga elementar, ϵ_r é a permissividade relativa (ϵ_r para o grão do SnO_2 é aproximadamente 14), ϵ_o é a permissividade no vácuo, N_d é a concentração de doadores e ϕ_b é a altura da barreira de potencial do sistema. C_o e C são as capacitâncias por unidade de área do contorno de grão, com zero e V_{cc} volts respectivamente.

Para calcular a capacitância do contorno de grão em função do potencial (V_{cc}) aplicado, utiliza-se o método Alim [46]. De acordo com Alim [46,39], quando se utiliza o diagrama de capacitância para se fazer o gráfico dos dados de impedância de varistores de ZnO , uma resposta característica é observada.

Em altas frequências é observada uma ressonância de um circuito RLC em série, e em menores frequências há relaxações devido a resposta do material. Dentre essas relaxações, a que ocorre em maior frequência, é atribuída ao valor de capacitância do contorno de grão, haja vista que a frequência utilizada para se fazer as medidas não são suficientes para ser observada a resposta dos grãos. Portanto, ao se fazer às medidas de impedância com um sinal de potencial contínuo sobreposto ao sinal alternado, podemos obter os valores da capacitância do contorno em várias voltagens, e com isso calcular a altura da barreira pela equação (3.10).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4.1 ilustra as curvas de dilatometria para os sistemas em estudo. Pela Figura 4.1 podemos observar que entre 0 e 150°C há uma retração, que é atribuída à perda de umidade dos sistemas e acomodações dos mesmos. Entre 150°C e 1150°C há uma dilatação nos sistemas, essa dilatação é devido a expansão térmica linear dos materiais. Apenas em temperaturas acima de 1150°C que os sistemas começam a retrair novamente, devido a processos de densificação (transporte de massa), que faz a densidade dos sistemas aumentar. Para os sistemas com porcentagem de Nb_2O_5 entre 0,05 e 0,20% temos uma tendência a um novo patamar em aproximadamente 1400°C, indicando que pouca densificação ocorre para temperaturas maiores que esta (deve acontecer apenas crescimento de grãos) e que o ponto em que a máxima retração do material ocorre foi ultrapassado. Para o sistema com 0,25% de Nb_2O_5 a temperatura de 1450°C ainda não é suficiente para que um novo patamar se estabeleça. Por intermédio deste gráfico não podemos saber se o ponto de máxima retração do sistema já foi alcançado.

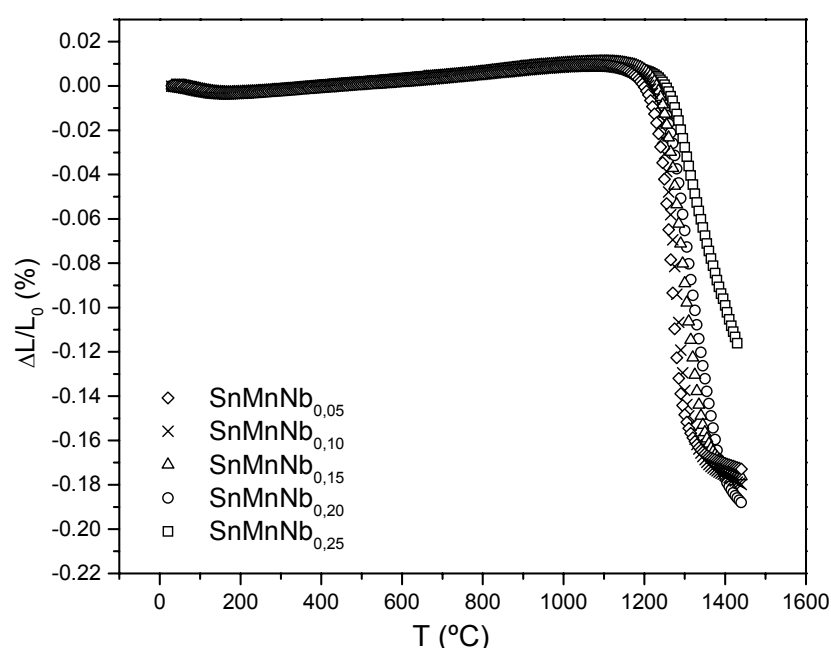


Figura 4.1: Curvas da variação relativa da espessura do material em função da temperatura para todas as composições estudadas.

Para o sistema sem o dopante Nb_2O_5 ($\text{SnMn}_{0,5}$), estudos de dilatometria já haviam sido realizados por Cerri [10], que indicaram que a temperatura mais indicada para sinterização era de aproximadamente 1290°C , temperatura essa que foi utilizada para a sinterização desse sistema.

A temperatura de sinterização dos outros sistemas foi definida como a temperatura em que a máxima retração linear (e portanto volumétrica, assumindo que $\beta = 3\gamma$; sendo β o coeficiente de expansão volumétrica e γ o coeficiente de expansão linear) ocorre nos materiais. Como pode ser observado pela Figura 4.1, há um ponto de inflexão (ponto em que ocorre a mudança de curvatura da curva de côncava para convexa ou vice-versa) nessa curva. Assim sendo, fazendo a derivada das curvas da Figura 4.1, no ponto de inflexão (que é o ponto de máxima retração) de todas as curvas ocorrerá um pico, sendo a temperatura desse pico a utilizada para sinterizar os materiais. A Figura 4.2 apresenta a derivada dos gráficos da Figura 4.1, ou seja, a taxa de variação da variação de espessura por grau Celsius em função da temperatura. Observa-se pela Figura 4.2, que os picos de máxima retração ocorrem para todas as composições, mesmo a composição com 0,25% em mol de Nb_2O_5 atinge o ponto de inflexão antes de 1450°C , variando ligeiramente a temperatura de ocorrência do pico. Como para todas as composições os picos estão em temperaturas próximas, a temperatura de sinterização definida para este trabalho foi a de 1305°C para todos os sistemas. Pode-se observar também pela Figura 4.2 que com o aumento da concentração de Nb_2O_5 diminui-se o valor $d(\Delta L/L_0)/dT$ no ponto de máxima retração. Isso indica que o aumento de Nb_2O_5 diminui a velocidade com que ocorre a retração linear dos materiais. Isso afeta diretamente a densidade final do sistema. A densidade a verde de todos os sistemas (feita pelo método geométrico) ficou entre 54 e 56% da densidade teórica e na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da densidade aparente (calculada pelo princípio de Arquimedes) em relação a densidade teórica para as amostras após terem sido sinterizadas.

Para os sistemas com até 0,20% de Nb_2O_5 não houve grandes variações na densidade relativa, mas para o sistema com 0,25% de Nb_2O_5 a

densidade ficou muito baixa, indicando que este sistema não deve ser um bom varistor, haja vista que para ser um bom varistor, o sistema deve ser denso.

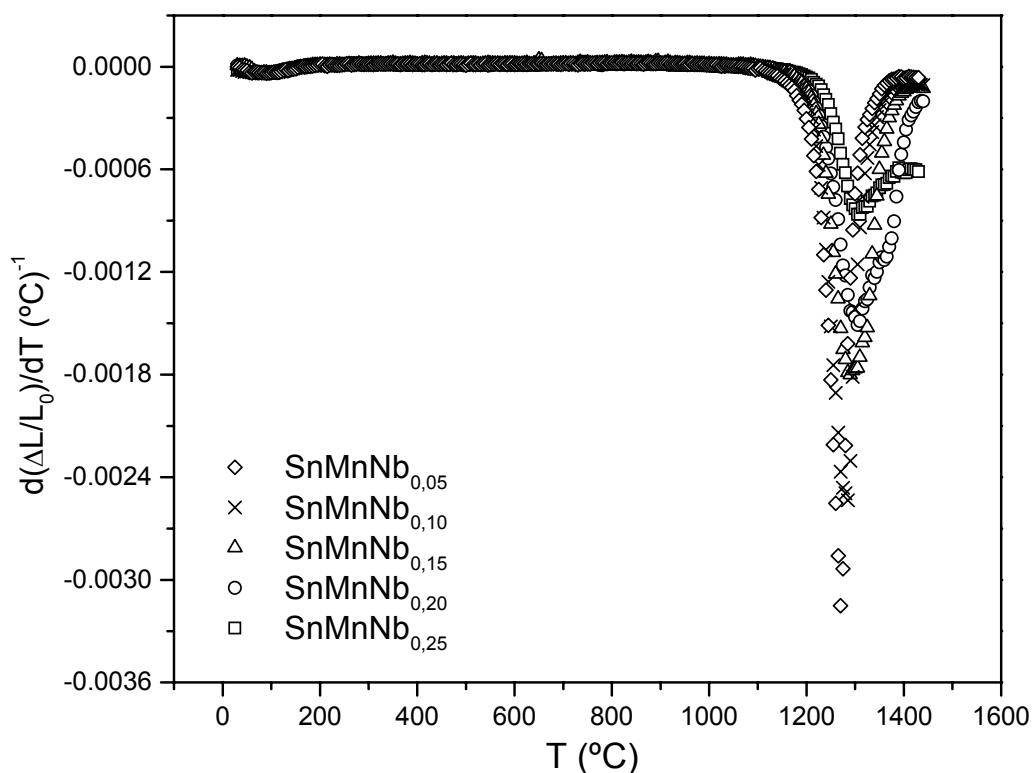


Figura 4.2: Velocidade de variação relativa da espessura do material por grau Celsius em função da temperatura para todos os sistemas estudados.

Tabela 4.1: Densidade aparente relativa $[(\rho_a/\rho_t)*100]$ para os sistemas em função da concentração do dopante e do tempo de patamar.

Sistema	Tempo de Sinterização (Horas)			
	0,5	1	2	4
SnMn _{0,5}	-----	(98,6±0,9)%	(98,5±0,9)%	(97,9±0,9)%
SnMnNb _{0,05}	-----	(98,4±0,9)%	(97,7±0,8)%	(97,9±0,8)%
SnMnNb _{0,1}	(97,0±0,9)%	(97,2±0,9)%	(98,1±0,8)%	(99,1±0,8)%
SnMnNb _{0,15}	(96,2±0,9)%	(98,4±0,9)%	(99,1±0,8)%	(98,9±0,8)%
SnMnNb _{0,2}	(93,1±0,9)%	(98,8±0,8)%	(99,3±0,8)%	(98,7±0,8)%
SnMnNb _{0,25}	-----	(87,2±0,9)%	(92,0±0,8)%	(91,6±0,8)%

A Figura 4.3 ilustra um difratograma de uma amostra de SnO_2 puro do mesmo lote utilizado para se realizar as amostras dos sistemas dopados. Esse difratograma foi definido como padrão de difração, pois foi realizado em uma rotina mais lenta, para se obter uma contagem maior. A indicação das fases foi feita pelo método computacional indicando apenas a fase cassiterita como era esperado para o SnO_2 puro. Na figura, há a indicação dos índices de Miller relativos a ficha 41-1445 que o JCPDS define como padrão para o SnO_2 .

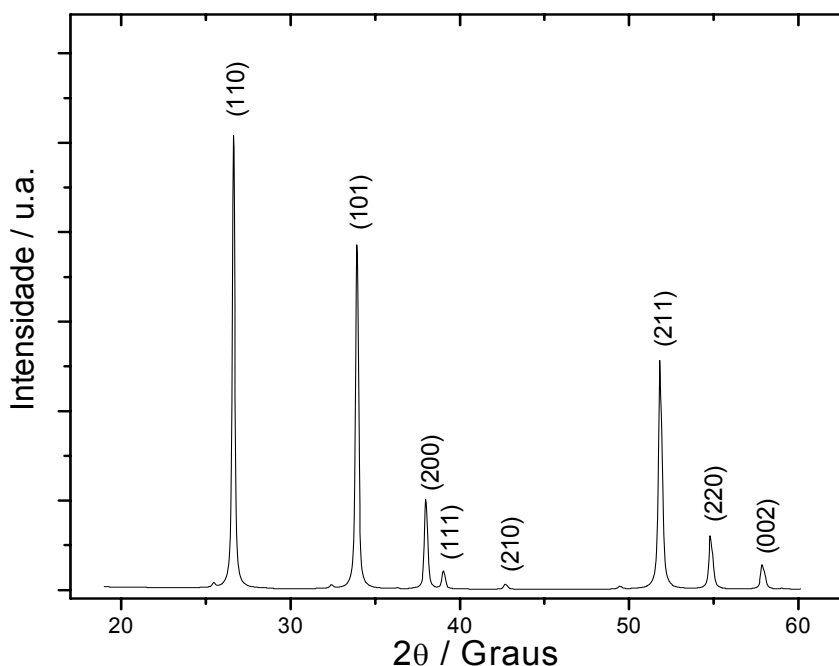


Figura 4.3: Difratograma de uma amostra padrão de SnO_2 puro com os respectivos índices de Miller indicados.

Na Figura 4.4 são ilustrados os difratogramas para todos os sistemas que tiveram tempo de sinterização de 4 horas, mostrando que apenas a fase cassiterita é encontrada nestes sistemas. Isso não poderia ser diferente, haja vista que a porcentagem dos dopantes está abaixo do nível de detecção do equipamento. Observa-se também pela Figura 4.4 que o pico referente ao conjunto de planos (210) praticamente não aparece, e isso se deve ao fato de a intensidade desse pico ser de apenas 1% em relação ao pico mais intenso e a contagem nessas rotinas serem menores do que foi utilizado para a amostra padrão. Devido à pequena concentração de dopantes utilizada, não foram

feitos difratogramas para os sistemas com 0,5, 1 e 2 horas de sinterização. Como para o maior tempo de sinterização nenhuma segunda fase ficou caracterizada por DRX, para os sistemas com tempos de sinterização menores também não deveriam aparecer outros picos a não ser os da fase cassiterita.

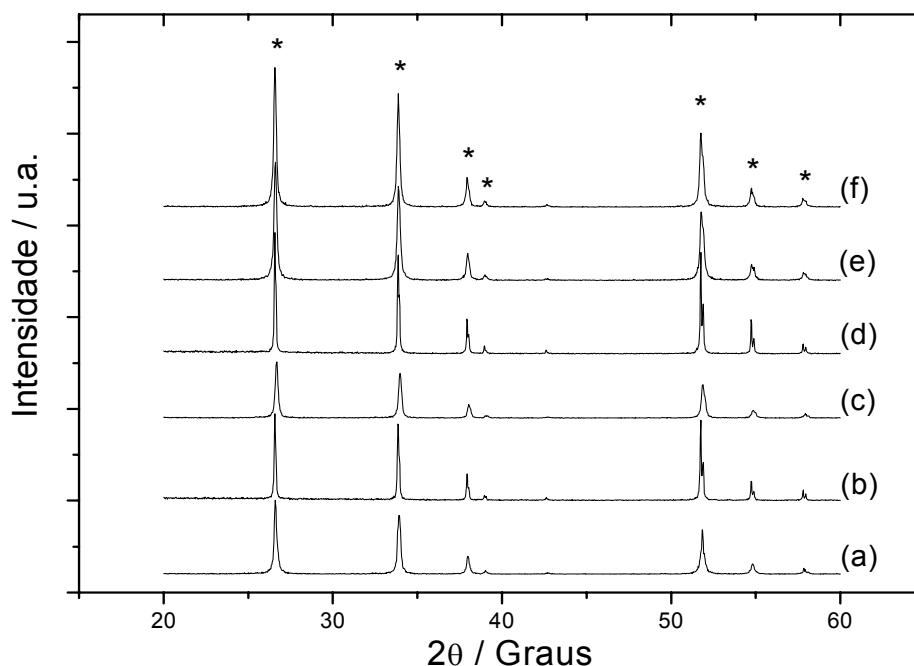


Figura 4.4: Difratogramas dos sistemas com 4 horas de sinterização com a porcentagem em mol de Nb_2O_5 sendo: (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,10; (d) 0,15; (e) 0,20 e (f) 0,25.

Pelas micrografias ilustradas na Figura 4.5 observa-se que para o sistema $\text{SnMn}_{0,5}$ quanto maior o tempo de patamar, maior é o tamanho médio de grão. Isso é devido ao fato que, com uma hora de sinterização, o sistema já alcançou o estágio final de sinterização – estágio em que ocorre apenas pouca (ou nenhuma) densificação no sistema, prevalecendo o crescimento dos grãos [48] – e portanto, com o aumento do tempo de patamar, apenas crescimento de grão ocorre. Esse efeito também é válido para todos os outros sistemas estudados (veja Figuras 4.6-4.10). O tamanho médio de grão para todos os sistemas é mostrado na Tabela 4.2.

Observa-se também pela Figura 4.5 que existe uma grande quantidade de precipitados na região do contorno de grão desses sistemas. A Figura 4.12

ilustra uma análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDX) desses precipitados para o sistema $\text{SnMn}_{0,5}$ sinterizado por 4 horas, mostrando que essa fase precipitada é rica em manganês e oxigênio. Esses precipitados devem então ser formados a partir da “expulsão” do manganês da matriz de estanho. Com adição de nióbia e 1 hora de patamar, não são observados esses precipitados, indicando que o nióbio deve ajudar o manganês a ficar segregado (ao invés de precipitado) no contorno de grão. Para os sistemas com Nb_2O_5 e tempos de sinterização de 2 e 4 horas de patamar aparecem também precipitados na região do contorno de grão, mas esses precipitados não são encontrados ao longo de todo contorno de grão, são pontuais e localizados principalmente em pontos triplos. Esses precipitados proporcionam uma microestrutura nos sistemas a base de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ que é diferente da encontrada em sistemas a base de $\text{SnO}_2\text{-CoO}$, em que há material segregado ao longo de todo o contorno de grão [49]. A Figura 4.13 ilustra uma análise de espectroscopia por dispersão de energia de raios-x para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,2}$ sinterizado por 4 horas, mostrando que os precipitados nessa composição também são ricos em manganês e oxigênio e que o nióbio está homogeneamente distribuído por toda a amostra.

Outra característica que é mais evidente nas amostras sinterizadas com tempo de patamar de 2 e 4 horas é a presença de poros intragranular. Esses poros intragranular são formados devido à presença de poros em algumas regiões do contorno de grão, que durante o processo de crescimento de grão acabam ficando aprisionados dentro dos grãos por terem uma mobilidade mais lenta do que a mobilidade dos contornos. Assim sendo, quando começa o processo de crescimento entre dois grãos cujo contorno entre eles há um poro, o contorno de grão é eliminado enquanto o poro fica aprisionado dentro do grão. Como, quanto maior o tempo de sinterização, maior o crescimento de grão, nas amostras com maior tempo de patamar é esperado uma quantidade maior de poros intragranular do que para amostras com menor tempo de patamar, como é observado pelas Figuras 4.5-4.10.

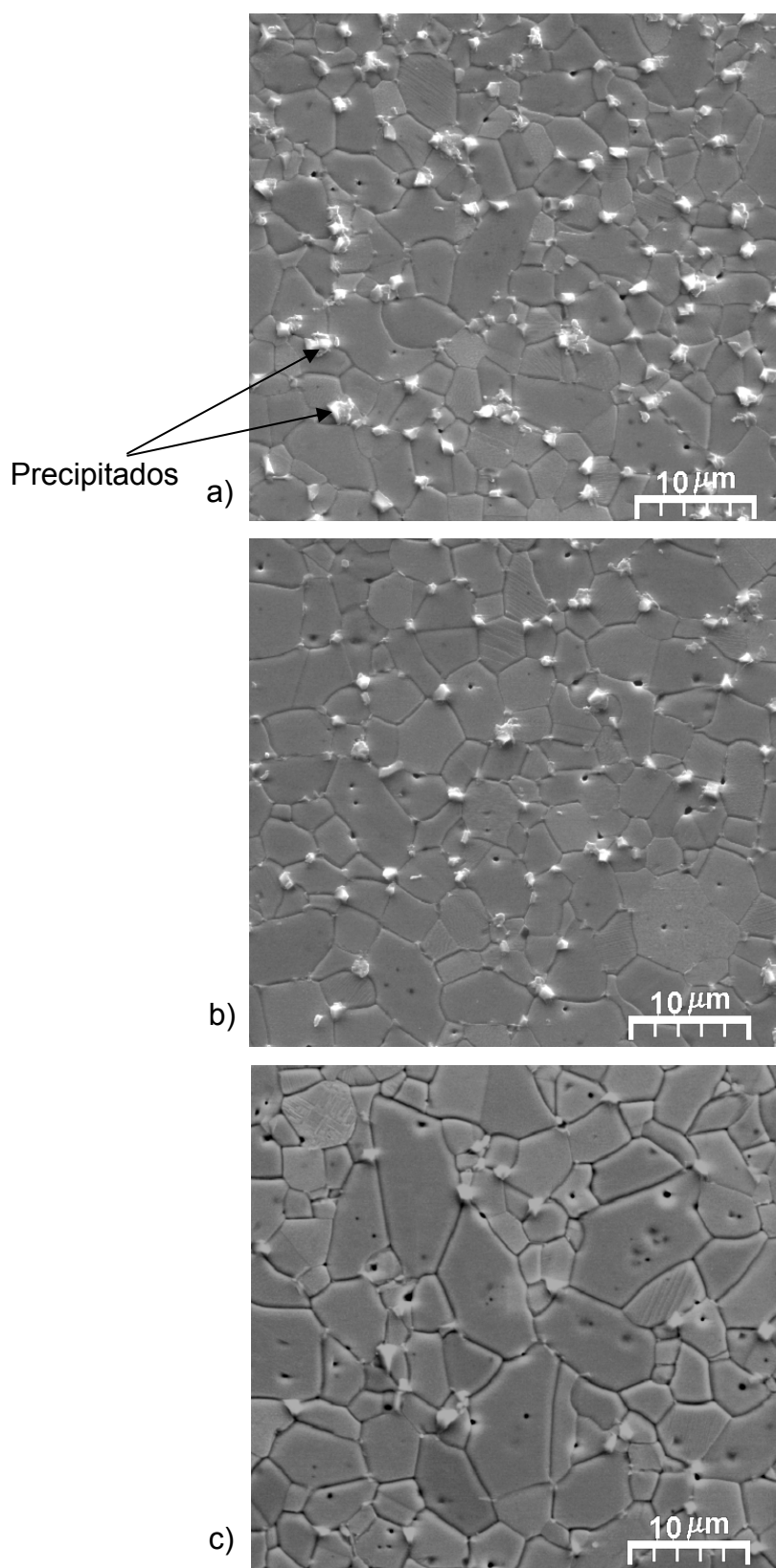


Figura 4.5: Micrografias para o sistema SnMn_{0.5} com tempos de sinterização de: a) 1 hora; b) 2 horas e c) 4 Horas.

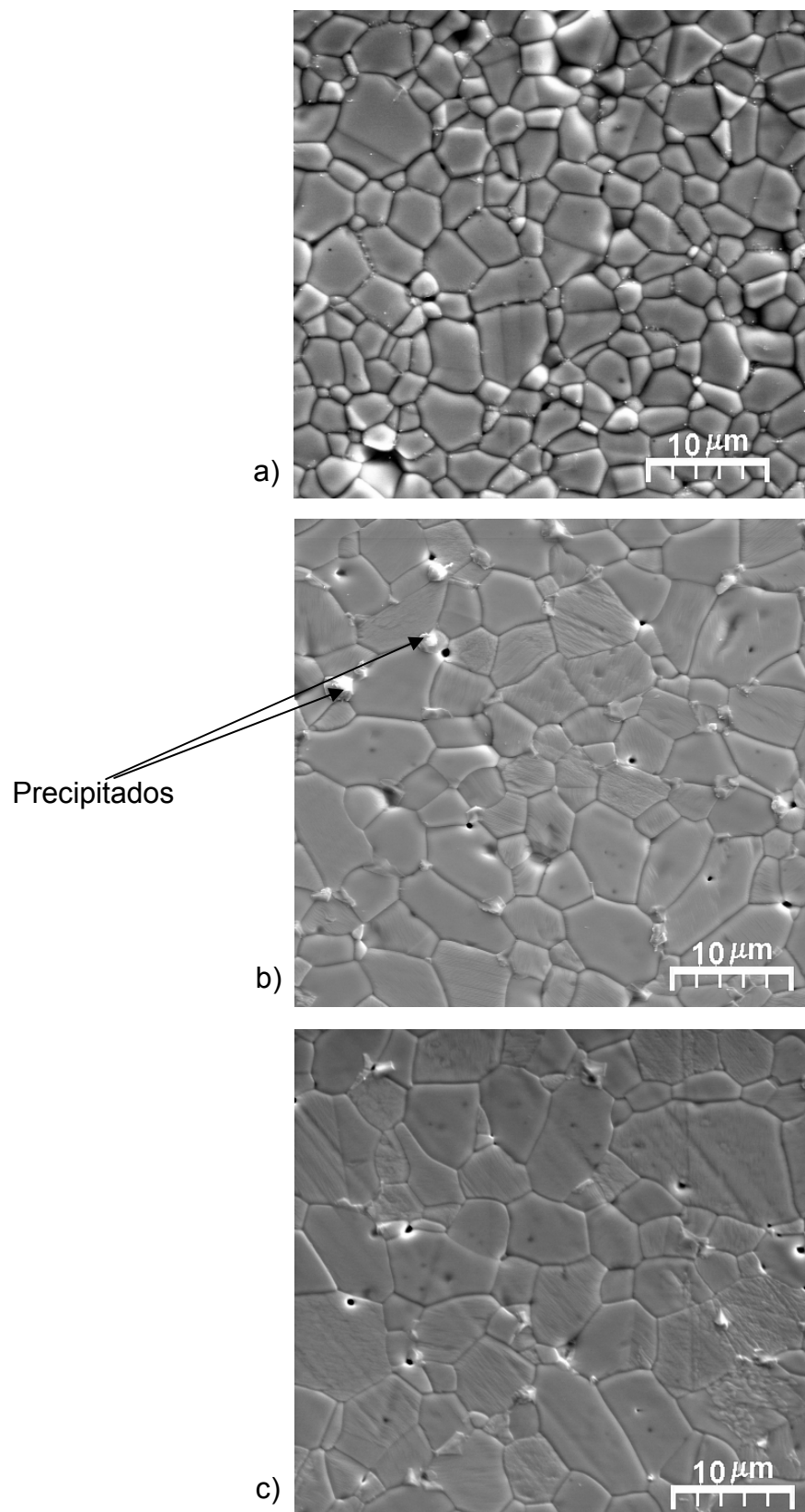


Figura 4.6: Micrografias para o sistema SnMnNb_{0.05} com tempos de sinterização de: a) 1 hora; b) 2 horas e c) 4 Horas.

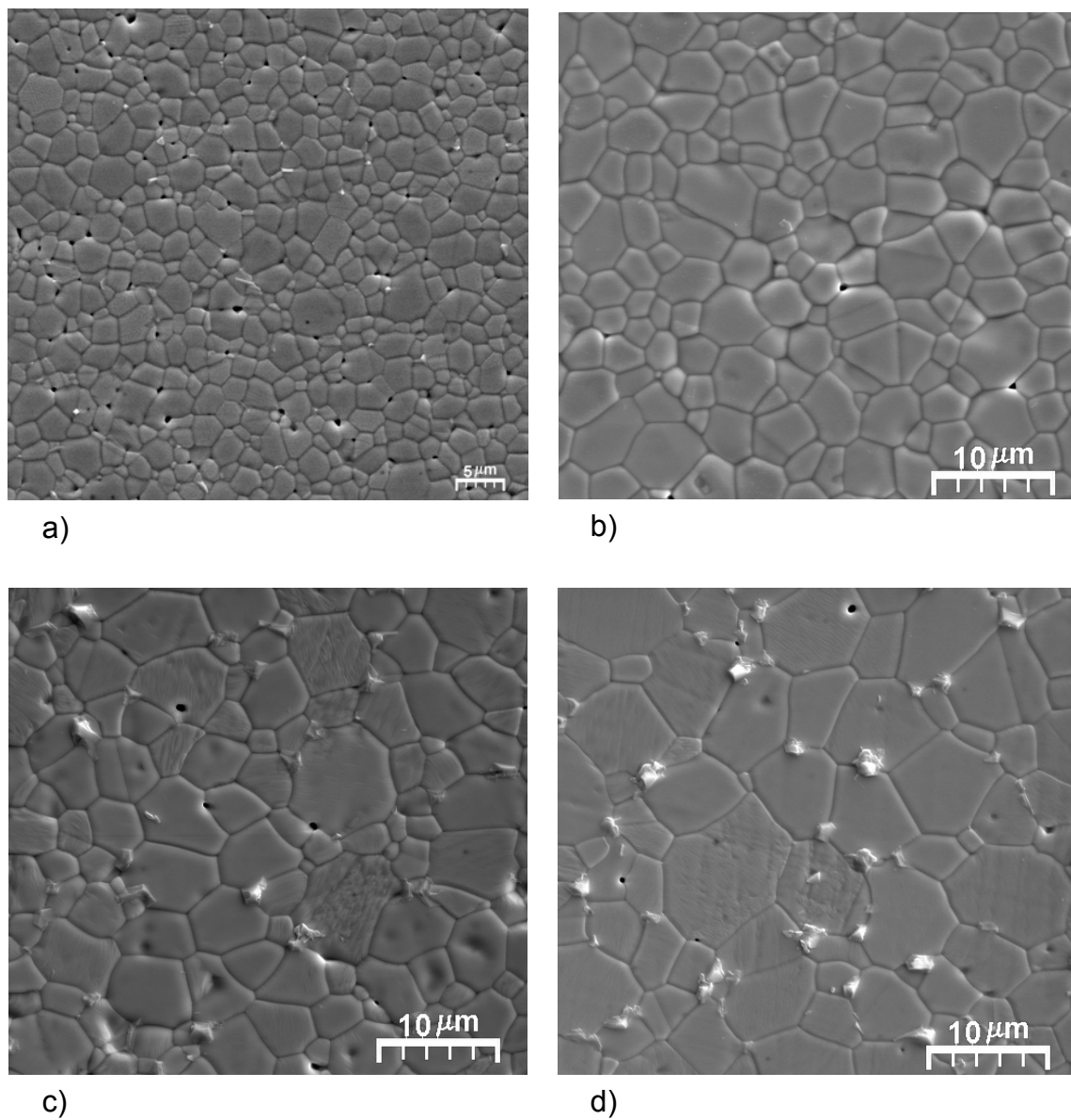


Figura 4.7: Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,10}$ com tempos de sinterização de: a) 0,5 hora; b) 1 hora; c) 2 horas e d) 4 horas.

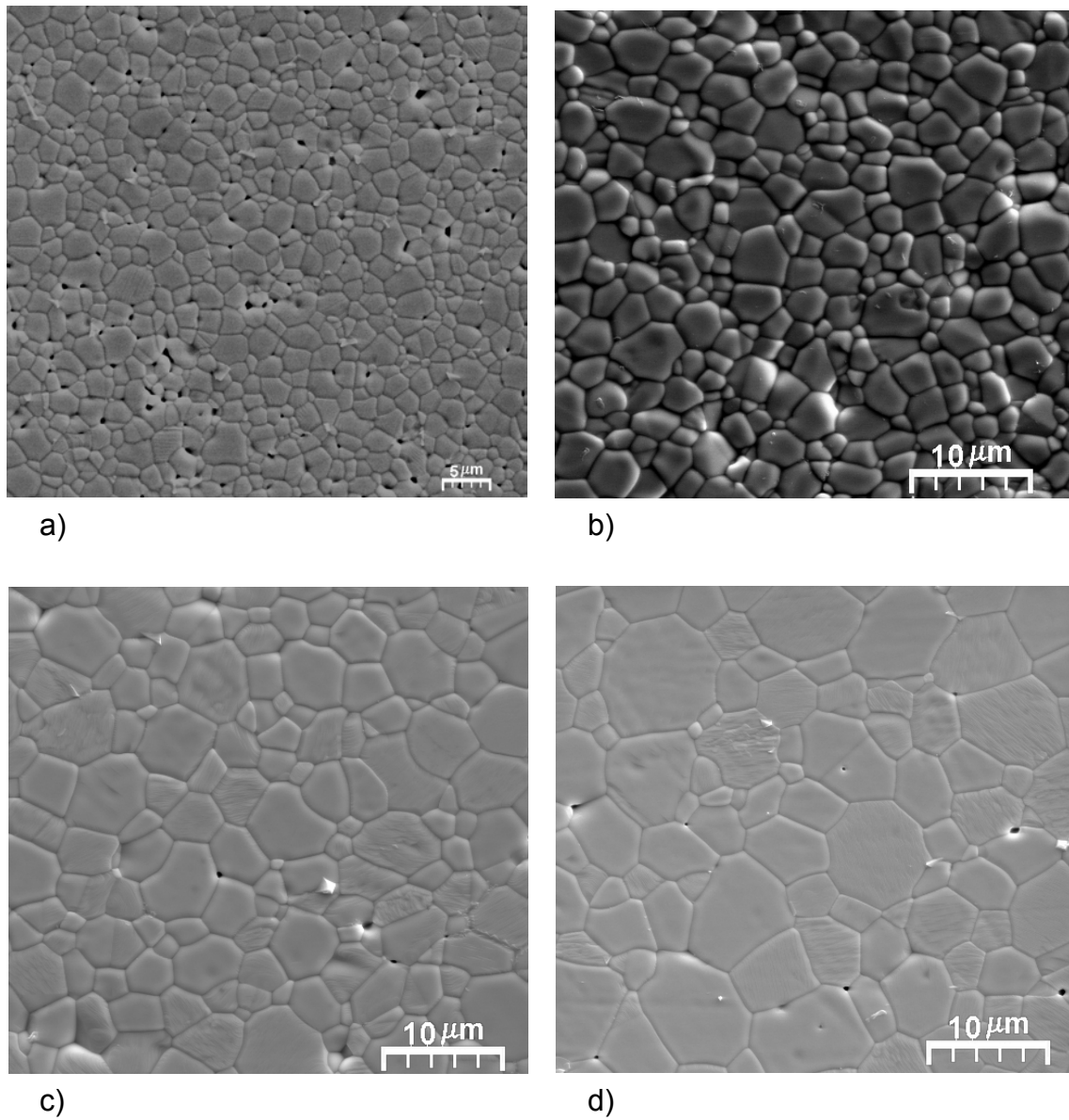


Figura 4.8: Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,15}$ com tempos de sinterização de: a) 0,5 hora; b) 1 hora; c) 2 horas e d) 4 horas.

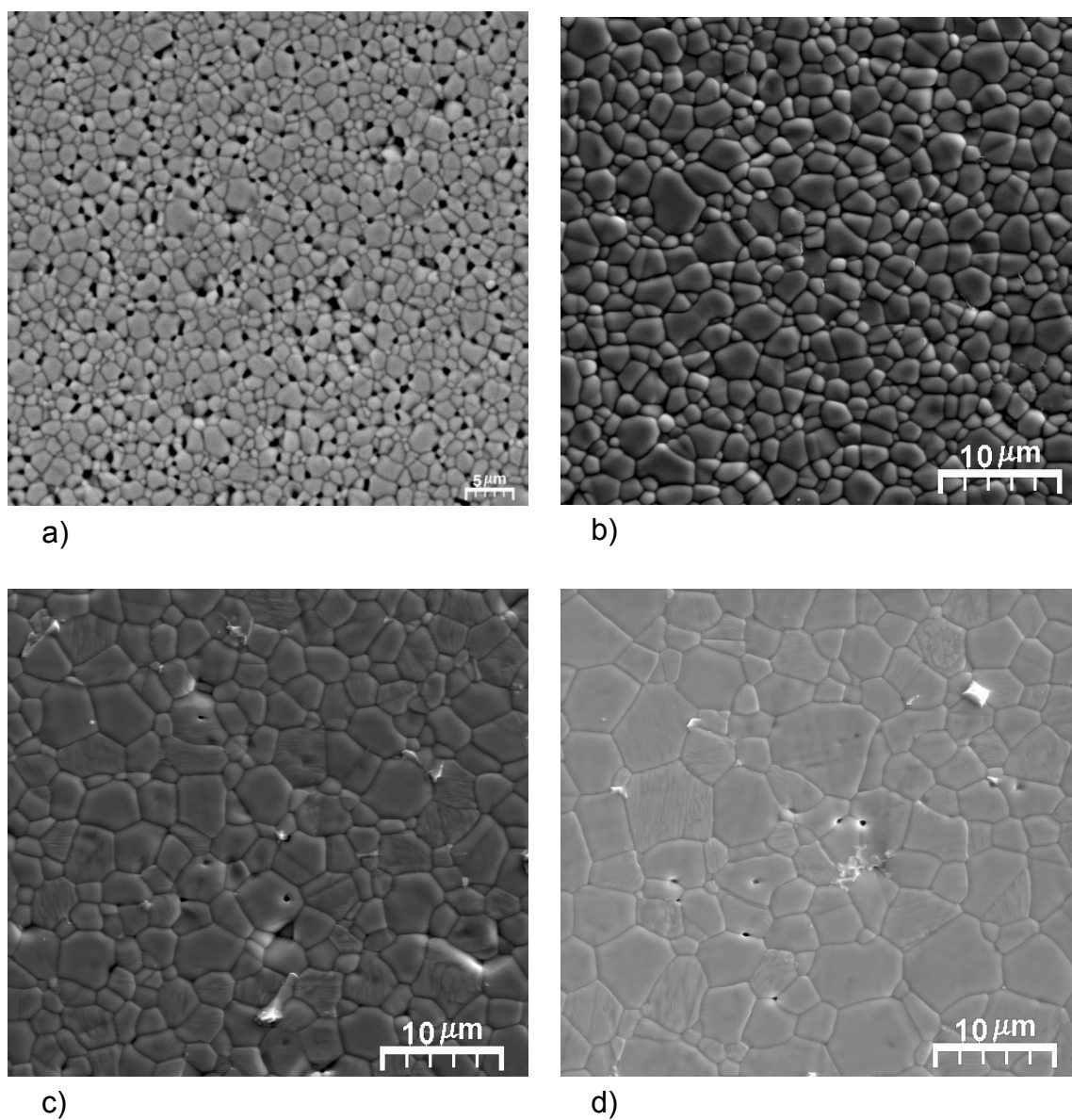


Figura 4.9: Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,20}$ com tempos de sinterização de: a) 0,5 hora; b) 1 hora; c) 2 horas e d) 4 horas.

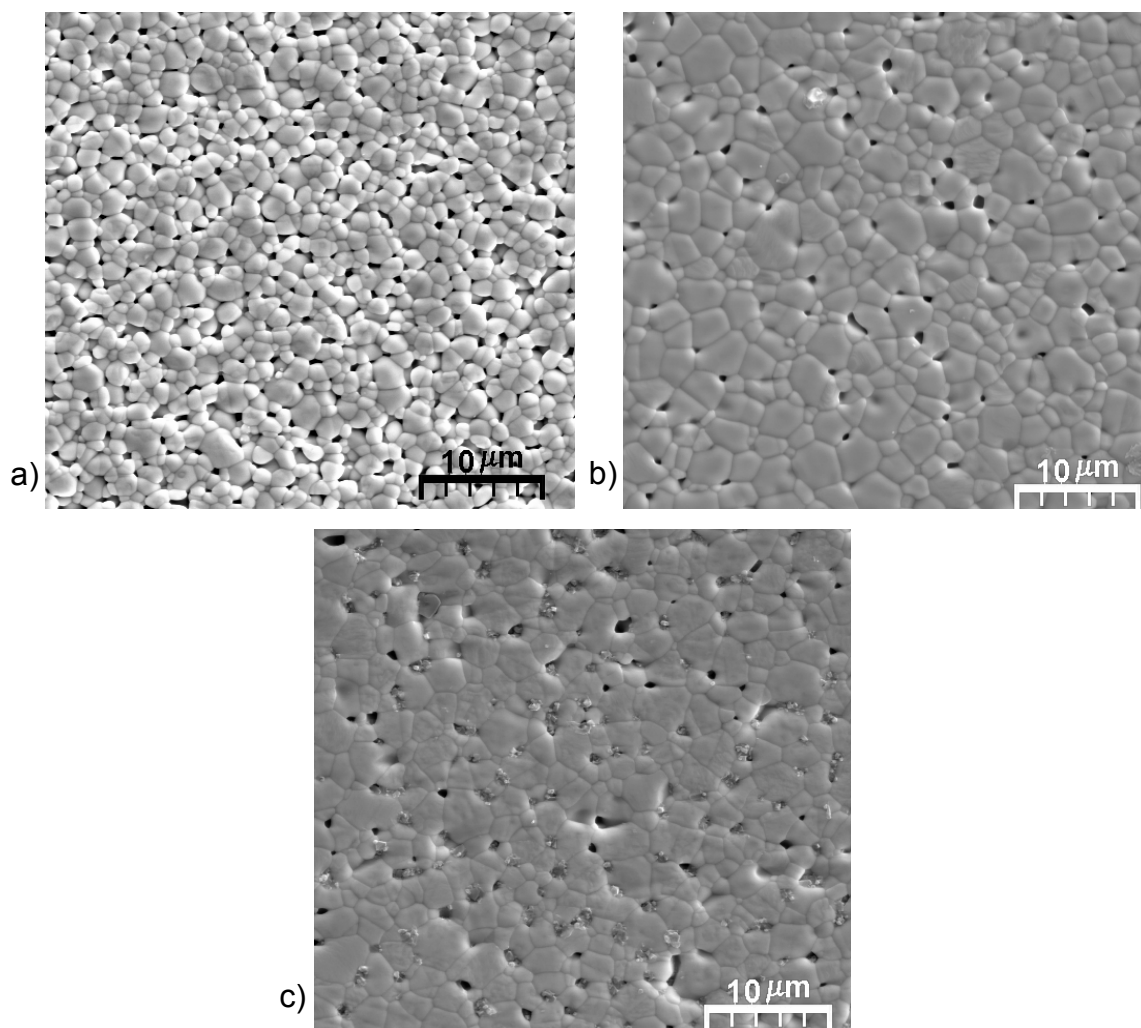


Figura 4.10: Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$ com tempos de sinterização de: a) 1 hora; b) 2 horas e c) 4 Horas.

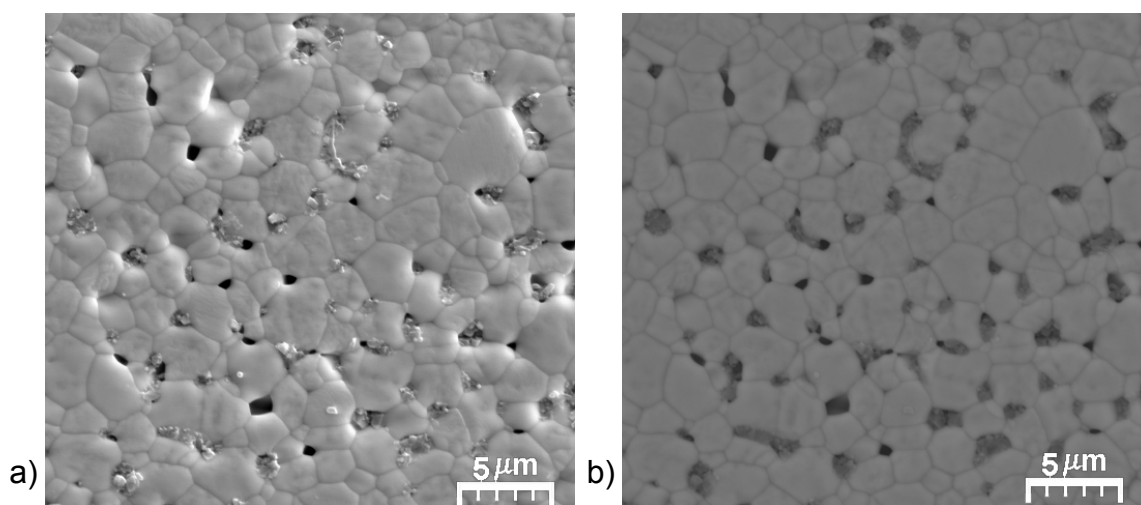


Figura 4.11: Micrografias para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$ com : a) elétrons secundários e b) elétrons retroespalhados.

Tabela 4.2: Tamanho médio de grãos para os sistemas com diferentes concentrações de nióbia e tempos de patamar.

Sistema	Tempo de Sinterização (Horas)			
	0,5	1	2	4
SnMn _{0,5}	-----	4,7 μ	5,7 μ	6,5 μ
SnMnNb _{0,05}	-----	4,3 μ	5,7 μ	6,7 μ
SnMnNb _{0,1}	3,2 μ	4,7 μ	5,7 μ	8,0 μ
SnMnNb _{0,15}	2,7 μ	3,3 μ	4,9 μ	6,8 μ
SnMnNb _{0,2}	1,9 μ	2,4 μ	3,7 μ	5,5 μ
SnMnNb _{0,25}	-----	2,0 μ	3,0 μ	3,3 μ

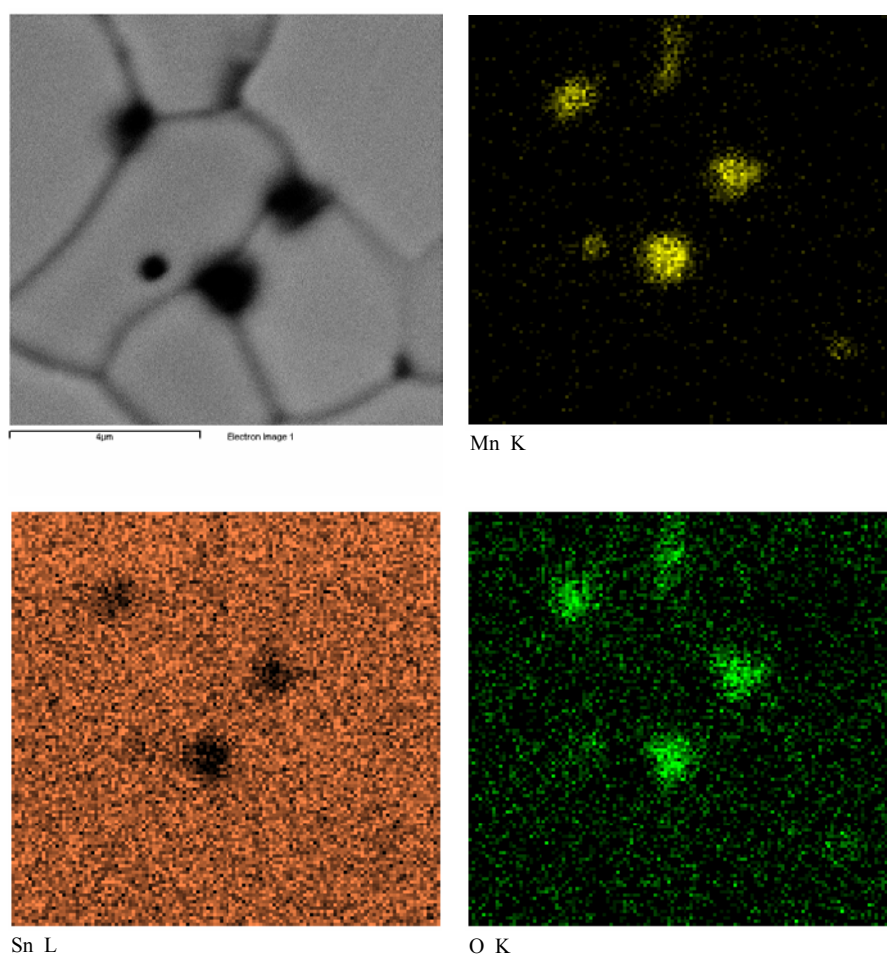


Figura 4.12: Espectroscopia por dispersão de energia de raios-x do sistema SnMn_{0,5} sinterizado por 4 horas.

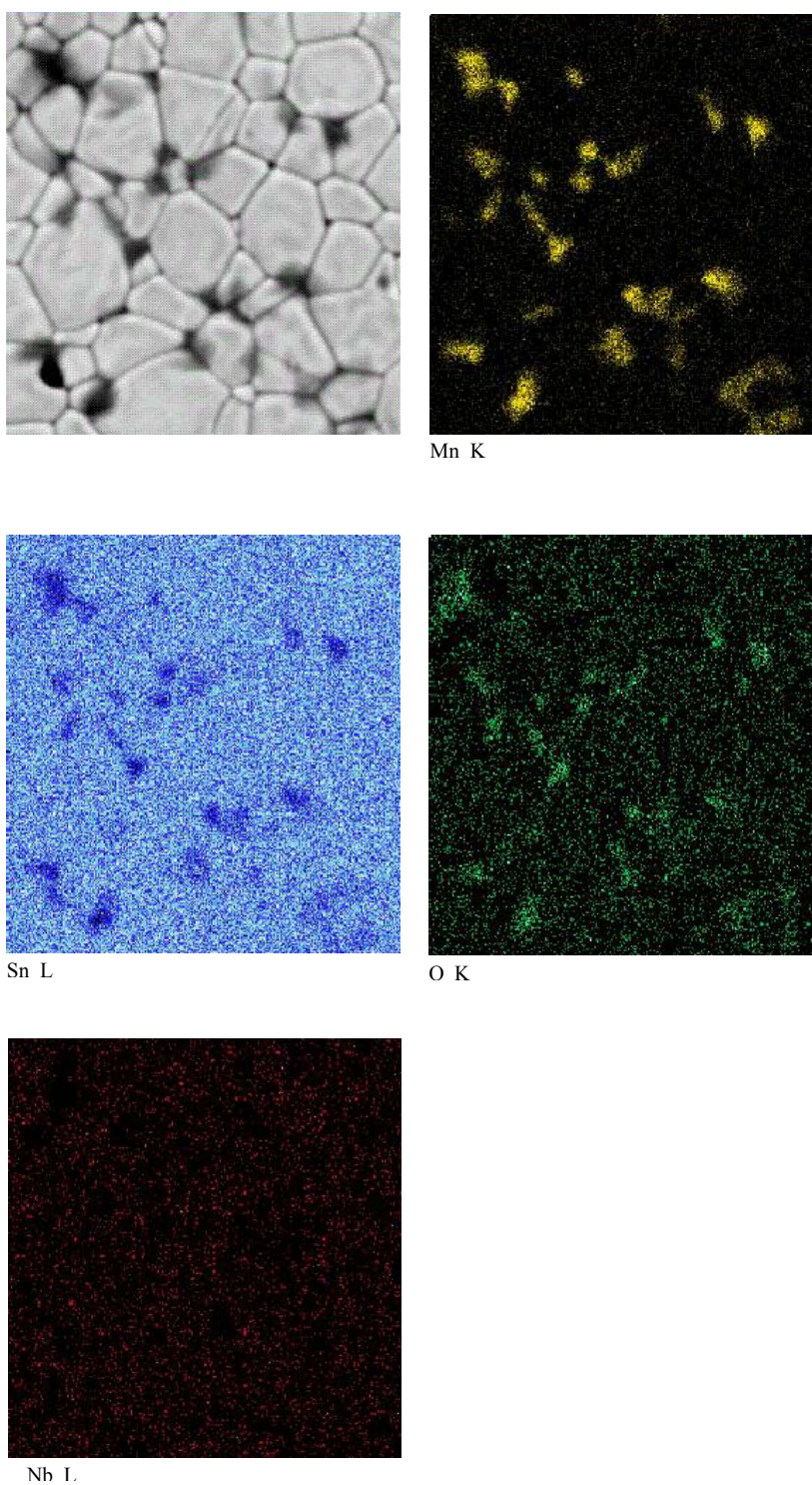


Figura 4.13: Espectroscopia por dispersão de energia de raios-x do sistema $\text{SnMnNb}_{0,2}$ sinterizado por 4 horas.

Na Figura 4.11, é ilustrada a mesma micrografia do sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$ feita por elétrons secundários (elétrons de baixa energia) e elétrons retroespalhados, que são elétrons de alta energia e causam contraste de cor caso haja elementos com diferentes peso atômico na micrografia (como discutido no procedimento experimental). Observa-se que os grãos são de uma mesma cor (mais clara) indicando que todos os grãos são de um elemento de número atômico grande, no caso o estanho. Nos locais onde existem precipitados, a micrografia está mais escura, indicando que esses pontos são formados por algum elemento de número atômico menor que o do estanho. Neste caso, supõe-se que esta segunda fase seja rica em manganês ou um composto de manganês e nióbio.

Observa-se pela Figura 4.14 que, de forma geral, quanto maior a concentração de Nb_2O_5 menor o tamanho médio de grão do sistema. Isso se deve ao efeito que o Nb_2O_5 causa na matriz de SnO_2 , atuando como agente inibidor de crescimento de grão. O nióbio deve atuar na região do contorno de grão diminuindo a mobilidade do contorno, portanto, quanto maior a concentração de Nb_2O_5 maior será sua distribuição ao longo dos contornos de grão e como esse dopante atua de forma a impedir que haja crescimento de grão, menor será o tamanho médio de grão. Esse efeito também é o responsável pela diminuição na densidade aparente com o aumento da concentração de Nb_2O_5 apresentada para os sistemas que tiveram tempo de patamar de 0,5 hora. Quanto maior a concentração de Nb_2O_5 maior foi a porosidade do sistema, pois devido à maior quantidade de Nb_2O_5 na região de contorno de grão há um retardamento na taxa de transporte de massa, e, para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,2}$, 0,5 hora de patamar não foi tempo suficiente para que o sistema alcançasse o terceiro estágio de sinterização e apresentasse alta densidade. Observa-se, pela Figura 4.9 b), que com tempo de patamar de 1 hora o sistema $\text{SnMnNb}_{0,2}$ apresenta-se altamente denso, mostrando que esse tempo de sinterização foi suficiente para o material alcançar o estágio final de sinterização. Entretanto esse sistema possui um tamanho médio de grão menor que os sistemas com o mesmo tempo de sinterização e menor concentração de Nb_2O_5 , devido ter passado um menor tempo no estágio final em que ocorre

crescimento de grão. O mesmo efeito é observado para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$, que com uma hora de sinterização apresentou uma microestrutura porosa enquanto com maiores tempos de sinterização obteve um aumento na densidade aparente.

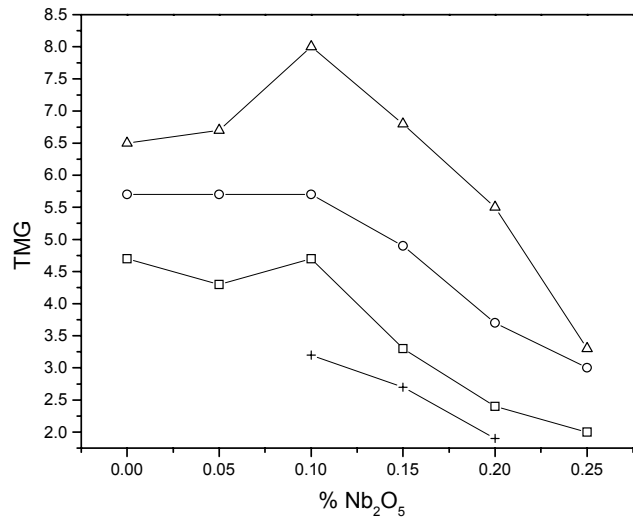


Figura 4.14: Tamanho médio de grão em função da concentração de Nb_2O_5 com os seguintes tempos de sinterização: (+) 0,5; (□) 1; (○) 2 e (Δ) 4 horas.

4.1 MEDIDAS ELÉTRICAS EM CORRENTE CONTÍNUA

O dopante Nb_2O_5 atua de forma a aumentar a condutividade na rede do SnO_2 como foi reportado por outros autores [17,50]. Para esses sistemas, essa afirmação também parece válida, pois, de forma geral, com o aumento da concentração de Nb_2O_5 aumentou-se o coeficiente de não linearidade dos sistemas. A Figura 4.15 ilustra as curvas de campo elétrico aplicado em função da densidade de corrente para os sistemas com 0,5 hora de sinterização e a Tabela 4.3 mostra os valores do coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para esses sistemas. Observa-se pela Tabela 4.3 que os valores de corrente de fuga desses sistemas são muito altos, haja vista que para varistores comerciais valores típicos de corrente de fuga são da

ordem de $50 \mu\text{A}$, o que impossibilita utilizar essas composições para fabricação de varistores comerciais.

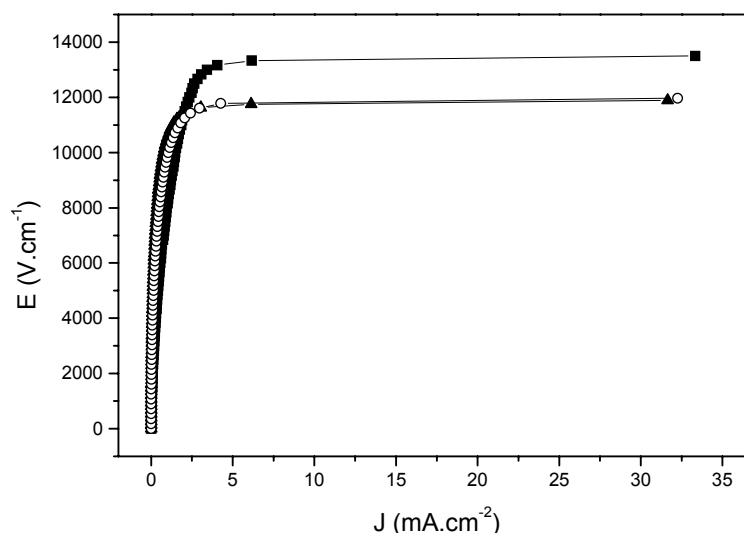


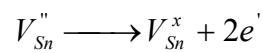
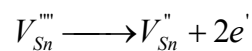
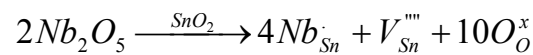
Figura 4.15: Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 0,5 hora de sinterização, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (■) 0,10%; (▲) 0,15% e (○) 0,20%.

Tabela 4.3: Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para os sistemas com 0,5 hora de sinterização.

Sistema	Coeficiente de não linearidade (α)	E_r (V/cm)	I_f (μA)
$\text{SnMnNb}_{0,1}$	3,2	8150	191
$\text{SnMnNb}_{0,15}$	8,3	10670	134
$\text{SnMnNb}_{0,2}$	7,0	9900	140

A Figura 4.16 ilustra os gráficos de campo elétrico em função da densidade de corrente para os sistemas com 1 hora de tempo de patamar. A Tabela 4.4 mostra os valores do coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para esses sistemas. O sistema sem adição de Nb_2O_5 mostrou-se mais resistivo do que os outros como pode ser observado pela Figura 4.16. É possível que isso seja devido a uma menor quantidade de portadores de carga do que nas composições com Nb_2O_5 . Com o aumento da

concentração de Nb_2O_5 houve um aumento gradativo do coeficiente de não linearidade, enquanto o campo de ruptura dos sistemas passa por um mínimo na concentração de 0,05% em mol de Nb_2O_5 . Esse aumento no coeficiente de não linearidade deve estar relacionado com o aumento do número de portadores de carga na matriz de SnO_2 concomitantemente com o aumento do número de barreiras efetivas no sistema, que também seria a causa de uma diminuição no valor corrente de fuga, embora essa ainda esteja com valores muito altos. O aumento no campo de ruptura deve estar relacionado com o aumento da largura e altura da barreira de potencial formada na região do contorno de grão. Esse aumento no número de portadores de carga pode ser explicado se pela equação de formação de defeito do Nb_2O_5 na rede do SnO_2 :



Essa reação mostra que para cada Nb substituindo um Sn, um portador de carga (elétron) a mais poderá contribuir na condução do sistema.

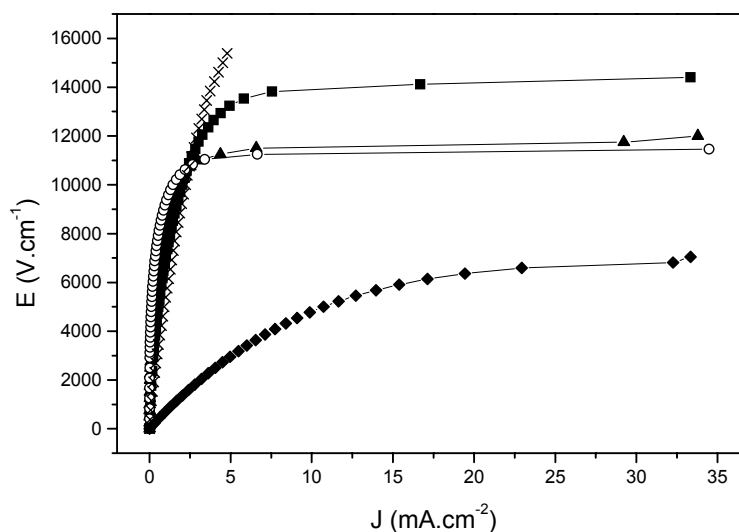


Figura 4.16: Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 1 hora de sinterização, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (x) 0%; (♦) 0,05%; (■) 0,10%; (▲) 0,15% e (○) 0,20%.

Tabela 4.4: Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para os sistemas com 1 hora de sinterização.

Sistema	Coeficiente de não linearidade (α)	E_r (V/cm)	I_f (μ A)
SnMn _{0,5}	1,3	5700	271
SnMnNb _{0,05}	1,3	900	286
SnMnNb _{0,1}	2,5	7060	202
SnMnNb _{0,15}	4,1	8500	163
SnMnNb _{0,2}	6,6	9350	129

A Figura 4.17 ilustra os gráficos de campo elétrico em função da densidade de corrente para os sistemas com 2 horas de sinterização. Observa-se pela Figura 4.17 e Tabela 4.5 que novamente o coeficiente de não linearidade aumentou com o aumento da concentração do dopante. Novamente, esse efeito deve estar relacionado com o aumento do número de portadores de carga à medida que a concentração de Nb₂O₅ foi aumentada. Com relação ao campo de ruptura, há uma queda no valor quando 0,05% em mol de Nb₂O₅ é adicionada e com o aumento da concentração do dopante há novamente um aumento no valor do campo de ruptura. Essa queda no valor do campo de ruptura para a concentração de 0,05% em mol de Nb₂O₅ ocorre para todos os tempos de patamar e deve estar relacionada com o aumento na condutividade desse sistema. Pelas Figuras 4.16–4.18 observa-se a condutividade dos sistemas (inverso do coeficiente angular na parte ôhmica da curva) passa por um ponto de máximo no sistema SnMnNb_{0,05} e o mesmo ocorre para a corrente de fuga dos sistemas (veja Tabelas 4.4–4.6). O mecanismo que faz a condutividade dos sistemas a base de SnO₂-MnO₂ aumentar com adição de 0,05% em mol de Nb₂O₅ e diminuir novamente à medida que a concentração de nióbia é aumentada é atribuído a uma diminuição na altura e no número de barreiras de potencial com 0,05% em mol de nióbia, e, com uma maior quantidade de nióbia, há um maior número de barreiras (devido a diminuição no Tmg) que também são mais efetivas pois a diminuição na taxa de sinterização que ocorre para os sistemas com maior

concentração de nióbia (ver Figura 4.2) permite haver uma maior quantidade de dopantes no contorno de grão proporcionando barreiras mais efetivas.

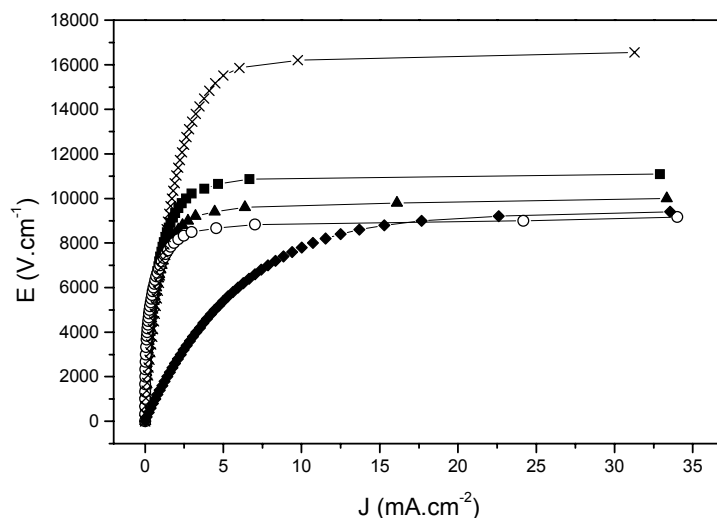


Figura 4.17: Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 2 horas de sinterização, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (x) 0%; (♦) 0,05%; (■) 0,10%; (▲) 0,15% e (○) 0,20%.

Tabela 4.5: Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para os sistemas com 2 horas de sinterização.

Sistema	Coeficiente de não linearidade (α)	E_r (V/cm)	I_f (μA)
$\text{SnMn}_{0,5}$	1,6	6890	240
$\text{SnMnNb}_{0,05}$	1,5	1600	259
$\text{SnMnNb}_{0,1}$	3,7	7600	191
$\text{SnMnNb}_{0,15}$	4,0	6950	180
$\text{SnMnNb}_{0,2}$	5,8	7100	138

A Figura 4.18 e a Tabela 4.6 mostram respectivamente as curvas do campo elétrico em função da densidade de corrente e os valores do coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga dos sistemas com tempo de sinterização de 4 horas. Para esses sistemas foram obtidos os

menores valores do coeficiente de não linearidade e do campo de ruptura, e foi o tempo de sinterização que sofreu menor alteração do valor de α em função da concentração de Nb_2O_5 .

Como proposto por Bueno et al. [51], a presença de metais de transição que são facilmente oxidáveis na região do contorno de grão é fundamental para a formação da barreira de potencial. Com um maior tempo de sinterização, uma maior quantidade de precipitados ricos em manganês e oxigênio – localizados principalmente em pontos triplos – ocorre para os sistemas, fazendo com que haja barreiras não efetivas em alguns contornos de grão, o que causa um caminho de “percolação” entre grãos aumentando assim o valor da corrente de fuga e diminuindo o valor de α . A diminuição dos valores do campo de ruptura em função do tempo de sinterização é explicada pelo fato de que quanto maior o tempo de sinterização maior é tamanho médio de grão dos sistemas e, portanto, há menos barreiras nos mesmos, concomitante com a diminuição do número de barreiras efetivas com maiores tempos de sinterização.

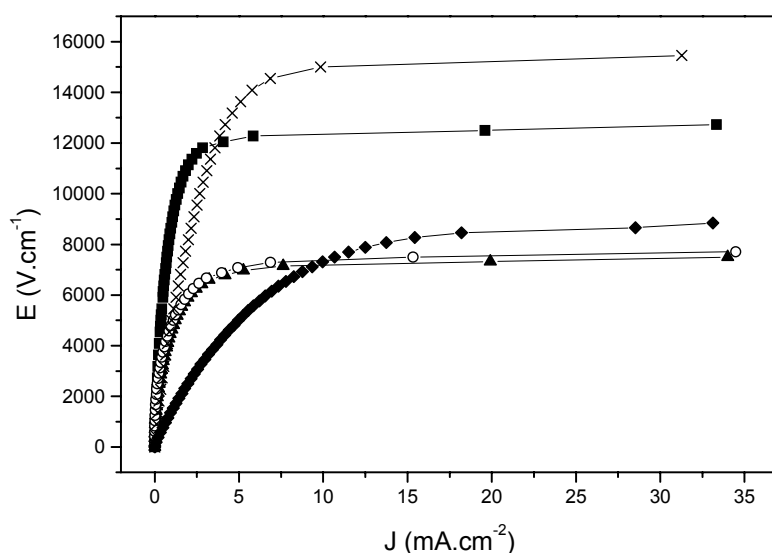


Figura 4.18: Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 4 horas de sinterização, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (x) 0%; (♦) 0,05%; (■) 0,10%; (▲) 0,15% e (○) 0,20%.

Tabela 4.6: Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para os sistemas com 4 horas de sinterização.

Sistema	Coeficiente de não linearidade (α)	E_r (V/cm)	I_f (μ A)
SnMn _{0,5}	1,5	5100	241
SnMnNb _{0,05}	1,5	1500	261
SnMnNb _{0,1}	3,4	8850	196
SnMnNb _{0,15}	3,5	4640	188
SnMnNb _{0,2}	4,1	4900	165

Como observado pela Figura 4.10 o sistema SnMnNb_{0,25} apresenta uma microestrutura porosa e portanto não é adequado para ser utilizado como varistor, por isso será tratado separadamente em corrente contínua. Como já discutido anteriormente, o fato desse sistema ser poroso está relacionado com o papel de o Nb₂O₅ atuar como inibidor de crescimento de grão, e, nessa concentração, o tempo de sinterização de 1 hora não é suficiente para que o sistema alcance o estágio final do processo de sinterização. Com o tempo de sinterização de 2 horas uma maior densificação ocorre para o sistema e com 4 horas, enormes precipitados surgem na região do contorno de grão. Esses precipitados são diferentes daqueles formados para as outras composições pela morfologia e tamanho do mesmo.

A Figura 4.19 ilustra as curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente para o sistema SnMnNb_{0,25} em diferentes tempos de patamar. A Tabela 4.7 mostra os valores do coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para esse sistema em função do tempo de sinterização.

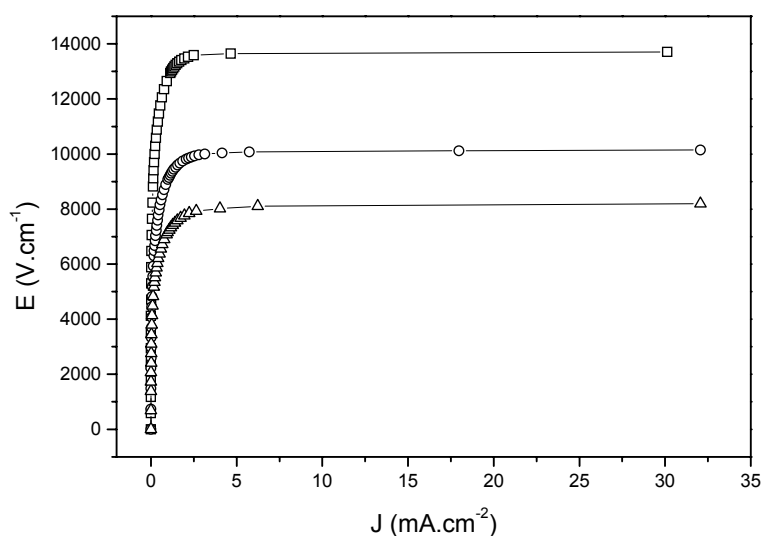


Figura 4.19: Campo elétrico por densidade de corrente para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$ com os seguintes tempos de sinterização: (\square) 1; (\circ) 2 e (\triangle) 4 horas.

Tabela 4.7: Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$.

Tempo de Sinterização (h)	Coeficiente de não linearidade (α)	E_r (V/cm)	I_f (μA)
1	17,3	12650	65
2	11,7	9100	98
4	9,7	7500	100

Observa-se pela Tabela 4.7 que esse sistema apresentou os maiores coeficientes de não linearidade e os menores valores de corrente de fuga. Esse alto valor de α (principalmente para o tempo de sinterização de 1 hora) é atribuído ao fato que, como o sistema é poroso e, portanto, há menos pontos de contato entre grãos, a barreira formada nesses contornos deve ser altamente efetiva, possibilitando assim baixos valores de corrente de fuga e altos valores de α . Com o aumento do tempo de patamar, há um aumento na densidade do material e, portanto, há mais pontos de contato entre os grãos, favorecendo assim a formação de barreiras de potencial não efetivas nos contornos de grão que faz aumentar o valor da corrente de fuga e diminuir o

valor do coeficiente de não linearidade. A diminuição do valor do campo elétrico de ruptura com o aumento do tempo de sinterização está relacionada com o aumento do tamanho médio de grão e também com o aumento de barreiras não efetivas em função do aumento do tempo de patamar.

Entretanto, por ser poroso, esse sistema não pode ser considerado como um bom varistor. Assim sendo, ao invés de ser utilizado como varistor, esses materiais talvez poderiam ser utilizados como sensores. Para tanto, testes de seletividade e tempo de resposta devem ser realizados.

4.2 MEDIDAS ELÉTRICAS EM CORRENTE ALTERNADA

A Figura 4.20 ilustra os diagramas de impedância normalizado para o sistema $\text{SnMn}_{0,5}$ com tempos de patamar de 1, 2 e 4 horas. As setas com os respectivos valores mostrados nesse gráfico indicam o valor do logaritmo da frequência angular (ω). O valor da frequência angular (em Hz) nesses pontos pode então ser calculado fazendo:

$$\omega = 10^z, \quad (4.1)$$

em que z é o valor mostrado com o respectivo sinal.

Observa-se pela Figura 4.20 que a medida que aumenta-se o tempo de sinterização, diminui-se o valor da resistividade da amostra, o que deve estar relacionado com o aumento do tamanho médio de grão (diminuindo o número de barreiras efetivas) e com uma maior quantidade de manganês que é expulso da matriz de estanho causando “caminhos de percolação” entre os grãos como fora discutido para os gráficos de corrente contínua.

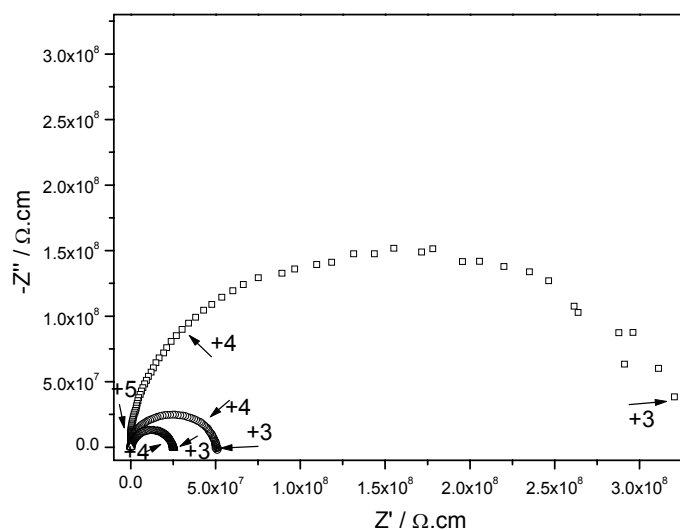


Figura 4.20: Diagramas de impedância para o sistema $\text{SnMn}_{0,5}$ com os seguintes tempos de sinterização: (\square) 1 ;(\circ) 2 e (\triangle) 4 horas.

Observa-se pela Figura 4.21 que com o aumento da concentração de nióbia há uma mudança nas curvas de impedância, e essa mudança ocorre da mesma forma para todos os tempos de sinterização. O sistema $\text{SnMnNb}_{0,05}$ comporta-se como o sistema $\text{SnMn}_{0,5}$ tendo apenas seu valor de resistividade total diminuído. Com o adicional aumento de Nb_2O_5 surge um semicírculo bem definido em altas freqüências, enquanto em baixas freqüências não é observado um semicírculo completo. Esse semicírculo em altas freqüências vai diminuindo com o aumento da concentração de Nb_2O_5 e para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$ com 1 hora de sinterização, praticamente uma reta é observada. Isso mostra que o nióbio modifica as propriedades elétricas do sistema a base de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ na região da barreira de potencial e que essa modificação varia de acordo com a concentração de nióbia.

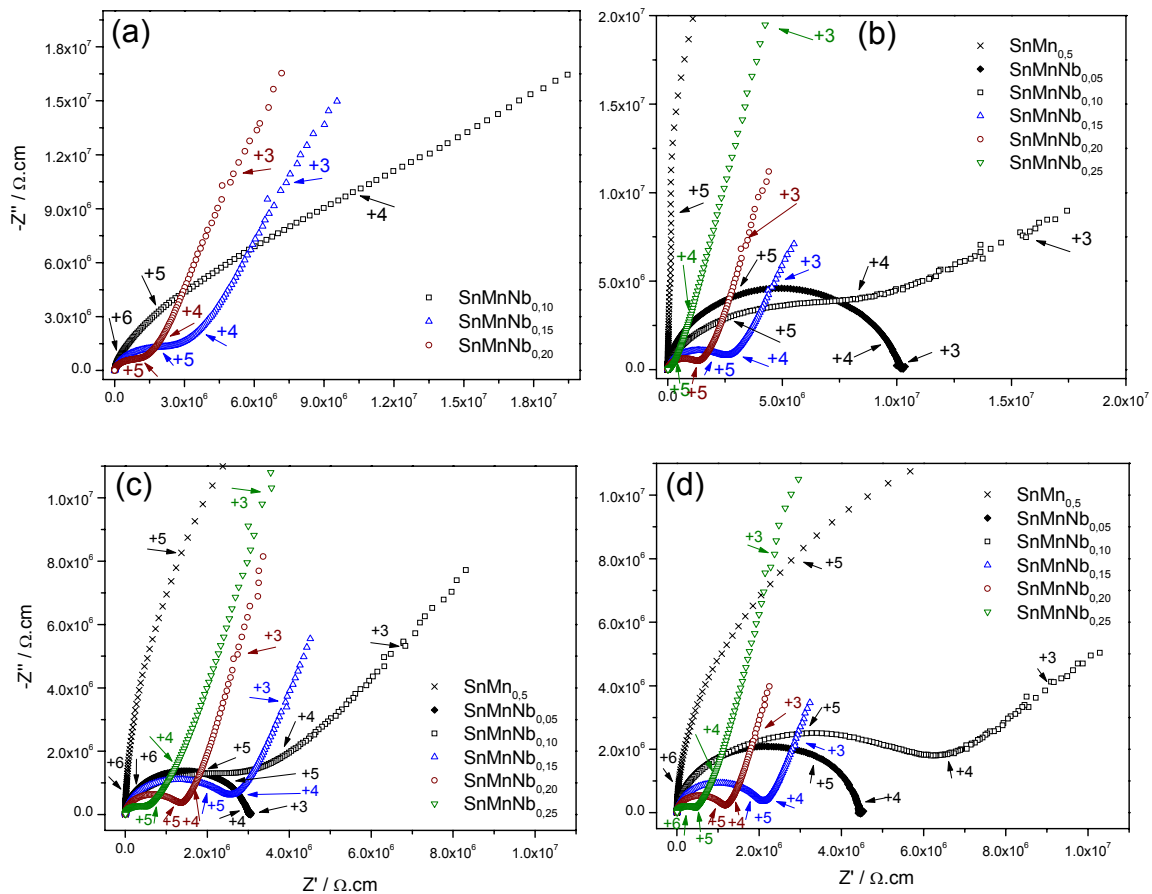


Figura 4.21: Diagramas de impedância para os sistemas estudados com os seguintes tempos de sinterização: (a) 0,5 hora; (b) 1 hora; (c) 2 horas e (d) 4 horas.

A Figura 4.22 ilustra o modelo de níveis de energia na barreira de potencial antes e após a adição de nióbia no sistema $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$. Esse modelo de níveis de energia foi baseado no modelo proposto por Cordaro et al. [52] para varistores a base de ZnO . Observa-se que a adição de nióbia forma um nível de aprisionamento de elétrons dentro do *gap* de energia. Há um ponto (x_t na Figura 4.22 b)) em que o nível de Fermi cruza com o nível de aprisionamento profundo de elétrons. Esse é o ponto de origem para o sinal de resposta de impedância de interesse dentro da região da barreira de potencial. Assumindo que esses estados sejam de doadores profundos, estados aprisionados acima do nível de Fermi ($x < x_t$) estarão desocupados e positivamente carregados, enquanto estados aprisionados abaixo do nível de Fermi ($x > x_t$) estarão ocupados e neutros. Portanto, esses estados abaixo do

nível de Fermi não são excitados pelo sinal senoidal aplicado. Para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,05}$ que é dopado com nióbia mas apresenta uma resposta de impedância da mesma forma que o sistema sem nióbia, é proposto que esse nível de aprisionamento ilustrado na Figura 4.22 b) não cruza com o nível de Fermi, portanto, esses estados não respondem ao sinal senoidal aplicado.

Como as frequências utilizadas para a realização das medidas são até 15 MHz e os portadores de carga são elétrons (não há condução iônica) não é possível observar efeitos do grão nas curvas de impedância (seria necessário fazer medidas em frequências maiores para observar esses efeitos). Portanto, todos os efeitos observados nesses diagramas estão relacionados com fenômenos de contorno de grão (resistência total e níveis de aprisionamento de elétrons), e o circuito equivalente para fitar esses diagramas deve ser em paralelo. Esse circuito deve ser um resistor (R_{cg}) em paralelo com um capacitor (C_{cg}) indicando os efeitos do contorno de grão. Para cada nível de aprisionamento observado, é adicionado em paralelo ao circuito, um resistor (R_t) e um capacitor (C_t) em série [53] (o subscrito t vem do inglês *trap* para aprisionamento).

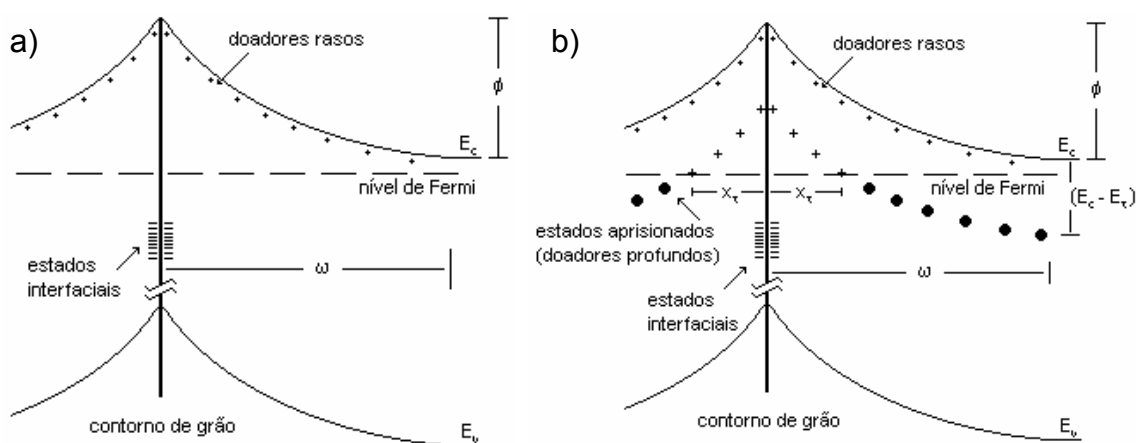


Figura 4.22: Modelo de barreira de potencial em varistores de SnO_2 antes (a) e após (b) a adição de Nb_2O_5 no sistema.

Como já discutido na seção 2.5.2 muitas vezes é necessário substituir elementos de circuito puros (resistores e capacitores) por um elemento de fase constante (EFC) devido a descentralização dos semicírculos. Para esses sistemas estudados, foi também necessário utilizar esse artifício matemático para obter bons ajustes das curvas de impedância. As Figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 ilustram os resultados desses ajustes e seus respectivos circuitos equivalentes para os tempos de sinterização de 0,5, 1, 2 e 4 horas respectivamente.

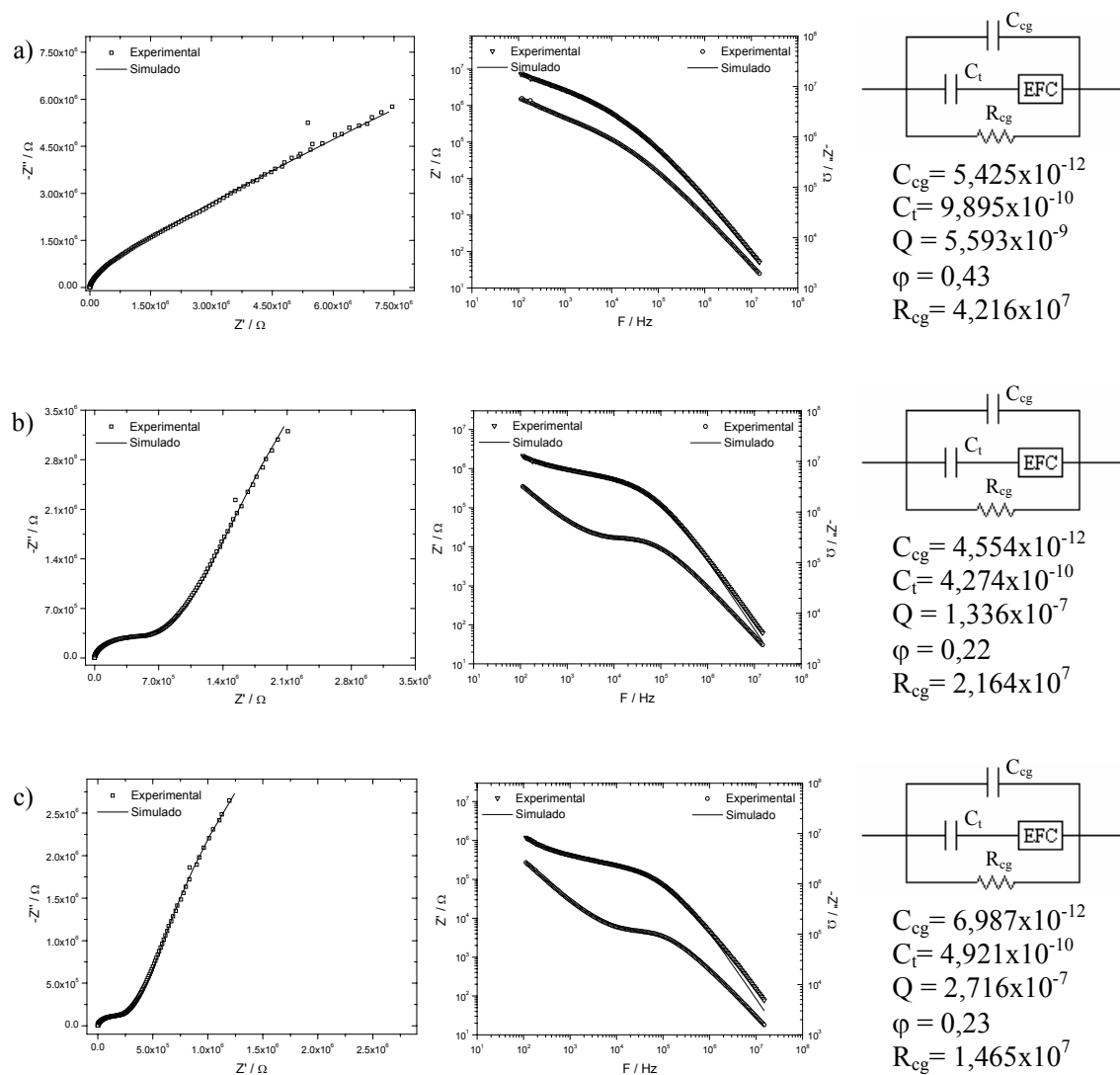


Figura 4.23: Diagrama de impedância, diagrama Bode e o circuito equivalente dos sistemas com 0,5 hora de sinterização. (a) $\text{SnMnNb}_{0,1}$; (b) $\text{SnMnNb}_{0,15}$ e (c) $\text{SnMnNb}_{0,2}$.

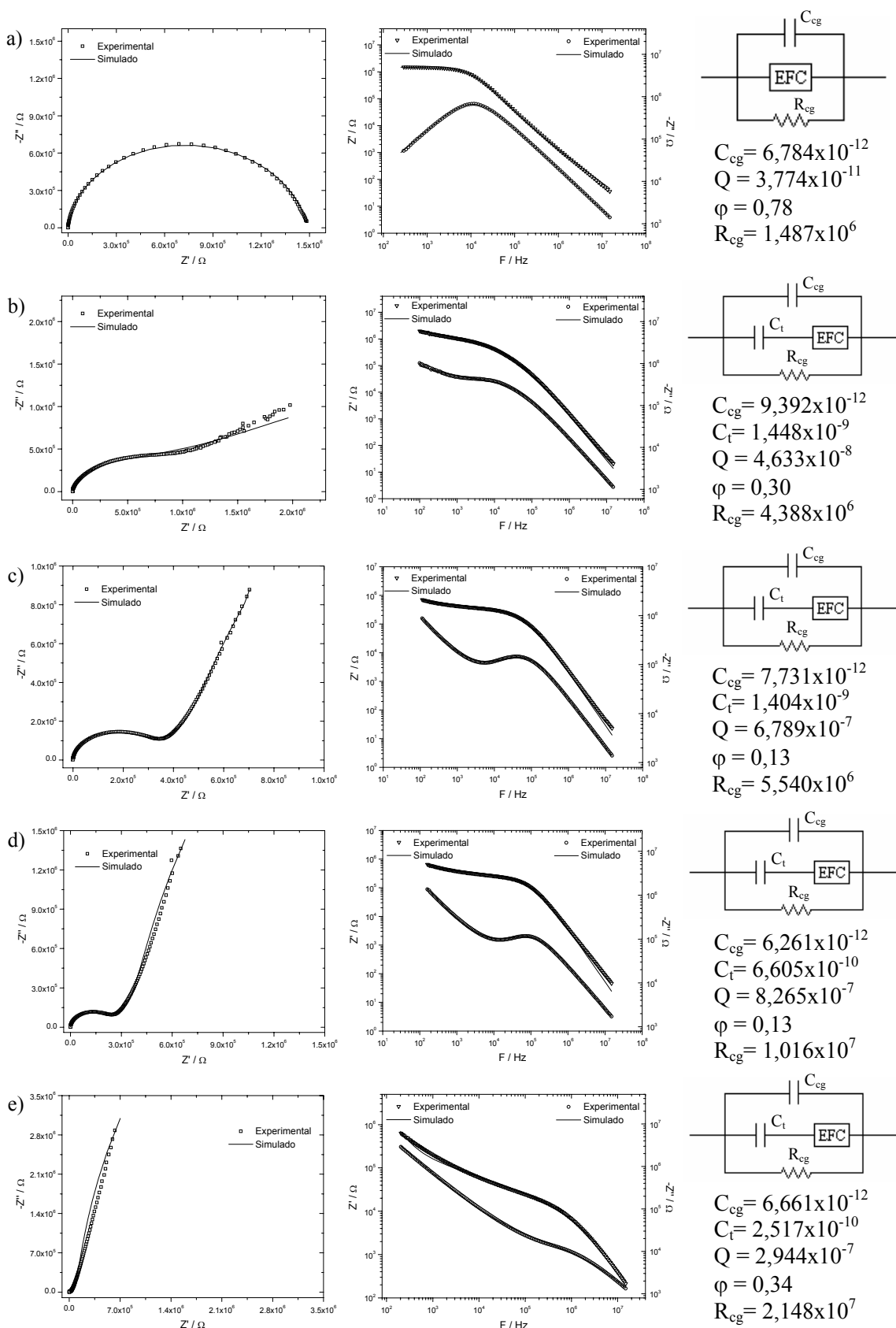


Figura 4.24: Diagrama de impedância, diagrama Bode e o circuito equivalente dos sistemas com 1 hora de sinterização. (a) SnMnNb_{0,05}; (b) SnMnNb_{0,1}; (c) SnMnNb_{0,15}; (d) SnMnNb_{0,2} e (e) SnMnNb_{0,25}.

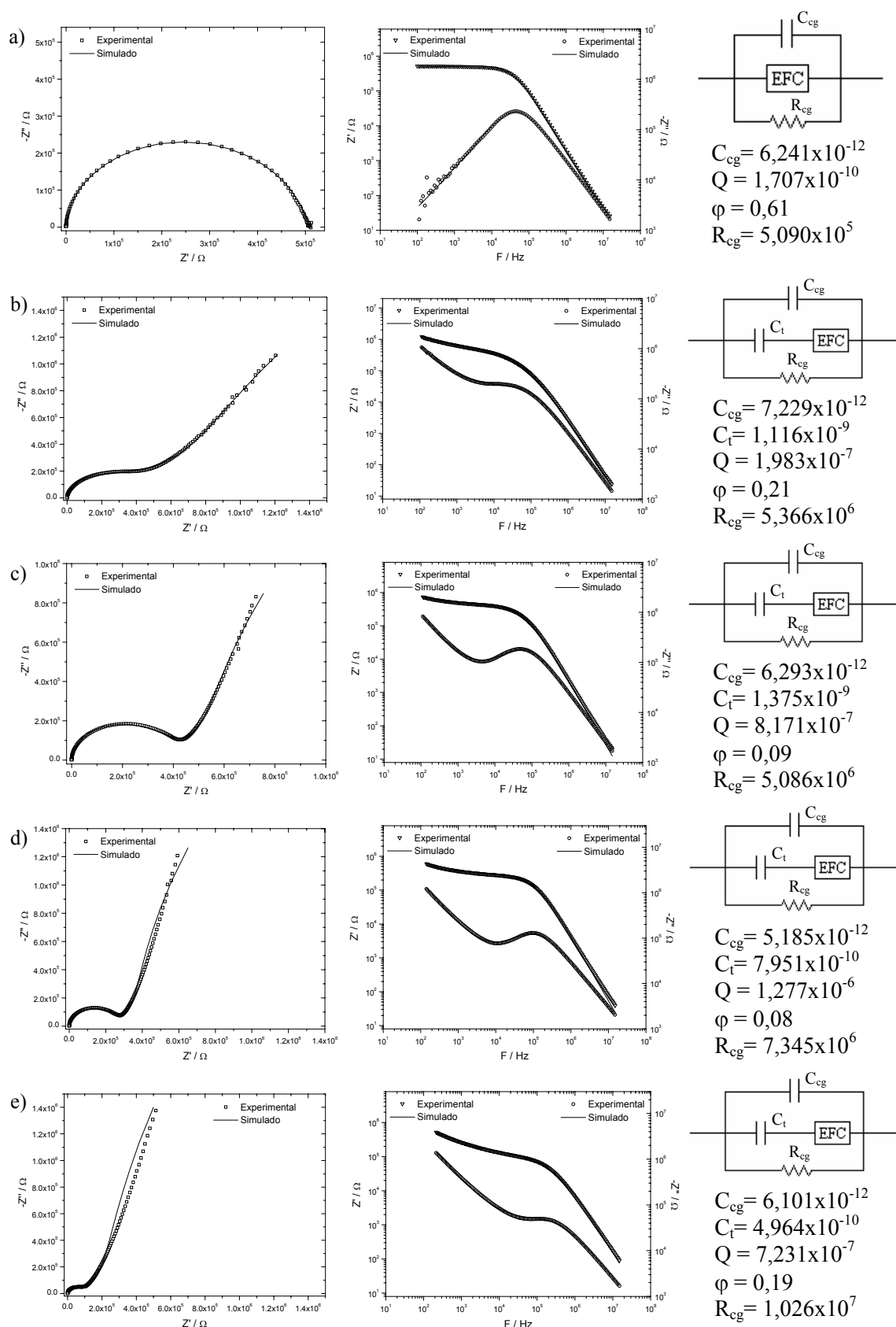


Figura 4.25: Diagrama de impedância, diagrama Bode e o circuito equivalente dos sistemas com 2 horas de sinterização. (a) SnMnNb_{0,05}; (b) SnMnNb_{0,1}; (c) SnMnNb_{0,15}; (d) SnMnNb_{0,2} e (e) SnMnNb_{0,25}.

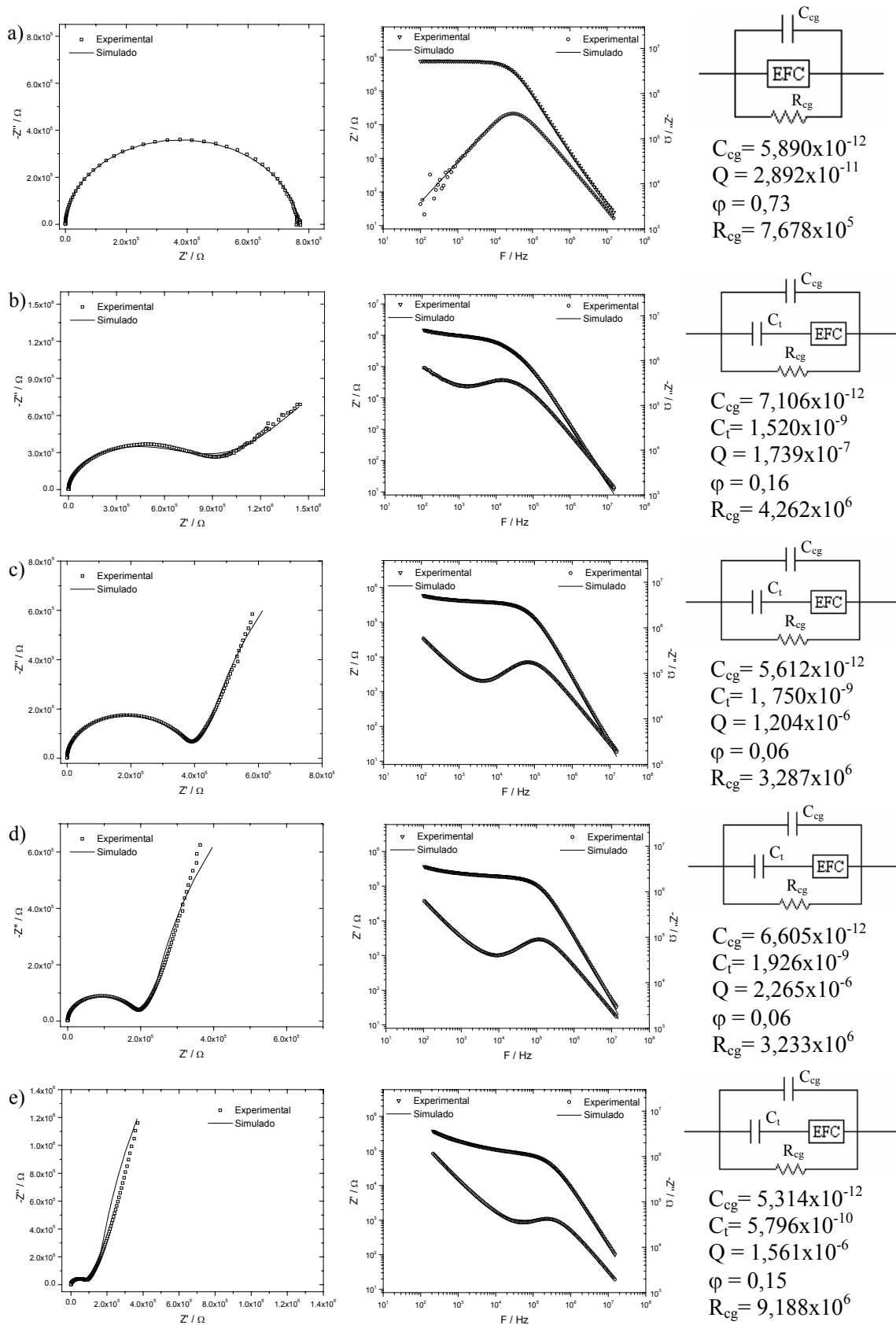


Figura 4.26: Diagrama de impedância, diagrama Bode e o circuito equivalente dos sistemas com 4 horas de sinterização. (a) SnMnNb_{0,05}; (b) SnMnNb_{0,1}; (c) SnMnNb_{0,15}; (d) SnMnNb_{0,2} e (e) SnMnNb_{0,25}.

Observa-se pelas Figuras 4.23-4.26 que o sistema $\text{SnMnNb}_{0,05}$ possui um circuito equivalente ligeiramente diferente dos demais sistemas. Nesse sistema não há o elemento “ C_t ” que é a capacitância do nível de aprisionamento de elétrons. Entretanto, o elemento de fase constante (EFC) possui um valor de φ entre 0,6 e 0,8 que indica ser um elemento longe de um comportamento ideal, mas com uma ligeira tendência a ser um capacitor ($\varphi = 1$). Isso também é comprovado pelo gráfico Di-Log desse sistema ($-Z'' \times f$) em que se observa apenas um pico (cada pico nesse tipo de gráfico representa um resistor no circuito equivalente) para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,05}$, enquanto para os outros sistemas há um pico bem definido em altas frequências e uma tendência para um segundo pico em baixas frequências (o intervalo de frequência utilizado não foi suficiente para definir esse segundo pico, seria necessário fazer medidas em frequências menores). Para os sistemas com maior concentração de Nb_2O_5 , devido ao aparecimento do nível de aprisionamento de elétrons (Figura 4.22 b), devemos incluir em paralelo com os elementos do contorno de grão, um capacitor em série um resistor [53]. Observa-se pelo gráfico da parte real da capacitância em função da frequência (Figura 4.27) o aparecimento de uma segunda capacitância para os sistemas com concentração de nióbia acima de 0,05% em mol. Entretanto, como já dito anteriormente, pelo diagrama Bode não fica claramente definida uma segunda resistência para esses sistemas, há apenas uma tendência a um segundo pico que seria essa segunda “resistência” no circuito equivalente. Portanto, para fitar esses gráficos, foi necessário adicionar um capacitor “ C_t ” em série com um EFC, que passou a ter a tendência de ser uma resistência (φ , de forma geral, menor que 0,15). No apêndice A, é feita uma simulação teórica desse circuito equivalente, mas utilizando apenas elementos de circuito ideais (devido a dificuldade matemática em se trabalhar teoricamente com EFC), ilustrando um bom ajuste entre os dados teóricos e os experimentais.

Como é ilustrado pela Figura 4.27 e pelos valores obtidos através dos ajustes das curvas, essa capacitância do nível de aprisionamento (C_t) é pelo menos duas ordens de grandeza maior do que a capacitância do contorno de grão (C_{cg}). Isso faz com que o valor de C_{cg} fique *mascarado* pelo valor de C_t no

diagrama de capacitância [39] (Figura 4.28) e não seja possível utilizar o método de Alim [46] e a equação de Mukae [47] para calcular a altura e largura da barreira de potencial desses sistemas.

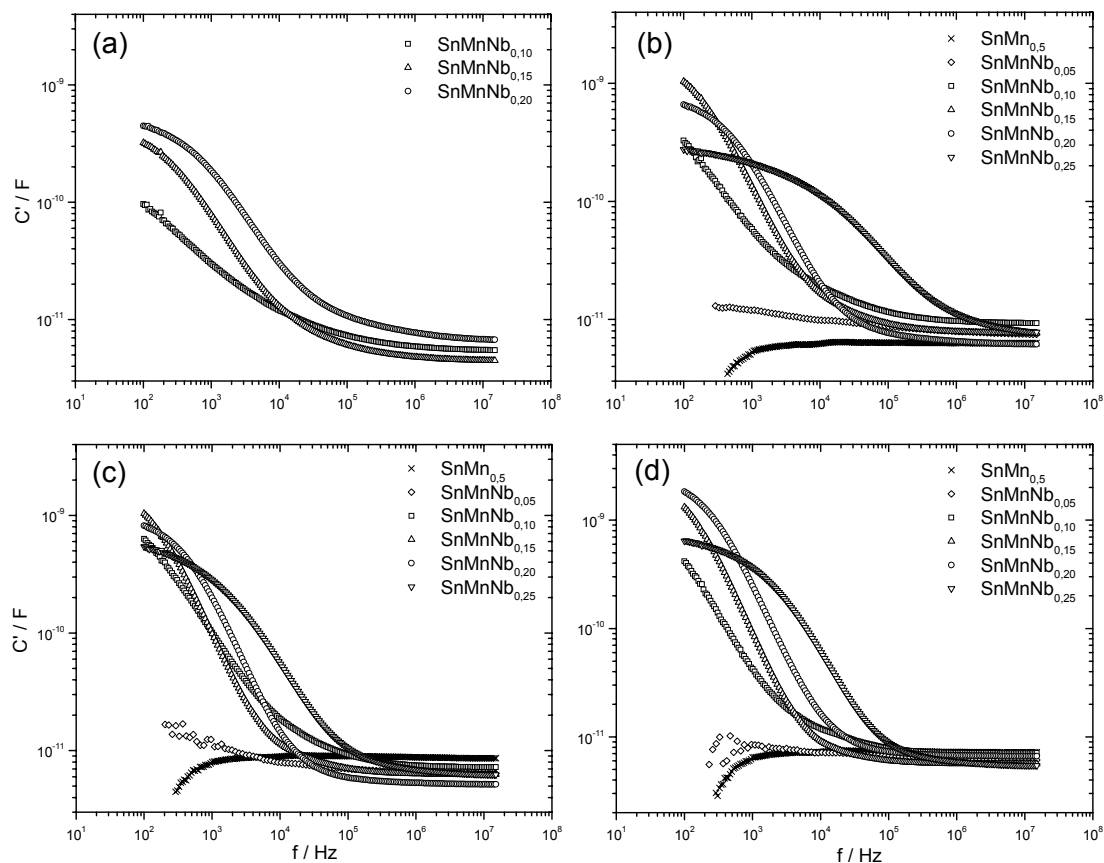


Figura 4.27: Real da capacitância (C') em função da frequência para os sistemas estudados com os seguintes tempos de sinterização: (a) 0,5 hora; (b) 1 hora; (c) 2 horas e (d) 4 horas.

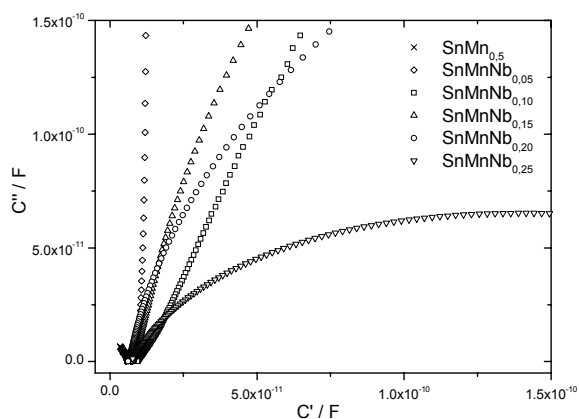


Figura 4.28: Diagrama de capacitância dos sistemas sinterizados com 1 hora de patamar.

A Figura 4.29 ilustra os valores do coeficiente de não linearidade (α) e resistência do contorno de grão (R_{cg} , obtido por intermédio dos ajustes das curvas de impedância) em função da concentração de Nb_2O_5 . Observa-se que a mesma tendência do valor de R_{cg} em função da concentração de nióbia é obedecida pelo valor de α , mostrando que existe uma relação entre o valor do coeficiente de não linearidade e o valor da resistência do contorno de grão. Dessa forma, para se obter altos valores de α , o material deve possuir uma alta resistência de contorno de grão.

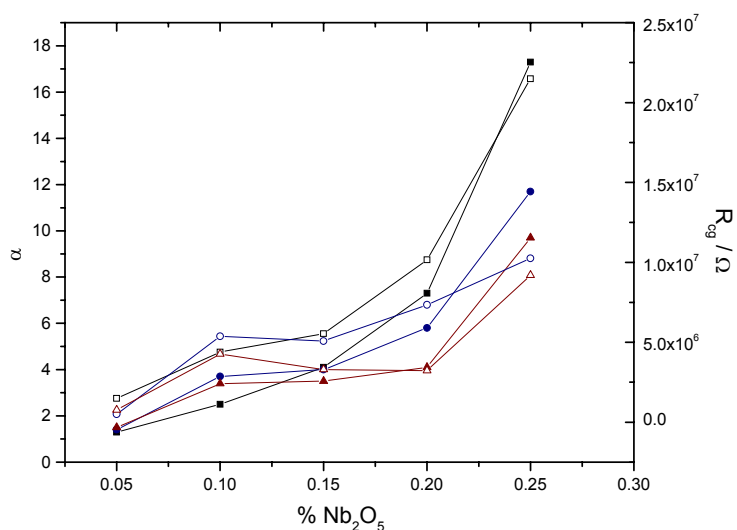


Figura 4.29: Coeficiente de não linearidade (pontos sólidos) e resistência do contorno de grão (pontos abertos) em função da concentração de Nb_2O_5 para os tempos de sinterização de 1 hora (preto), 2 horas (azul) e 4 horas (vermelho).

A Figura 4.30 ilustra o gráfico de reatância capacitiva em função da frequência em várias temperaturas para os sistemas $SnMnNb_{0,10}$ e $SnMnNb_{0,15}$ sinterizados por 1 hora. Observa-se pela Figura 4.30 que com o aumento da temperatura o pico em baixas frequências torna-se definido, enquanto o de alta frequência desaparece. Com o aumento da temperatura, a mobilidade dos portadores de carga aumenta e por isso ocorre esse deslocamento da curva para a direita (o mesmo tipo de portador passa a ser excitado em maiores frequências).

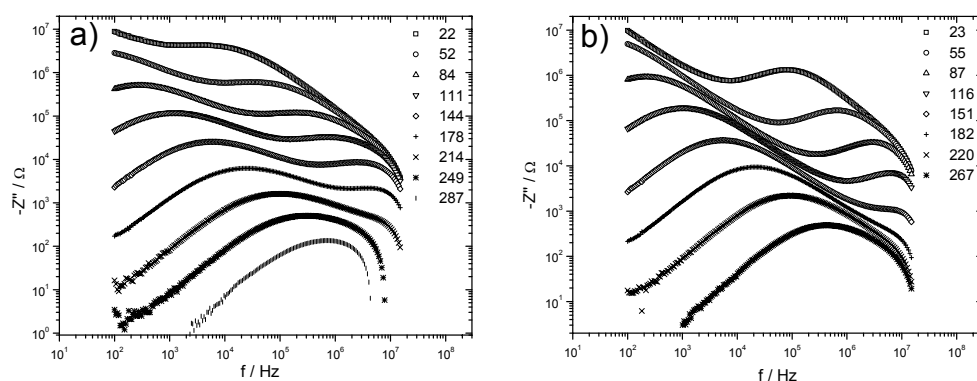


Figura 4.30: Reatância capacitiva em função da freqüência em várias temperaturas (em °C) para os sistemas com 1 hora de sinterização. (a) $\text{SnMnNb}_{0,10}$ e (b) $\text{SnMnNb}_{0,15}$.

A Figura 4.31 ilustra os gráficos da dependência da freqüência de relaxação com a temperatura para quase todos os sistemas – o sistema $\text{SnMnNb}_{0,25}$ não teve sua energia de ativação calculado – sinterizados por 1 hora e a Tabela 4.8 ilustra os valores da energia de ativação calculados a partir da equação (3.9).

Tabela 4.8: Valores de energia de ativação (E_a) para alguns sistemas que foram sinterizados com 1 hora de patamar.

Sistema	E_a / eV	
	Baixa Freqüência	Alta Freqüência
$\text{SnMn}_{0,5}$	0,14 e 0,64	-----
$\text{SnMnNb}_{0,05}$	0,07 e 0,46	-----
$\text{SnMnNb}_{0,10}$	0,66	0,50
$\text{SnMnNb}_{0,15}$	0,68	0,47
$\text{SnMnNb}_{0,20}$	0,70	0,48

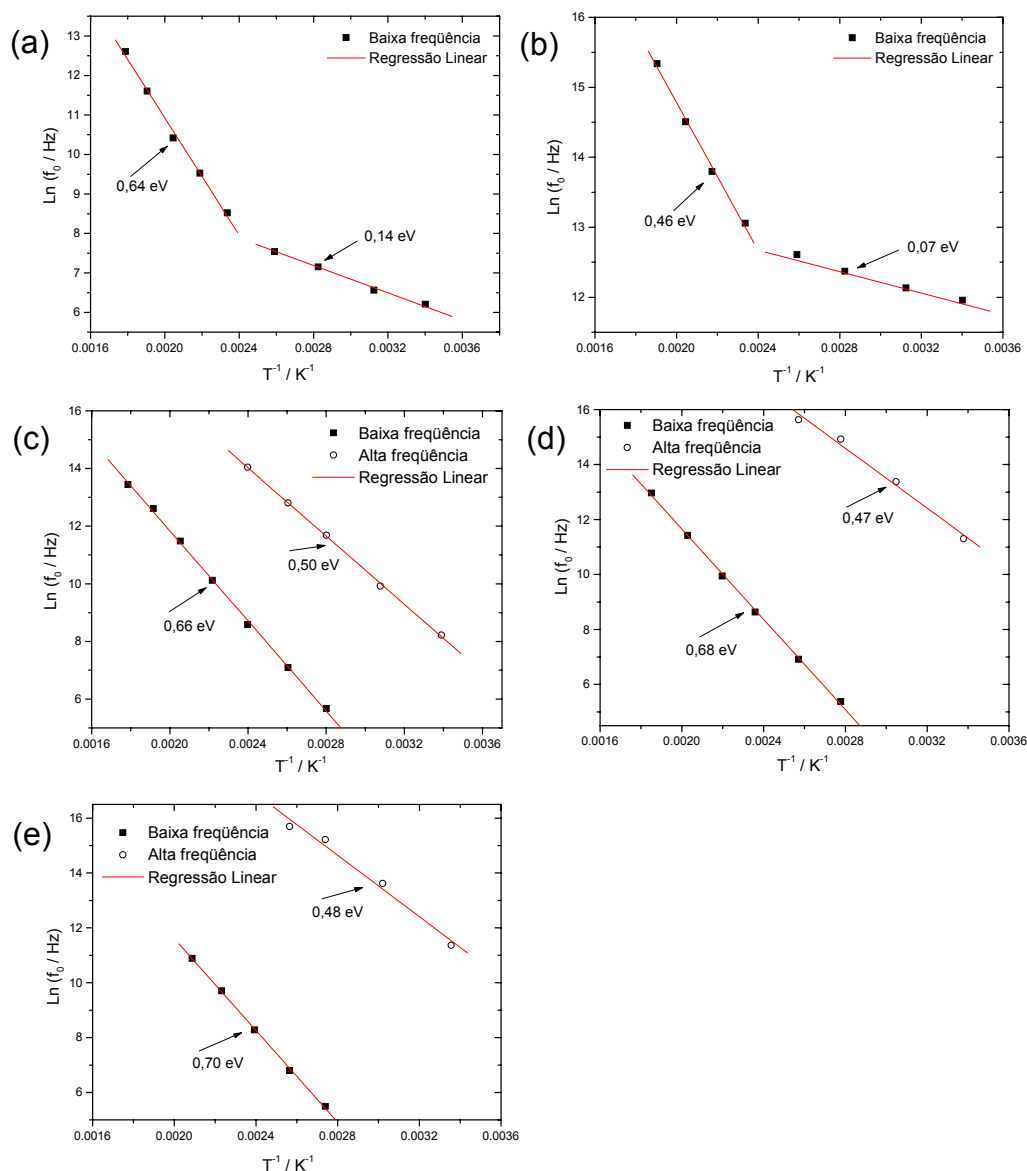


Figura 4.31: Dependência da freqüência de relaxação com a temperatura para os sistemas com 1 hora de sinterização. (a) $\text{SnMn}_{0,5}$; (b) $\text{SnMnNb}_{0,05}$; (c) $\text{SnMnNb}_{0,10}$; (d) $\text{SnMnNb}_{0,15}$; (e) $\text{SnMnNb}_{0,20}$.

Pela Tabela 4.8 observa-se que os sistemas $\text{SnMn}_{0,5}$ e $\text{SnMnNb}_{0,05}$ possuem dois mecanismos de condução em uma mesma região de freqüência (baixa freqüência). Os menores valores de energia de ativação nessa região (0,14 e 0,07 eV) devem estar relacionados com os defeitos Sn_i^- e/ou V_o^{2-} [54,55]. O maior valor do sistema $\text{SnMn}_{0,5}$ (0,64 eV) deve estar relacionado com a primeira energia de ionização do oxigênio, que é entre 0,6 e 0,7 eV

[56,31]. O sistema $\text{SnMnNb}_{0,05}$ possui uma energia de ativação que é menor do que para o sistema sem nióbia (0,46 eV). Não é entendido ainda qual é a origem dessa energia de ativação, pois, pelos valores obtidos para os sistemas com maior concentração de Nb_2O_5 duas hipóteses devem ser levadas em conta. A primeira delas seria que esse valor é realmente devido a estados do contorno de grão, e esse “baixo” valor de energia de ativação seria o responsável pela alta corrente de fuga e baixa resistividade desse sistema. A segunda possibilidade é devido aos níveis aprisionados dentro do “gap” de energia. Como pode ser observado pela Tabela 4.8, os sistemas com concentração de Nb_2O_5 maior que 0,05% em mol possuem duas energias de ativação. Uma em baixa frequência (valores entre 0,66 e 0,70 eV) que é atribuída também a primeira energia de ionização do oxigênio e uma outra em altas frequências que possui valores entre (0,47 e 0,50 eV). Essa energia é atribuída ao nível doador de elétrons (estados aprisionados) que é formado na barreira de potencial, provavelmente devido ao defeito $\text{Nb}_{\text{Sn}}^{\cdot}$ que é o nível doador causado pela substituição de estanho por nióbio. Portanto, há duas possibilidades para o valor de energia obtido para o sistema $\text{SnMnNb}_{0,05}$, mas devido aos valores de frequência em que ocorre a resposta, a primeira hipótese parece ser a mais adequada.

4.3 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA OXIDANTE

O tratamento térmico foi realizado em todos os sistemas dopados com Nb_2O_5 , seguindo o procedimento descrito na seção 3.2. Não foram feitos difratogramas dos sistemas após o tratamento térmico, pois esse tipo de tratamento não altera o arranjo atômico e, portanto, nenhuma diferença em relação aos difratogramas já apresentados seria observada. A morfologia dos sistemas após esse tratamento em atmosfera rica em oxigênio também não foi alterada de forma geral, e por isso apenas as fotomicrografias para os sistemas que foram sinterizados com tempo de patamar de 1 hora e depois passaram pelo tratamento térmico são ilustradas na Figura 4.32. A Tabela 4.9 mostra os valores de tamanho médio de grão antes e após o tratamento térmico em

atmosfera oxidante, e como é possível observar, nenhuma alteração significativa desses valores ocorreu. Em alguns casos, um pequeno aumento no T_{mg} ocorreu e em outros houve uma pequena diminuição do T_{mg} , entretanto, isso é atribuído às diferentes regiões em que foram feitas essas micrografias antes e após o tratamento térmico e não a fenômenos físicos e químicos que possam ter ocorrido durante o tratamento térmico.

Tabela 4.9: Tamanho médio de grão (T_{mg}) dos sistemas antes e após tratamento térmico em atmosfera oxidante.

	T _{mg} / μm							
	0,5 Hora		1 Hora		2 Horas		4 Horas	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
SnMnNb _{0,05}	----	----	4,3	4,4	5,7	5,8	6,7	6,6
SnMnNb _{0,1}	3,2	3,3	4,7	4,7	5,7	5,6	8,0	8,2
SnMnNb _{0,15}	2,7	2,9	3,3	3,6	4,9	5,0	6,8	6,3
SnMnNb _{0,2}	1,9	2,1	2,4	2,5	3,7	3,7	5,5	5,4
SnMnNb _{0,25}	----	----	2,0	2,0	3,0	2,9	3,3	3,4

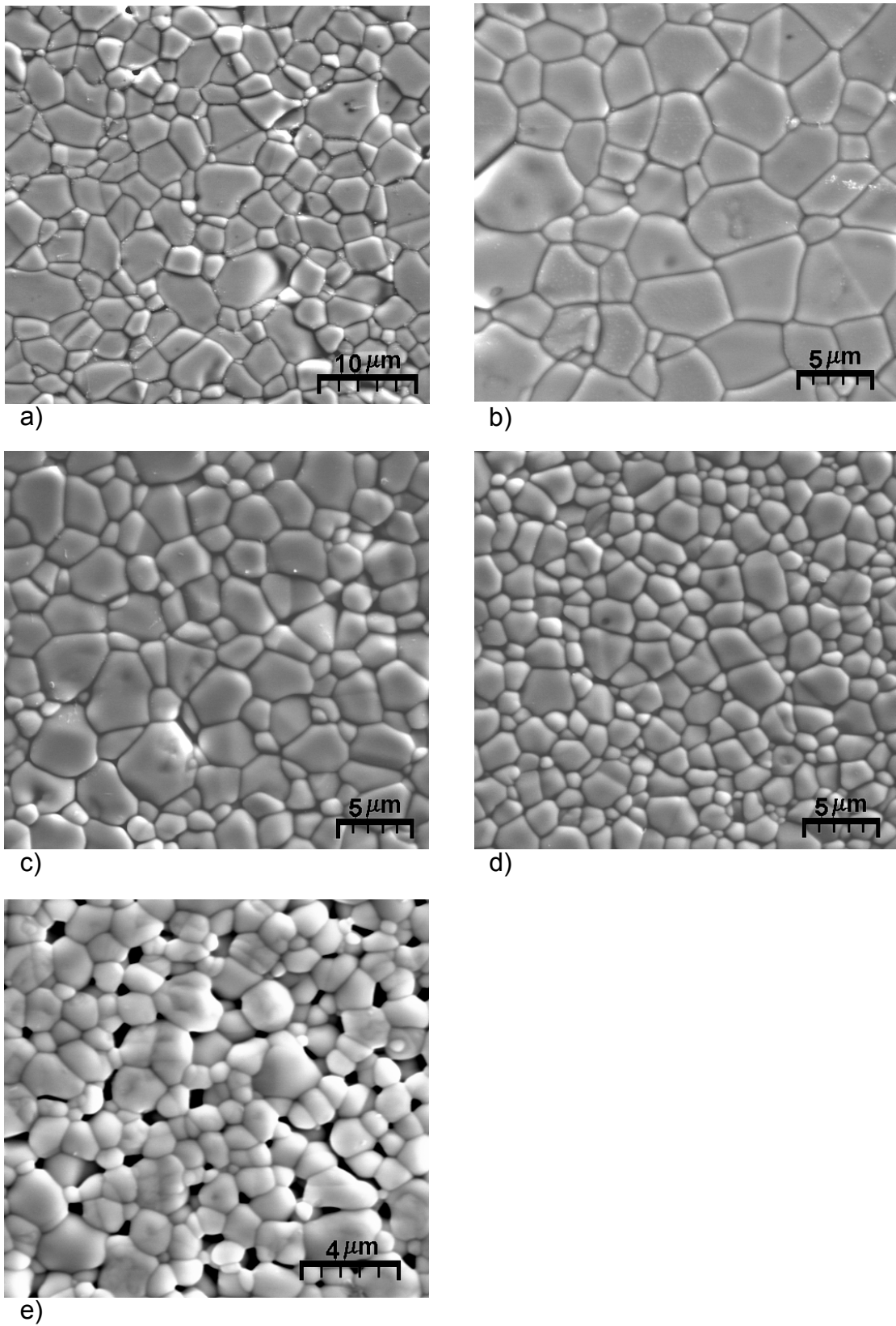


Figura 4.32: Micrografias dos sistemas com 1 hora de sinterização após tratamento térmico em atmosfera oxidante. (a) $\text{SnMnNb}_{0,05}$; (b) $\text{SnMnNb}_{0,1}$; (c) $\text{SnMnNb}_{0,15}$; (d) $\text{SnMnNb}_{0,2}$ e (e) $\text{SnMnNb}_{0,25}$.

Muitos autores já ilustraram que ocorre uma melhoria nas propriedades elétricas de sistemas varistores após tratamento térmico em atmosferas oxidantes [16,25]. Esse efeito é atribuído ao enriquecimento da barreira de potencial com espécies de oxigênio adsorvida no contorno de grão, aumentando sua altura e sua efetividade ao longo dos contornos. A Figura 4.33 ilustra os gráficos de $E \times J$ antes e após o tratamento térmico para os sistemas com tempo de sinterização de 0,5 hora.

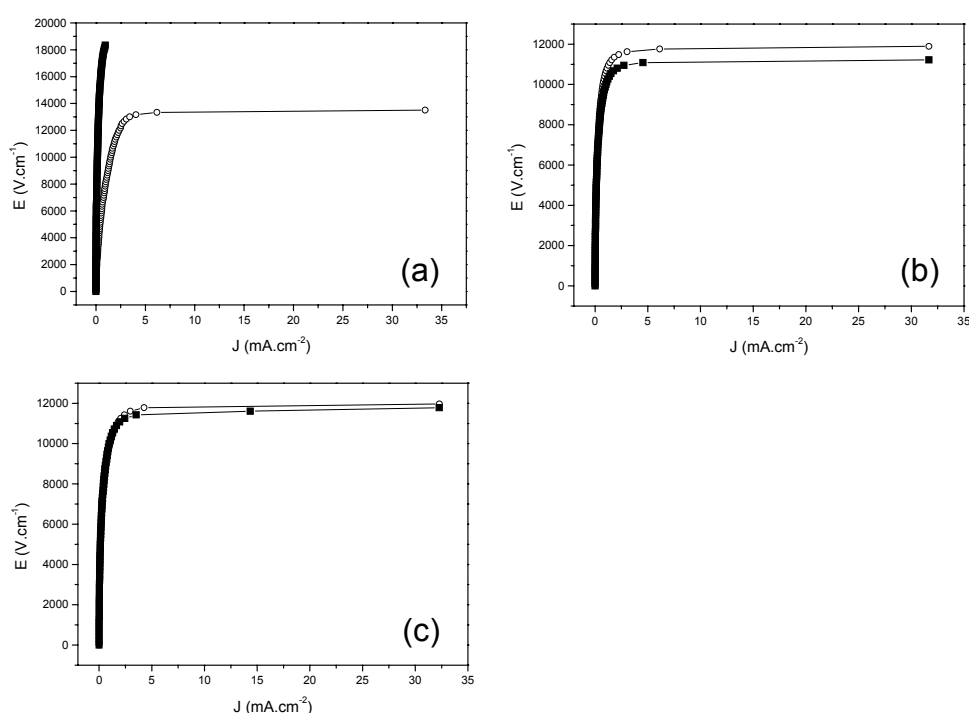


Figura 4.33: Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 0,5 hora de sinterização antes (○) e após (■) o tratamento térmico em atmosfera oxidante, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (a) 0,10%; (b) 0,15% e (c) 0,20%.

A Tabela 4.10 mostra os valores do coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 0,5 hora de sinterização.

Tabela 4.10: Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 0,5 hora de sinterização.

	0,5 hora de sinterização					
	α		E_r (V/cm)		I_f (μ A)	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
SnMnNb _{0,1}	3,2	----	8150	----	191	----
SnMnNb _{0,15}	8,3	9,6	10670	10000	134	133
SnMnNb _{0,2}	7,0	8,7	9900	10150	140	137

Como pode ser observado pela Figura 4.33 e Tabela 4.10 o tratamento térmico em atmosfera oxidante não alterou significativamente os valores de α , E_r e I_f dos sistemas. Para o sistema SnMnNb_{0,1}, a amostra ficou muito resistiva após o tratamento térmico, fato esse que ainda não foi explicado.

Diferentemente do que ocorre para sistemas varistores a base SnO₂-CoO, esses sistemas estudados não possuem uma camada de material segregado homogênea na região do contorno de grão, como é observado pelas Figuras 4.12 e 4.13. A falta dessa camada segregada não permite então que haja um aumento na altura e largura da barreira de potencial (devido a espécies de oxigênio adsorvido), aumento esse que é fundamental para a melhoria das propriedades varistoras desses sistemas. O que deve acontecer com esse tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio é uma adsorção local de espécies de oxigênio na região em que existe o metal de transição que possui vários estados de oxidação (no caso o manganês). Entretanto, como o manganês não está distribuído ao longo de todo o contorno de grão, esse aumento local não causa uma melhoria na propriedade elétrica total do sistema, pois ainda haverá muitos contornos com barreiras que não são efetivas e “caminhos de percolação” entre grãos.

A Figura 4.34 ilustra os gráficos de campo elétrico em função da densidade de corrente antes e após o tratamento térmico para os sistemas sinterizados por 1 hora.

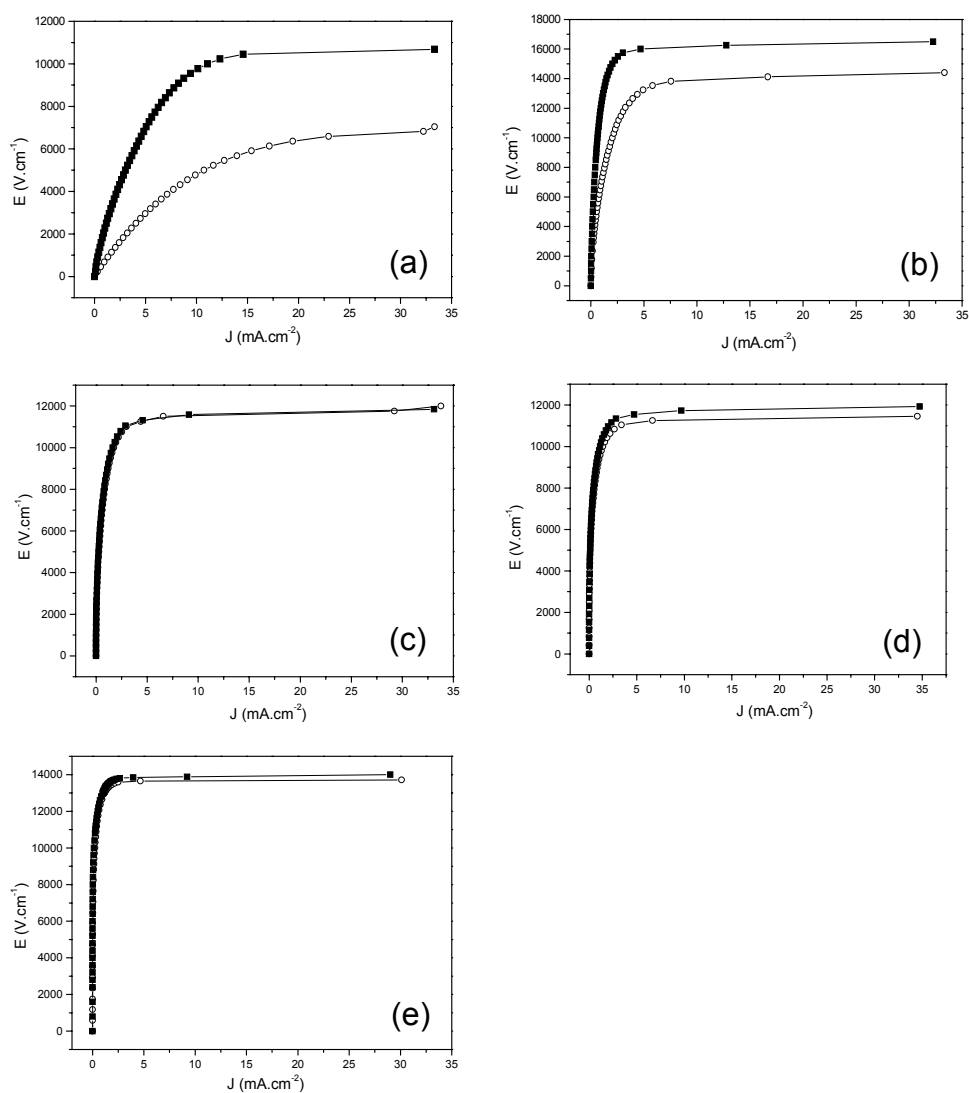


Figura 4.34: Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 1 hora de sinterização antes (○) e após (■) o tratamento térmico em atmosfera oxidante, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (a) 0,05%; (b) 0,10%; (c) 0,15%; (d) 0,20% e (e) 0,25%.

A Tabela 4.11 mostra os valores do coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 1 hora de sinterização.

Tabela 4.11: Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 1 hora de sinterização.

	1 hora de sinterização					
	α		E_r (V/cm)		I_f (μ A)	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
SnMnNb _{0,05}	1,3	1,5	900	2300	286	229
SnMnNb _{0,1}	2,5	5,3	7050	12500	202	199
SnMnNb _{0,15}	4,1	4,5	8500	8900	163	174
SnMnNb _{0,2}	6,1	6,7	9350	9800	129	115
SnMnNb _{0,25}	17,8	19,7	12650	13050	65	64

Como é observado pela Tabela 4.11, os valores de α e E_r praticamente não foram alterados pelo tratamento térmico. O valor de corrente de fuga diminuiu para todos os sistemas após passar pelo tratamento, indicando que o tratamento melhorou algumas barreiras de potencial, embora não tenha havido uma significativa melhora nem no valor de α nem no de E_r .

A Figura 4.35 ilustra os gráficos de campo elétrico em função da densidade de corrente antes e após o tratamento térmico para os sistemas sinterizados por 2 horas.

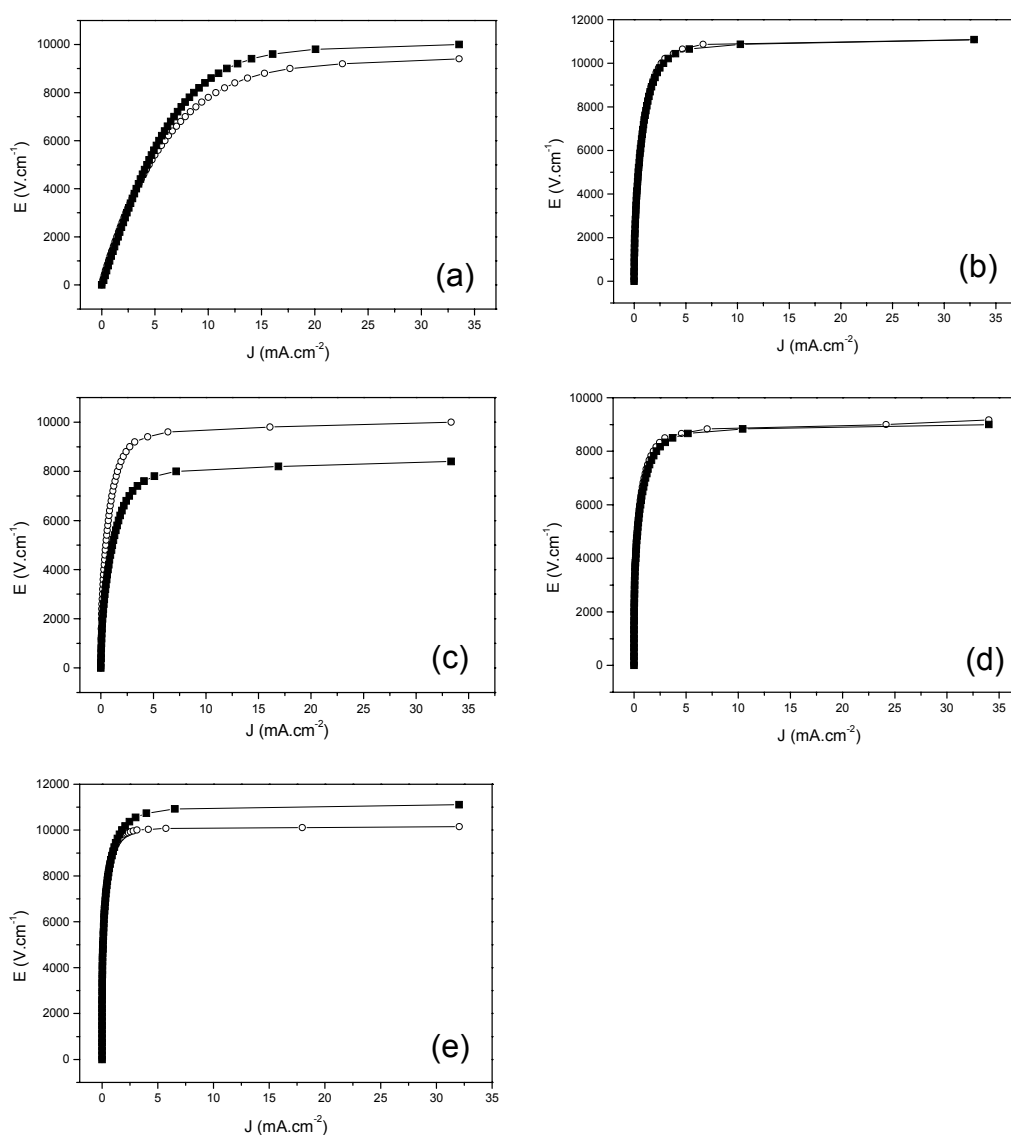


Figura 4.35: Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 2 horas de sinterização antes (○) e após (■) o tratamento térmico em atmosfera oxidante, com as seguintes concentrações de Nb₂O₅: (a) 0,05%; (b) 0,10%; (c) 0,15%; (d) 0,20% e (e) 0,25%.

A Tabela 4.12 mostra os valores do coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 2 horas de sinterização.

Tabela 4.12: Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 2 horas de sinterização.

	2 horas de sinterização					
	α		E_r (V/cm)		I_f (μ A)	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
SnMnNb _{0,05}	1,5	1,5	1600	1400	259	247
SnMnNb _{0,1}	3,7	3,9	7600	7600	191	188
SnMnNb _{0,15}	4,0	4,6	6950	4800	180	183
SnMnNb _{0,2}	5,8	6,0	7100	6800	138	135
SnMnNb _{0,25}	11,7	13,9	9100	9200	98	115

Como é observado pela Figura 3.35 e Tabela 4.12, os sistemas sinterizados por 2 horas, não sofreram alterações dos valores de α , E_r e I_f após serem tratados em atmosfera rica em oxigênio. Como já fora discutido, esses sistemas possuem precipitados localizados em pontos triplos que são ricos em oxigênio e manganês. Portanto, o tratamento deve enriquecer ainda mais esses precipitados e não melhorar as propriedades elétricas do material, devido a não homogeneidade da distribuição desses precipitados ao longo de todo o contorno de grão.

A Figura 4.36 ilustra os gráficos de campo elétrico em função da densidade de corrente antes e após o tratamento térmico para os sistemas sinterizados por 4 horas.

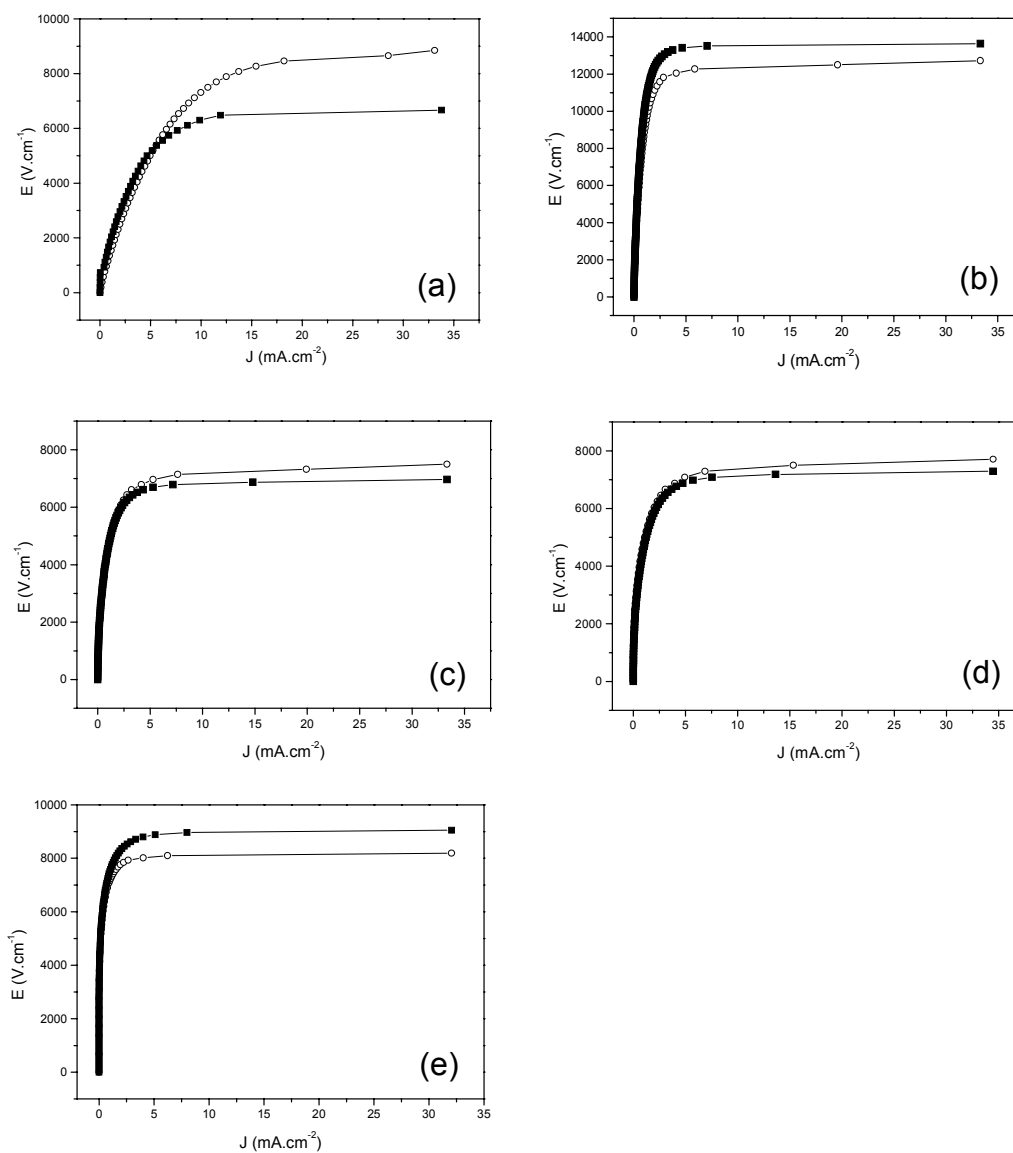


Figura 4.36: Campo elétrico por densidade de corrente para os sistemas com 4 horas de sinterização antes (○) e após (■) o tratamento térmico em atmosfera oxidante, com as seguintes concentrações de Nb_2O_5 : (a) 0,05%; (b) 0,10%; (c) 0,15%; (d) 0,20% e (e) 0,25%.

A Tabela 4.13 mostra os valores do coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 4 horas de sinterização.

Tabela 4.13: Coeficiente de não linearidade, campo de ruptura e corrente de fuga antes e após o tratamento térmico para os sistemas com 4 horas de sinterização.

	4 horas de sinterização					
	α		E_r (V/cm)		I_f (μ A)	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
SnMnNb _{0,05}	1,5	1,8	1500	1900	261	217
SnMnNb _{0,1}	3,4	4,6	8800	10000	196	192
SnMnNb _{0,15}	3,4	4,1	4600	4600	188	184
SnMnNb _{0,2}	4,1	4,0	4900	4700	165	173
SnMnNb _{0,25}	9,7	9,9	7200	7600	100	103

De forma geral, observa-se que os sistemas que foram sinterizados por 2 e 4 horas de patamar, apresenta uma menor variação dos parâmetros elétricos após passarem pelo tratamento térmico. Como observados pelas micrografias ilustradas nas Figuras 4.6 – 4.10 esses sistemas são os que possuem uma maior quantidade de precipitados na região do contorno de grão, formando assim uma barreira de potencial que é menos efetiva e menos susceptível ao tratamento em atmosfera rica em oxigênio.

A Figura 4.37 ilustra os diagramas de impedância para os sistemas após passarem pelo tratamento térmico em atmosfera oxidante.

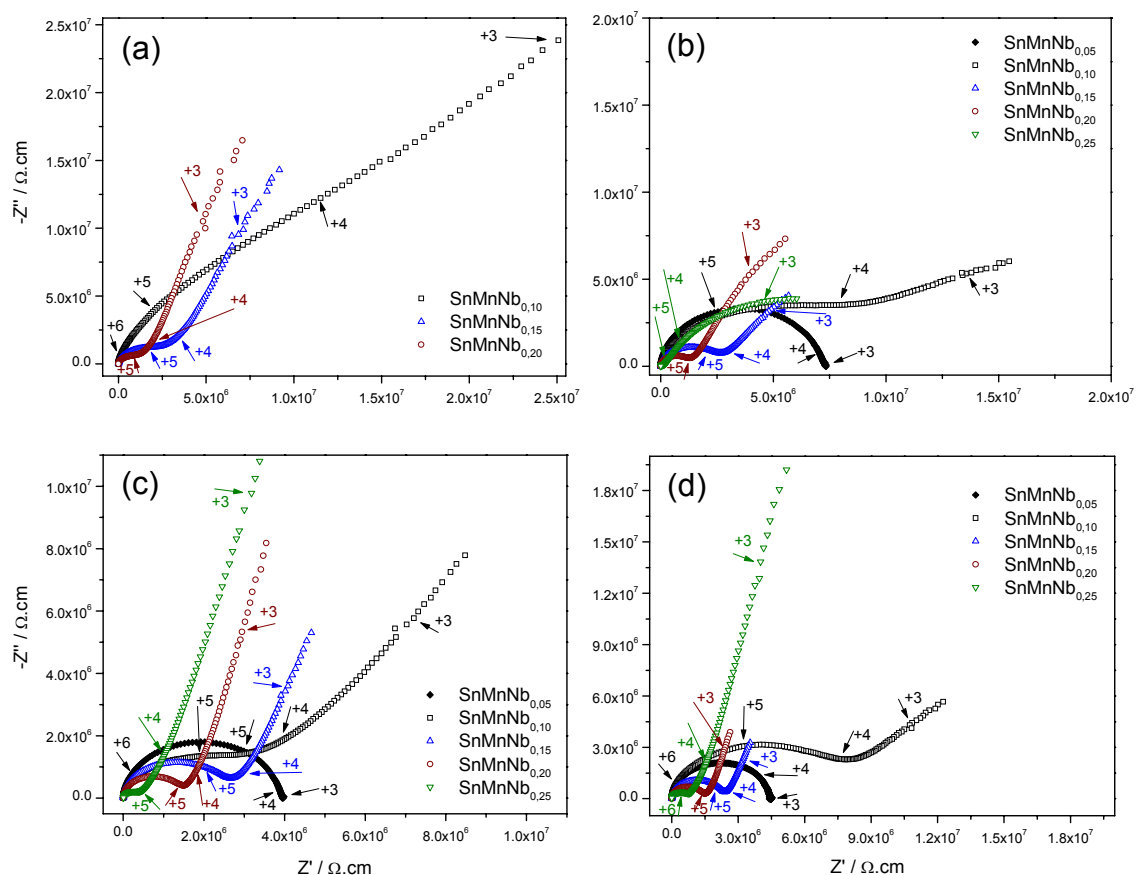


Figura 4.37: Diagramas de impedância para os sistemas após serem tratados em atmosfera rica em oxigênio com os seguintes tempos de sinterização: (a) 0,5 hora; (b) 1 hora; (c) 2 horas e (d) 4 horas.

Como era esperado, não houve uma significativa variação nas curvas de impedância após o tratamento térmico em atmosfera oxidante, haja vista que também não houve mudanças microestruturais nem nas curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente. Comparando a Figura 4.37 com a Figura 4.21 observa-se que, de forma geral, os sistemas possuem a mesma tendência que antes do tratamento térmico. O sistema $\text{SnMnNb}_{0,05}$ tem um comportamento diferente dos demais sistemas, apresentando o valor de resistência em baixa frequência bem definido. Com o aumento da concentração de nióbia aparece um semicírculo bem definido em altas frequências, enquanto que em baixas frequências há uma tendência a um segundo semicírculo que não é completado. Esse semicírculo em altas frequências é também

dependente da concentração de Nb_2O_5 no sistema, quanto maior a concentração de nióbia, menor é o semicírculo.

Devido ao comportamento observado nas curvas de impedância após o tratamento térmico (não houve nenhuma mudança significativa em relação aos resultados obtidos antes do tratamento), não foram feitos os ajustes das curvas e os seus respectivos circuitos equivalentes, embora, devido a similaridade dos gráficos, não é de se esperar que se tenha alguma dificuldade em se obter esses ajustes, apenas não acrescentariam nada de novo aos resultados.

De forma geral, observa-se que, diferente do que ocorre para outros sistemas varistores, para esses sistemas estudados o controle da atmosfera de tratamento térmico não é fundamental para se obter uma boa resposta varistora. A diferença principal está na microestrutura desses sistemas estudados. Enquanto sistemas a base de ZnO possuem uma fase espinélio que é fundamental para se obter boas propriedades elétricas e sistemas a base de $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ possuem segregados homogeneamente distribuídos ao longo dos contornos de grão [49], sistemas a base de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ apresentam uma grande quantidade de precipitados (principalmente em pontos triplos) que são deletérios para as propriedades varistoras desses sistemas e os tornam menos susceptíveis ao tratamento térmico em atmosfera oxidante, pois não há metais de elementos de transição (que são facilmente oxidáveis) distribuídos homogeneamente ao longo dos contornos.

Para esses sistemas também não foi possível fazer o cálculo da altura e largura da barreira de potencial formada na região do contorno de grão pelos mesmos motivos apresentados antes do tratamento térmico, ou seja, a capacitância do nível de aprisionamento de elétrons “mascara” a do contorno de grão e nenhuma relaxação no plano capacitivo é observada para esses sistemas, da mesma forma como ocorreu antes do tratamento térmico.

5. CONCLUSÕES

- ✓ Observa-se que o aumento da concentração de Nb_2O_5 melhora as propriedades varistoras dos sistemas a base de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$, devido ao aumento do número de portadores de carga no material;
- ✓ O tempo de patamar atua de forma a aumentar a quantidade de precipitados na região de contorno de grão, precipitados esses que são deletérios para as propriedades varistoras, pois formam “caminhos de percolação” entre os grãos de SnO_2 ;
- ✓ É proposto que o circuito equivalente para os sistemas varistores a base de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ é um resistor em paralelo com um capacitor (devido a resposta do contorno de grão) e em paralelo com um nível de aprisionamento de elétrons, que é representado por um resistor em série com um capacitor;
- ✓ Foram obtidos dois valores de energia de ativação, um de aproximadamente 0,50 eV que foi atribuído ao defeito formado pela introdução do nióbio na rede do estanho e outro entre 0,66 e 0,70 eV que foi atribuído a primeira energia de ionização do oxigênio;
- ✓ Devido a grande quantidade de precipitados, principalmente em pontos triplos, e a composição dos mesmos (ricos em oxigênio e manganês), os sistemas a base de $\text{SnO}_2\text{-MnO}_2$ não são susceptíveis ao tratamento térmico em atmosfera oxidante, deve apenas ocorrer um enriquecimento local com oxigênio sem melhorar as propriedades macroscópicas dos sistemas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ↳ Fazer um estudo mais detalhado entre as concentrações de Nb_2O_5 de 0 e 0,10% em mol, intervalo de porcentagem esse em que ocorre uma mudança nos diagramas de impedância;
- ↳ Adicionar outros dopantes, como por exemplo Cr_2O_3 , para verificar se ocorre melhoria nas propriedades varistoras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IIDA, Y. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali-earth metal oxide. **Jap. J. Appl. Phys.**, v. 8, p. 1275, 1969.
2. MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Jap. J. Appl. Phys.**, v. 10, n. 6, p. 736, 1971.
3. JARZESKI, Z.M.; MARTON, J.P. Physical properties of SnO₂ materials. II. electrical properties. **J. Electrochem. Soc.: Reviews and News**, v. 123, p. 299C, 1976.
4. CHIANG, Y-M.; BIRNIE III, D.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1997.
5. FAGAN, F.G.; AMARAKOON, V.R.W. Reliability and reproducibility of ceramic sensors, part III: humidity sensors. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 72, n. 3, p. 119, 1993.
6. DUVIGNEAUD, P.H.; REIGHARD, D. Activated sintering of tin oxide. In: _____. **Science of sintering**. Ceramurgia Srl, Faenza, 1980. v. 12, p. 287-292.
7. COX, D.F.; FRYBERGER, T. B.; SEMANCIK, S. Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO₂(110)-1x1 surface. **Phys. Rev. B.**, v. 38, n. 3, p. 2072, 1988.
8. RANTALA, T.; LANTTO, V.; RANTALA T. Computational approaches to the chemical sensitivity of semiconducting tin dioxide. **Sensor and Actuators B.**, v. 47, p. 59, 1998.
9. PARK, S.J.; Hirota, K.; YAMAMURA, H. Densification of nonaditive SnO₂ by hot isostatic pressing. **Ceram. Int.**, v. 10, n. 3, p. 115, 1984.
10. CERRI, J.A. **Efeitos de CoO e MnO₂ na sinterização do SnO₂**. 1995. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
11. CERRI, J.A. et al. Effect of cobalt (II) oxide and manganese(IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, p. 799, 1996.
12. PIANARO, S.A. et al. A new SnO₂ - based varistor system. **J. Mat. Sci. Lett.**, v. 14, p. 692, 1995.

-
13. PIANARO, S.A. et al. Electrical properties of the SnO₂- based varistor. **J. Mat. Sci. Elet.**, v. 9, p. 159, 1998.
 14. GOUVÊA, D. **Sinterização e propriedades elétricas do SnO₂ dopado com Nb₂O₅**. 1989. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
 15. LEITE, E.R. et al. The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohm properties of SnO₂ based varistor. **J. Mat. Sci. Elet.**, v. 10, p. 321, 1999.
 16. SANTOS, M.R.C. et al. Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 21, p. 161, 2001.
 17. SANTOS, M.R.C. **Influência de Dopantes e Atmosfera de Oxigênio em Varistores à base de SnO₂**. 1999. 119 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
 18. PIANARO, S.A. et al. Effect of the Bi₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties of the SnO₂-CoO-Nb₂O₅ varistor system. **J. Mat. Sci. Lett.**, v. 16, p. 634, 1997.
 19. SANTHOSH, P.N.; POTDAR, H.S.; DATE, S.K. Chemical synthesis of a new tin dioxide based (SnO₂:Co, Al, Nb) varistor. **J. Mater. Res.**, v. 12, n. 2, p. 326, 1997.
 20. CASTRO, M.S.; ALDAO, C.M. Characterization of SnO₂-varistors with different additives. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, n. 14, p. 2233, 1998.
 21. WANG, Y.J. et al. Effects of niobium dopant on the electrical properties of SnO₂-based varistor system. **J. Mat. Sci. Lett.**, v. 20, p. 19, 2001.
 22. DIBB, A. et al. Influence of simultaneous addition of MnO₂ and CoO on properties of SnO₂-based ceramics. **Mater. Lett.**, v. 46, p. 39, 2000.
 23. LI, C. et al. Effect of Mn⁺² on the electrical nonlinearity of (Ni,Nb)-doped SnO₂ varistors. **Ceram. Internat.**, v. 27, p. 655, 2001.
 24. CLARKE, D.R. Varistor ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 3, p. 2072, 1998.
 25. SONDER, E.; AUSTIN, M.M.; KINSER, D.L. Effect of oxidizing and reducing atmospheres at elevated temperatures on the electrical properties of zinc oxide varistors. **J. Appl. Phys.**, v. 54, n. 6, p. 3566, 1983.

-
26. STUCK, F.; GREUTER, F. Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries. **Appl. Phys. Lett.**, v. 57, n. 5, p. 446, 1990.
 27. GUPTA, T.K.; CARLSON, W.G. A grain boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor. **J. Mat. Sci.**, v. 20, p. 3487, 1985.
 28. PIANARO, S.A. **Varistores de ZnO. Fatores determinantes e suas propriedades elétricas**. 1990. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
 29. PHILIPP, H.R.; LEVINSON, L.M. Additives and interfaces in electronics ceramics. In: Yam, M.F.; Heuer, H.H. (Ed.) **Advances in Ceramics**. Columbus: American Ceramic Society, 1983. v. 7.
 30. LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors. **J. Mat. Sci.**, v. 27, p. 5325, 1992.
 31. BUENO, P.R. et al. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. **J. Appl. Phys.**, v. 84, n. 7, p. 3700, 1998.
 32. OLIVEIRA, M.M. **Estudo da influência dos Óxidos de Al, Pr, Ce e La nas propriedades varistoras do sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅ e um novo modelo de degradação**. 2002. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
 33. BUENO, P.R. et al. Nature of the Schottky-type barrier of dense SnO₂ systems displaying highly nonohmic behavior. **J. Appl. Phys.**, v. 88, n. 11, p. 1, 2000.
 34. GLARUM, S.H.; MARSHALL, J.H. An Admittance study of the copper electrode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 128, p. 968, 1981.
 35. ETMAN, M.; KOEHLER, C.; PARSONS, R. A pulse method for the study of semiconductor-electrolyte interface. **J. Electroanal. Chem.**, v. 130, p. 57, 1981.
 36. WEBER, M.F.; SCHUMACHER, L.C.; DIGNAM, M.J. Effect of Hydrogen on the Dielectric and Photoelectrochemical Properties of Sputtered TiO₂ Films. **J. Electrochem. Soc.**, v. 129, p. 2022, 1982.
 37. BAUERLE, J.E. Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 30, p. 2657, 1969.

-
38. ALIM, M. A. High-Temperature/Field Alternating-Current Behavior of ZnO-Based Varistors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 71, n. 1, p. C-52, 1988.
 39. ALIM, M. A.; SEITZ, M. A.; HIRTHE, R. Complex-plane analysis of trapping phenomena in zinc-oxide based varistor grain-boundaries. **J. Appl. Phys.**, v. 63, n. 7, p. 2337, 1998.
 40. KLEITZ, M.; DESSEMOND, L.; STEIL, M.C. Model for ion-blocking at internal interfaces in zirconias. **Solid State Ionics**, v. 75, p. 107, 1995.
 41. COLE, K.S.; COLE, R.H. Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics. **J. Chem. Phys.**, v. 9, p. 341, 1941.
 42. ALLEN, T. **Particle size measurement**. 4th ed. Padestow: T.J. Press, 1990.
 43. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS E112-88: Standart Test Methods for Determining Average Grain Size. Philadelphia, 1991. v. 03.01, p. 280 – 305.
 44. BOUKAMP, B.A. A non linear least squares fit procedure for analysis of immittance data of eletrochemical systems. **Solid State Ionics**, v. 20, p. 31, 1986.
 45. LANFREDI, S.; RODRIGUES, A.C.M. Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline LiNbO. **J. Appl. Phys.**, v. 86, n. 4, p. 2215, 1999.
 46. ALIM, M. A. Admittance-frequency response in zinc-oxide varistor ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 72, n. 1, p. 28, 1989.
 47. MUKAE, K.; TSUDA, K.; NAGASAWA, I. Capacitance-VS-Voltage characteristics of ZnO varistors. **J. Appl. Phys.**, v. 50, n. 6, p. 4475, 1979.
 48. REED, J.S. **Principles of ceramics processing**, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
 49. VARELA, J.A. et al. Microsestructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics. **Ceram. Int.**, v. 25, n. 3, p. 253, 1999.
 50. TAKAHASHI, j.; YAMAI, I.; SAITO, H. Effect of Nb₂O₅ additive on the sintering of SnO₂. **J. Ceram. Soc. Japan**, v. 83, p. 362, 1975.
 51. BUENO, P.R. et al. The role of Oxygen at the grain Boundary of Metal Oxide Varistors and Formation of the Potential Barrier. **App. Phys. Lett.**, v. 79, n. 1, p. 48, 2001.

-
52. CORDARO, J.F.; SHIM, Y.; MAY, J.E. Bulk electron traps in zinc oxide varistors. **J. Appl. Phys.**, v. 60, n. 12, p. 4186, 1986.
 53. MACDONALD, J.R. **Impedance spectroscopy**. North Carolina: John Wiley & Sons, 1976.
 54. FAN, J.C.; GOODENOUGH, J.B. X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films. **J. Appl. Phys.**, v. 48, n. 8, p. 3524, 1977.
 55. CHANG, S.C. Oxygen-chemisorption on tin oxide - correlation between electrical-conductivity and electron-paramagnetic-res measurements. **J. Vac. Sci. Technol.**, v. 17, n. 1, p. 366, 1980.
 56. KIM, M.C.; SONG, K.H.; PARK, J. Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy Study on Trap Levels in Polycrystalline SnO₂ Ceramics. **J. Mater. Res.**, v. 8, n. 6, p. 1368, 1993.