

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

CERÂMICA VARISTORA À BASE DE SnO_2 DOPADA COM Pr_6O_{11}

Hervê Stangler Irion

Ponta Grossa

2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

CERÂMICA VARISTORA À BASE DE SnO_2 DOPADA COM Pr_6O_{11}

Hervê Stangler Irion

Dissertação apresentada ao programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais como requisito parcial a obtenção do título
de MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes
Co-Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

Ponta Grossa

2006

Ficha catalográfica elaborada por Cristina Maria Botelho/CRB9-994- UEPG/BICEN

I68c	Irion, Hervê Stangler Cerâmica varistora à base de SnO_2 dopada com Pr_6O_{11}/ Hervê Stangler Irion. Ponta Grossa, 2006. 96 f. Dissertação (mestrado) - em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes 1-Varistores. 2-Óxido de estanho. 3-Propriedades não lineares. 4-Estanato de praseodímio. CDD: 620.1
------	---

TERMO DE APROVAÇÃO

HERVÉ STANGLER IRION

CERÂMICA VARISTORA À BASE DE SnO_2 DOPADA COM Pr_6O_{11}

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes
Departamento de Química, UEPG/PR

Prof. Dr. José Alberto Cerri
Departamento Acadêmico de Construção Civil, UTFPR/Curitiba

Prof^a. Dr^a. Christiane Philippini Ferreira Borges
Departamento de Química, UEPG/PR

Ponta Grossa, 30 de Março de 2006.

DEDICATÓRIA

A minha esposa Rosele, aos meus filhos Raul e Luiza pela dedicação, compreensão e paciência durante os momentos de ausência.

A Mário Zucolo e Dirce Zucolo pelo apoio, pelo sacrifício, pela consideração e confiança de que era possível enfrentar esta jornada.

A meus pais Hervê César Irion e Maria Therezinha Stangler Irion pelo exemplo de luta e pelos incentivos a todas as decisões da minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Eletricista pela UCPEL- RS - 1995

Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - 1995

Engenheiro de Segurança do Trabalho pelo CEFET-PR - 2000

PRODUÇÃO TÉCNICA E CIENTÍFICA

Publicações:

Título: “Caracterização Elétrica de Varistores do Sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ”

Autor(es): Hervê Stangler Irion; Augusto Celso Antunes; Sidnei A. Pianaro; José A. Zara; Sandra Regina M. Antunes.

Publicado: Resumo do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba – PR, 2003

Título: “Effects of Pr_6O_{11} on the Grain Size and Electrical Properties of SnO_2 Based Varistors”.

Autor(es): Hervê Stangler Irion; Augusto Celso Antunes; Sidnei A. Pianaro; José A. Zara; Sandra Regina M. Antunes, Kátia Zielasko.

Publicado: Resumo Brazilian MRS Meeting 2004 - III Encontro da SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Foz do Iguaçu - PR, 2004.

Título: “Influência do Óxido de Praseodímio na Propriedade Varistora do Sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ ”

Autor(es): Hervê Stangler Irion; Augusto Celso Antunes; Sidnei A. Pianaro; José A. Zara ; Sandra Regina M. Antunes, Kátia Zielasko.

Publicado: Resumo no XIII Encontro de Química da Região Sul – SBQSul, Florianópolis – SC.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Augusto Celso Antunes pela orientação, dedicação, confiança e amizade.

Ao professor Dr. Sidnei Antonio Pianaro pela orientação, pelo profissionalismo, amizade e companheirismo.

Ao Professor Dr. José Alberto Cerri por sua contribuição neste trabalho como membro da banca examinadora.

A professora Dr^a. Chistiane Philippini Ferreira Borges por sua contribuição neste trabalho como membro da banca examinadora.

Ao professor Dr. André Vitor Chaves de Andrade pelo apoio e colaboração direta neste trabalho na determinação dos refinamentos de Rietveld.

Ao professor Dr. Alfredo José Zara pela amizade, por sua atenção e colaboração no laboratório.

A professora Dr^a. Sandra Regina Masetto Antunes pelo apoio, carinho, amizade e confiança durante esta trajetória.

Ao amigo e colega de mestrado Mário Lúcio Moreira pelo companheirismo, amizade e acima de tudo pelo exemplo de esforço e superação das dificuldades no decorrer do curso.

Ao técnico e amigo Douglas Migliorini por estar sempre a disposição no laboratório nos momentos solicitados.

Aos colegas de mestrado Sérgio Ribas Pessa, Luiza Setti e Viviane Galera pelo companheirismo e pelas infindáveis discussões durante as viagens.

Instituto de Química de Araraquara UNESP, pela pesquisa nos bancos de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) e PDF2 (Power Diffraction File).

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a influência do dopante Pr_6O_{11} na condutividade elétrica e nas propriedades microestruturais no sistema ternário básico $(98,95-x)\%\text{SnO}_2.1,0\%\text{CoO}.0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$. As concentrações utilizadas do dopante Pr_6O_{11} variaram em 0,05%, 0,1%, 0,3% e 0,5% em mol, mantendo-se constante as concentrações para o CoO e Ta_2O_5 . O processamento empregado foi o método convencional de mistura dos óxidos. As amostras foram conformadas a 50 MPa e, sinterizadas a 1350°C por 2 horas em atmosfera ambiente. Após a sinterização verificou-se densificação das cerâmicas, com valor de 93,63% para o sistema com 0,1% em mol de Pr_6O_{11} . O estudo das propriedades elétricas para o sistema varistor $\text{SnO}_2.\text{CoO}.\text{Ta}_2\text{O}_5$ Pr_6O_{11} foi realizado em corrente contínua a temperatura ambiente e, em função da temperatura. Observou-se que a variação na concentração de Pr_6O_{11} altera o comportamento elétrico das cerâmicas. Os parâmetros elétricos encontrados são de $\alpha = 8,0$, $E_r = 319$ volts/cm e $V_b = 0,66$ volts/barreira para o sistema ternário básico e, $\alpha = 17,0$, $E_r = 853$ volts/cm e $V_b = 1,15$ volts/barreira com a adição de 0,10% em mol de Pr_6O_{11} . O sistema com 0,05% em mol de Pr_6O_{11} apresenta o mesmo valor do coeficiente de não linearidade do sistema com 0,1 % em mol, entretanto, com valores menores de tensão de ruptura e tensão de barreira ($E_r = 708$ volts/cm e $V_b = 0,98$ volts/barreira). Para concentrações acima de 0,1% em mol de Pr_6O_{11} , o aumento da concentração desse dopante, passa a ser deletério para as características varistoras. Esse efeito é devido ao aumento na concentração da fase cristalina estanato de praseodímio ($\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$). Essa fase cristalina, juntamente com a fase cassiterita (SnO_2), foi caracterizada por DRX e por EDS e, quantificadas pelo refinamento de Rietveld.

Palavras-chave: Óxido de estanho, Propriedades não lineares, Varistor, Estanato de praseodímio.

ABSTRACT

In this work it was investigated the influence of the doping Pr_6O_{11} in the electrical conductivity and in the microstructural properties in the basic ternary system $(98,95 - x)\%\text{SnO}_2$ $1,0\%\text{CoO}$ $0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$. The used concentrations of the doping Pr_6O_{11} had varied in 0,05%, 0.1%, 0.3% and 0.5% in mol, remaining constant the concentrations for the CoO and Ta_2O_5 . The processing applied was the conventional method of mixture of oxides in ambient atmosphere. The samples had been conformed in 50 MPa and sintered in 1350°C for 2 hours. After the sintering the densification of ceramics was verified with a value of 93,63% for the system with 0,1% in mol of Pr_6O_{11} . The study of the electrical properties for the varistor system $\text{SnO}_2.\text{CoO}.\text{Ta}_2\text{O}_5$ Pr_6O_{11} was carried out in continuous current in the ambient temperature and in function of the temperature. It was observed that the variation in the concentration of Pr_6O_{11} modifies the electrical behavior of the ceramics. The electrical parameters found are of $\alpha = 8,0$, $E_r = 319$ volts/cm and $V_b = 0,66$ volts/barrier for basic ternary system and $\alpha = 17,0$, $E_r = 853$ volts/cm and $V_b = 1,15$ volts/barrier with the addition of 0,10% in mol of Pr_6O_{11} . The system with 0,05% in mol of Pr_6O_{11} presents the same value of the non linearity coefficient of the system with 0,1 % in mol, however, with lower values of rupture tension and barrier tension ($E_r = 708$ volts/cm and $V_b = 0,98$ volts/barrier). To concentrations above of 0,1% in mol of Pr_6O_{11} , the increase of the concentration of this doping, starts to be deleterious to the varistor characteristics. This effect is due to the increase in the concentration of the stannate of praseodymium phase ($\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$). This crystalline phase with the cassiterita phase (SnO_2) was characterized by DRX and EDS and quantified by the refinement of Rietveld.

Key-words: Tin oxide, Method of Rietveld, Non linear Properties, Varistor, Praseodymium stannate.

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO	i
DEDICATÓRIA	ii
VITAE DO CANDIDATO	iii
PRODUÇÃO TÉCNICA E CIENTÍFICA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO	viii
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 Fatores Determinantes nas Propriedades Elétricas Varistoras	3
2.1.1 Curva característica do varistor	3
2.2 Barreiras Elétricas	6
2.2.1 Tensão de ruptura (E_r)	6
2.3 Propriedades Elétricas em Semicondutores	8
2.3.1 Condutividade elétrica intrínseca	8
2.3.1.1 Condutividade elétrica extrínseca do tipo n	9
2.3.1.2 Condutividade elétrica extrínseca do tipo p	11
2.4 Varistores a base de SnO_2	14
2.5 Aspectos Estruturais do SnO_2	14
2.6 Defeito Estrutural	16
2.7 Sinterização do SnO_2	16
2.7.1 Sinterização do SnO_2 sem dopante	17
2.7.2 Sinterização do SnO_2 com dopante	18
2.8 SnO_2 CoO	21
2.9 Sistema Varistor SnO_2 . CoO . Nb_2O_5	22

2.10 Evolução do Sistema Varistor SnO_2 . CoO . Ta_2O_5	26
2.11 Barreira de Potencial	28
2.12 Mecanismos de Condução Elétrica para Varistores	31
2.12.1 Modelos Schottky e Poole-Frenkel	31
2.12.2 Emissão do tipo Schottky.....	31
2.12.3 Emissão do tipo Poole-Frenkel	32
2.13 Método de Rietveld.....	34
2.13.1 Introdução.....	34
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.1 Composição Química	36
3.2 Método de Mistura de Óxidos e Processamento	37
3.2.1 Preparação das composições.....	37
3.2.2 Mistura e moagem.....	37
3.2.3 Secagem	38
3.2.4 Desaglomeração e conformação das amostras.....	38
3.2.5 Processo de sinterização	39
3.3 Caracterização Elétrica.....	40
3.3.1 Deposição dos eletrodos	40
3.3.2 Medida elétrica em corrente contínua (CC) a temperatura ambiente	40
3.3.3 Medida elétrica em CC em função da temperatura.....	41
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.4.1 Preparação das superfícies das amostras.....	41
3.4.2 Tratamento térmico das amostras	42
3.4.3 Metalização das amostras	42
3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	43
3.6 Análise por Difratometria de Raios X (DRX).....	43
3.7 O Método de Rietveld	44
3.7.1 Função de perfil.....	45
3.7.2 Análise quantitativa de fases	47

3.7.3	Convergência.....	48
3.7.3.1	R ponderado (R_{wp})	48
3.7.3.2	Valor estatisticamente esperado para o R_{wp} (R_e)	48
3.7.3.3	Goodness of fit (S)	49
3.7.3.4	Índice R padrão (R-P)	49
3.7.3.5	Índice de Bragg (R_B).....	49
4	- RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	Características Físicas dos Compactos Antes e Após Sinterização.....	52
4.2	Caracterização Estrutural por DRX	54
4.3	Caracterização Microestrutural.....	64
4.4	Propriedades Elétricas.....	73
4.5	Efeito da Temperatura Sobre as Propriedades Elétricas.....	77
4.5.1	Cálculo da altura de barreira e da constante β em função da temperatura. ...	80
5	- CONCLUSÕES	87
6	- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
	REFERÊNCIAS	90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3–1: Dopagens estequiométricas calculadas em porcentagem molar dos sistemas.	36
Tabela 3–2: Modelo de estrutura cristalina do SnO_2 cassiterita adotado para os refinamentos de Rietveld de acordo com a ficha ICSD # 84576.	50
Tabela 3–3: Modelo de estrutura cristalina do $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ espinélio adotado para os refinamentos de Rietveld de acordo com a ficha ICSD # 82957.	50
Tabela 4–1: Densidades relativas médias para os diferentes sistemas estudados antes e após a sinterização a $1350^\circ\text{C}/2$ horas.	53
Tabela 4–2: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o SnO_2 não dopado.	56
Tabela 4–3: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o sistema ternário.	56
Tabela 4–4: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o sistema 98,95% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11}	56
Tabela 4–5: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o sistema 98,85% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11}	56
Tabela 4–6: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o sistema 98,65% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 0,3% Pr_6O_{11}	57
Tabela 4–7: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o sistema 98,45% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11}	57
Tabela 4–8: Quantificação por Rietveld das fases caracterizadas.	58
Tabela 4–9: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b).	75
Tabela 4–10: Tensão de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f), coeficiente de não linearidade (α) e barreira de potencial por grão (V_b) do SnO_2	79
Tabela 4–11: Valores da altura de barreira de potencial (ϕ_b) e do parâmetro (β) para o modelo de emissão termiônica do tipo Schottky.	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Circuito elétrico protegido por varistor e sentido de percurso da corrente quando a tensão de ruptura é atingida.....	3
Figura 2.2: Figura ilustrativa do comportamento elétrico real de um varistor região (A): ôhmica; região(B): pré-ruptura; região(C): de ruptura; região(D): pós-ruptura.	4
Figura 2.3: Ilustração da microestrutura de varistores com grãos pouco homogêneos.....	7
Figura 2.4: Bandas de energia para um semiconductor: (a) antes; (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.....	8
Figura 2.5: (a) Esquema da banda de energia para um nível de impureza doadora localizada dentro do espaçamento entre bandas; (b) Excitação de um estado doador em que um elétron livre é gerado na banda de condução.....	10
Figura 2.6: a) Nível de impureza receptor localizado dentro do espaçamento entre bandas, imediatamente acima da parte superior da banda de valência; (b) Excitação de um elétron para o nível receptor, deixando para trás um buraco na banda de valência.	11
Figura 2.7: Cella unitária do SnO_2	14
Figura 2.8: Célula unitária do SnO_2 e sua disposição em sítios octaédricos ocupados por átomos de oxigênio.....	15
Figura 2.9: Modelo de barreira de potencial proposto por: a) Gupta; b) Leite.	30
Figura 2.10: Modelo de barreira de potencial proposto por: a) Bueno; b) Pianaro. ...	30
Figura 3.1: Ilustração do processo de sinterização utilizado para os sistemas estudados na temperatura de 1350°/2 horas em forno tubular.....	39
Figura 3.2: Fluxograma do procedimento experimental proposto para obtenção e caracterização das amostras pelo método convencional de mistura de óxidos.	51
Figura 4.1: Densidade relativa média em porcentagem de cinco amostras para o sistema ternário e sistemas dopados com Pr_6O_{11}	54

Figura 4.2: Difratoograma de raios-x com picos característicos das fases cassiterita e $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ para: SnO_2 não dopado, sistema ternário e para os sistemas $(100-x)\%\text{SnO}_2$ 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 x% Pr_6O_{11} (x=0,05 a 0,5 % em mol).	55
Figura 4.3: Variação das fases cassiterita e $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ em função da variação da concentração de Pr_6O_{11}	57
Figura 4.4: Variação do volume da cela unitária do SnO_2 em relação à variação da concentração de Pr_6O_{11}	59
Figura 4.5: Variação da tetragonalidade em relação à variação do aumento da concentração de Pr_6O_{11}	59
Figura 4.6: Análise qualitativa de tamanho médio de cristalito e, microdeformação em relação à variação da concentração de óxido de praseodímio.....	60
Figura 4.7: Gráfico de Rietveld para o SnO_2 não dopado.....	61
Figura 4.8: Gráfico de Rietveld para o sistema SnO_2 CoO 0,05% Ta_2O_5 (% em mol) 62	
Figura 4.9: Gráfico de Rietveld para o sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11} (% em mol).	62
Figura 4.10: Gráfico de Rietveld para o sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11} (% em mol).	63
Figura 4.11: Gráfico de Rietveld para o sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,3% Pr_6O_{11} (% em mol).	63
Figura 4.12: Gráfico de Rietveld para o sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11} (% em mol).	64
Figura 4.13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema 98,95% SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento de 1K.	65
Figura 4.14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema 98,90% SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11} (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento de 1K... 65	
Figura 4.15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema 98,95% SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11} (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento de 0,5K. 66	

- Figura 4.16: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema $98,65\%\text{SnO}_2$ $1,0\%\text{CoO}$ $0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ $0,3\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento de 1K.... 66
- Figura 4.17: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema $98,45\%\text{SnO}_2$ $1,0\%\text{CoO}$ $0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ $0,5\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento de 1K.... 67
- Figura 4.18: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema $98,95\%\text{SnO}_2$ $1,0\%\text{CoO}$ $0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento: a) 0,5K; b) 1K. 67
- Figura 4.19: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema $98,95\%\text{SnO}_2$ $1,0\%\text{CoO}$ $0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento: c) 4K, d) 5K..... 68
- Figura 4.20: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $x\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$: e) $x=0,05\%$; f) $x=0,1\%$; (% em mol) com aumento de 2K..... 68
- Figura 4.21: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $x\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$: g) $x=0,3\%$; h) $x=0,5\%$ (% em mol) com aumento de 2K..... 69
- Figura 4.22: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $x\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$: i) $x=0,05\%$; j) $0,1\%$ (% em mol) com aumento de 5K..... 69
- Figura 4.23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $x\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$: k) $x=0,3\%$; l) $x=0,5\%$ (% em mol) com aumento de 5K. 70
- Figura 4.24: Variação do tamanho médio de grão em função do aumento da concentração de Pr_6O_{11} (% em mol) no sistema ternário básico. 70
- Figura 4.25: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $0,5\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (% em mol) sinterizado a 1350°C : grão 1) Sn.Co, grão 2) Sn.Pr, grão 3) Sn.Co, grão 4) Sn. 71
- Figura 4.26: EDS obtido por microscopia eletrônica de varredura para sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $0,5\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (% em mol) sinterizado a 1350°C : grão 1) rico em Sn.Co; grão 2) rico em Sn.Pr..... 72

Figura 4.27: EDS obtido por microscopia eletrônica de varredura para sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11} (% em mol) sinterizado a 1350°C: grão 3) rico em Sn.Co; grão 4) rico em Sn.	72
Figura 4.28: Campo elétrico (E) em função da densidade de corrente (J) a temperatura ambiente.	74
Figura 4.29: Curva característica $\ln E$ em função de $\ln J$ para os sistemas SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 e SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 x% Pr_6O_{11} (x= 0,05 a 0,5 % em mol).	74
Figura 4.30: Representação de precipitados da fase espinélio $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ no grão e contornos de grão com a adição de Pr_6O_{11}	76
Figura 4.31: Curva característica $\ln E$ em função de $\ln J$ para o sistema SnO_2 CoO 0,05% Ta_2O_5 (% em mol) sinterizado a 1350°C e, medida em diferentes temperaturas.....	77
Figura 4.32: Curva característica $\ln E$ em função de $\ln J$ para o sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11} (% em mol) sinterizado a 1350°C e, medida em diferentes temperaturas.....	78
Figura 4.33: Curva característica $\ln E$ em função de $\ln J$ para o sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11} (% em mol) sinterizado a 1350°C e. medida em diferentes temperaturas.....	78
Figura 4.34: Curvas características $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para o sistema SnO_2 CoO 0,05% Ta_2O_5 (% em mol) em diferentes temperaturas.	80
Figura 4.35: Extrapolação dos pontos das curvas paralelas $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para valores de $E = 0$ para o sistema SnO_2 CoO 0,05% Ta_2O_5 (% em mol) em diferentes temperaturas.....	81
Figura 4.36: $\ln J$ em função de $1/T$ do sistema SnO_2 CoO 0,05% Ta_2O_5 (% em mol) em diferentes temperaturas.....	81
Figura 4.37: Curvas características $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11} (% em mol) em diferentes temperaturas.	82
Figura 4.38: Extrapolação dos pontos das curvas paralelas $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para valores de $E = 0$ do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11} (% em mol) em diferentes temperaturas.....	82

Figura 4.39: $\ln J$ em função de $1/T$ do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11} (% em mol) em diferentes temperaturas.....	83
Figura 4.40: Curvas características $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11} (% em mol) em diferentes temperaturas.	83
Figura 4.41: Extrapolação dos pontos das curvas paralelas $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para valores de $E = 0$ do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11} (% em mol) em diferentes temperaturas.....	84
Figura 4.42: $\ln J$ em função de $1/T$ do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11} (% em mol) em diferentes temperaturas.....	84
Figura 4.43: Modelo de defeito atômico proposto para a formação da barreira de potencial nos contornos de grãos com a adição de Pr_6O_{11}	86

1 -INTRODUÇÃO

Os materiais cuja relação corrente-tensão é linear são denominados resistores lineares ou ôhmicos. Por outro lado, as cerâmicas varistoras também conhecidas como “Variable Resistor” ou VDR – Voltage Dependent Resistor, são dispositivos de estado sólido que se caracterizam por seu comportamento altamente não linear entre a corrente, I , e a tensão, V [1].

As cerâmicas varistoras por apresentarem grande absorção de energia tornam-se muito úteis na proteção de circuitos elétricos, porém, as propriedades elétricas destes materiais são altamente dependentes da sua microestrutura. Sendo assim, são materiais que dependem de sua composição química e das condições de tratamento térmico a que são submetidos.

Materiais cerâmicos a base de SnO_2 com elevada densidade tem sido considerado candidatos potenciais para aplicações como cerâmicas varistoras [2]. O SnO_2 quando sinterizado pelos métodos convencionais sem a adição de dopantes é conhecido por sua baixa (ou nenhuma) densificação durante o processo de sinterização, permitindo que, sua utilização seja basicamente como sensor de gás, devido sua alta porosidade. [3].

Entretanto, os materiais cerâmicos a base de SnO_2 e dopados com óxidos bivalentes apresentam um significativo aumento na densidade do composto, o que o torna forte candidato a muitas aplicações industriais [4, 5]. A alta densidade é importante, mas não suficiente para a aplicação do SnO_2 como varistor. Para tanto, a introdução simultânea de óxidos pentavalentes como Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e V_2O_5 e óxidos trivalentes como La_2O_3 , Bi_2O_3 e Cr_2O_3 , proporcionam, respectivamente, uma melhora nas propriedades não-lineares e um aumento da altura e da efetividade das barreiras de potencial, desejáveis aos varistores [6, 7]. Assim, vários estudos estão sendo realizados com a adição de diversos dopantes no SnO_2 , com a finalidade de aumentar a concentração de defeitos extrínsecos ao dióxido de estanho e verificar a influência dos mesmos em sua propriedade elétrica.

O objetivo deste trabalho foi verificar a influência do óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}), em diferentes concentrações (0,05%, 0,1%, 0,3% e 0,1% em mol) na microestrutura e propriedade elétrica do sistema ternário básico $98,95\%\text{SnO}_2$ $1,0\%\text{CoO}$ $0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Para este trabalho de pesquisa foi proposto:

- Analisar os efeitos do Pr_6O_{11} nas propriedades microestruturais através de DRX, MEV, EDS;
- Realizar medidas de campo elétrico aplicado em função da densidade de corrente em corrente contínua nas amostras à base de SnO_2 sinterizadas a fim de avaliar as propriedades varistoras pela análise do coeficiente de não linearidade α e da tensão de ruptura E_r .

Além desses estudos, foram realizadas análises quantitativas das fases pelo método de Rietveld nos sistemas que apresentaram mais de uma fase.

2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Funcionalmente, os varistores são colocados em paralelo nos circuitos elétricos. Estes materiais são utilizados como elementos protetores de circuitos elétrico-eletrônicos, equipamentos industriais, linhas de transmissão e distribuição de energia; protegendo estes, contra surtos de tensão gerados por descargas atmosféricas e descargas eletrostáticas acumuladas. A Figura 2.1 ilustra o esquema de um circuito elétrico protegido por varistor [1].

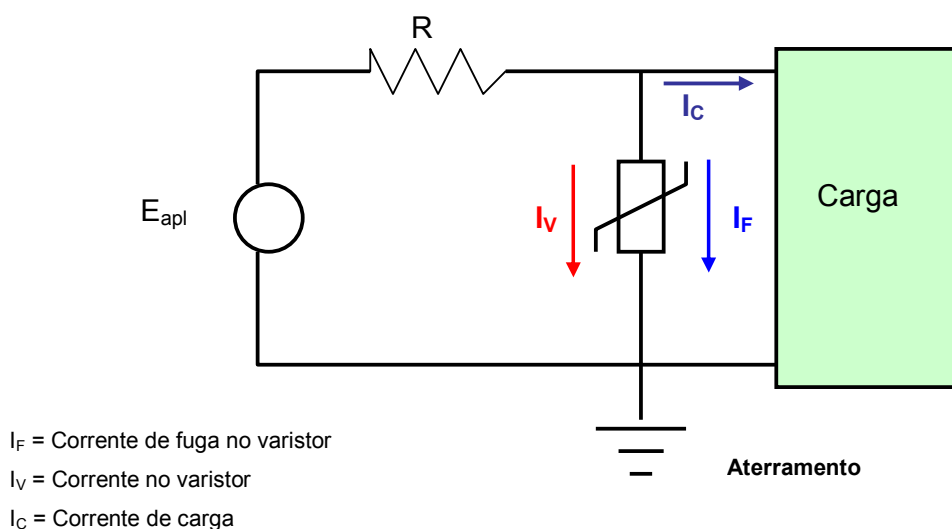


Figura 2.1: Circuito elétrico protegido por varistor e sentido de percurso da corrente quando a tensão de ruptura é atingida.

2.1 Fatores Determinantes nas Propriedades Elétricas Varistoras

2.1.1 Curva característica do varistor

Os varistores são conhecidos como dispositivos de resistência variável, já que para tensões baixas sua resistência efetiva é grande e para as altas tensões sua resistência se reduz drasticamente, ou seja, são dispositivos eletro-eletrônicos com comportamento típico de materiais isolantes até uma determinada tensão, a partir da qual passa atuar como um material condutor [1]. A curva característica de varistores com propriedades altamente não lineares entre tensão aplicada e a corrente de resposta pode ser dividida em quatro regiões características: região linear, região de

pré-ruptura, região de ruptura e região de pós-ruptura. A Figura 2.2 representa a curva característica de um varistor em função da tensão aplicada e a corrente de resposta.

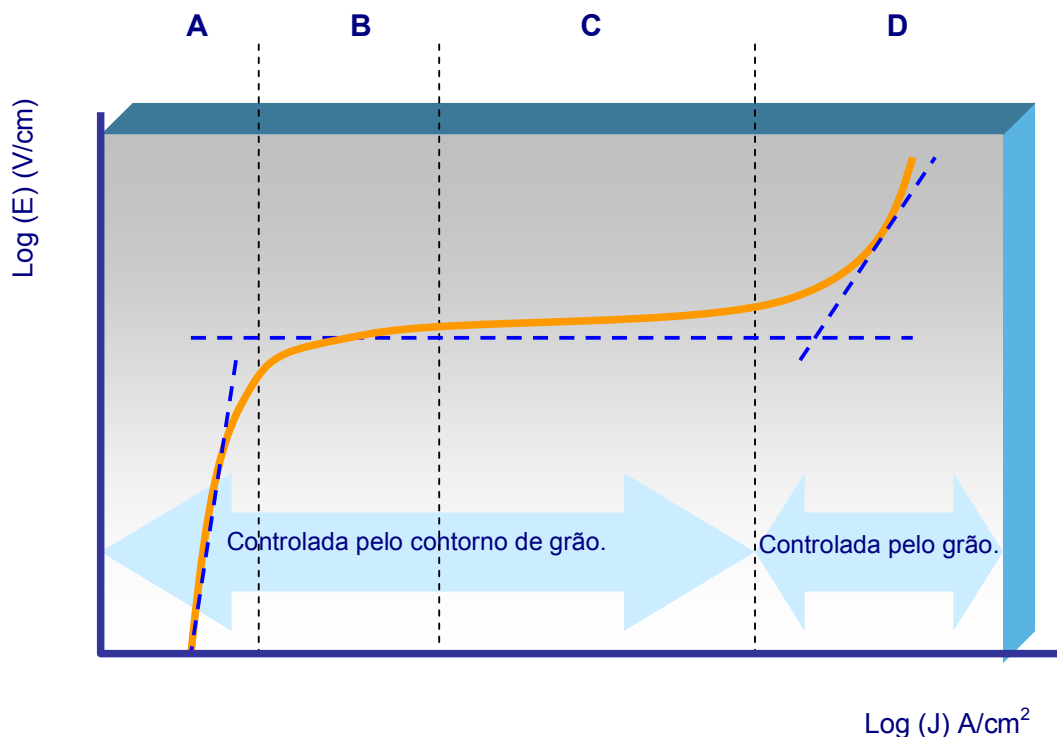


Figura 2.2: Figura ilustrativa do comportamento elétrico real de um varistor região (A): ôhmica; região(B): pré-ruptura; região(C): de ruptura; região(D): pós-ruptura.

(A) Região Linear ou ôhmica - Esta região é caracterizada por apresentar baixas densidades de correntes, que depende das propriedades físico-químicas do contorno de grão e tem um comportamento que pode ser expresso pela lei de Ohm, conforme a equação 2.1. Nesta região a condução elétrica é dependente da temperatura [8].

$$E = J \times \rho \quad (2.1)$$

Onde:

E , é o campo elétrico aplicado, J , a densidade de corrente, ρ , a resistividade. Nesta parte da curva podem-se obter informações sobre a resistividade do material.

A elevada resistência desta região se deve ao contorno de grão, que apresenta uma resistividade maior que a resistividade do próprio grão.

(B) Região de pré-ruptura – É uma região de transição entre a região linear e a região de ruptura, caracterizada por baixas densidades de corrente. Com o aumento do campo elétrico aplicado, esta região apresenta um aumento do coeficiente de não-linearidade. Esta região também depende da temperatura [8].

(C) Região de Ruptura – Região intermediária de elevada não-linearidade da curva densidade de corrente, J , versus tensão de ruptura, E_r , de um varistor. A corrente aumenta abruptamente com uma pequena variação do campo elétrico aplicado. A condução elétrica nesta região é independente da temperatura. O ponto em que o campo elétrico aplicado gera aumento brusco da corrente é chamado campo elétrico de ruptura, E_r , e é por definição, o ponto em que a densidade de corrente é de 1 mA/cm^2 [9].

O aumento brusco da corrente ocorre 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. Nesta condição, o material apresenta uma alta condutividade elétrica. À medida que o campo elétrico vai aumentando, pode haver tunelamento de elétrons através da barreira de potencial e os elétrons atravessam as barreiras não efetivas, gerando o que é chamado corrente de fuga. Um ponto importante é que essa perda de eficiência da barreira é reversível, ou seja, quando o campo elétrico é removido o varistor retorna ao seu estado inicial de alta resistência, recuperando suas características iniciais. Um bom varistor deve possuir uma barreira de potencial que dificulte a passagem de elétrons entre os grãos até um determinado campo elétrico pré-estabelecido a ser atingido, quando então, a barreira de potencial é vencida por todos os elétrons. O comportamento elétrico não linear entre a densidade de corrente, J , e o campo elétrico aplicado, E , ou seja, o coeficiente que expressa a não-linearidade do varistor é definido pela equação empírica 2.2 [8]:

$$J = C \times E^\alpha \quad (2.2)$$

Onde:

C é a constante relacionada com a microestrutura do varistor e, α , o coeficiente de não linearidade, o qual pode ser calculado pela equação 2.3. O

coeficiente de não-linearidade, α , dado pela equação 2.3, é tido como fator de qualidade do varistor, portanto, quanto maior for o seu valor, melhor será a eficácia da cerâmica varistora [8].

$$\alpha = \frac{(\ln J_2 - \ln J_1)}{(\ln E_2 - \ln E_1)} \quad (2.3)$$

Onde:

J_1 e J_2 são as densidades de correntes nos campos elétricos E_1 e E_2 respectivamente. O valor do coeficiente de não linearidade é convencionalmente calculado a partir de 1 mA/cm² e está relacionado com a qualidade do varistor, isto é, quanto maior for o valor de α melhor a propriedade varistora [8].

(D) Região de pós-ruptura – Esta região somente aparece em altas densidades de corrente e caracteriza-se por uma sensível diminuição da não linearidade até apresentar um comportamento semelhante ao da região A, porém a resistência nesta região é controlada pela resistividade do grão [10].

2.2 Barreiras Elétricas

2.2.1 Tensão de ruptura (E_r)

O comportamento elétrico não linear dos varistores está diretamente relacionado, com as barreiras elétricas formadas nos contornos de grãos do material, Figura 2.3. Desta maneira, quando o material está sujeito a um campo elétrico interno, surge uma queda de tensão no sentido grão - contorno de grão.

Esta barreira de tensão formada no contorno de grão do material é definida por, V_b , sendo expressa em volts/barreira. Sendo assim, outra característica importante é o campo elétrico de ruptura, E_r . O valor de E_r depende do número médio de barreiras elétricas efetivas formadas, $\bar{n}$, para uma espessura fixa do material e do valor da tensão por barreira, V_b , que pode variar de 2 a 4 volts [11-14], conforme a equação 2.4.

$$E_r = \bar{n} \times V_b \quad (2.4)$$

Levando-se em conta que o número médio de barreiras elétricas formadas no material é inversamente proporcional ao tamanho médio do grão, $\bar{d}$, tem-se a equação 2.5.

$$E_r = \frac{D \times V_b}{\bar{d}} \quad (2.5)$$

Onde:

D= espaçamento entre os eletrodos.

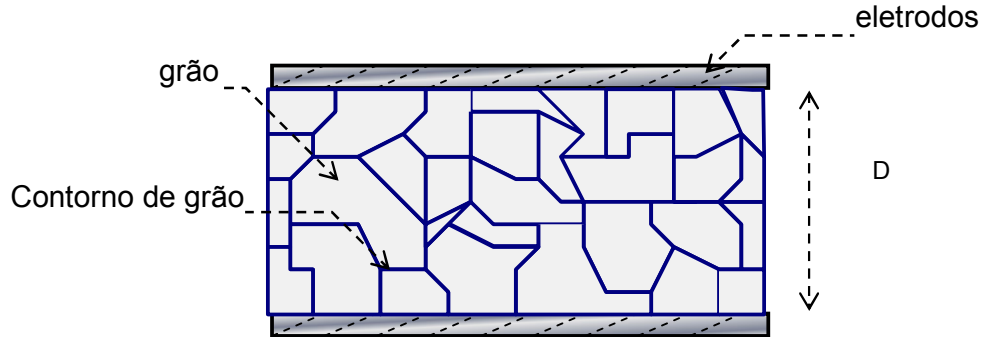


Figura 2.3: Ilustração da microestrutura de varistores com grãos pouco homogêneos.

O valor de E_r governa o campo de aplicação dos varistores. Desta forma, controlando-se o tamanho de grão para uma espessura fixa do material ou, vice-versa, mantendo-se o tamanho de grão fixo e variando-se a espessura, podem ser projetados varistores para aplicações em baixa tensão (até 50 Volts), média tensão (até 500 Volts) ou em alta tensão (acima 500 Volts) [1]. Portanto, para se atingir uma determinada tensão de ruptura, pode-se variar a espessura do varistor (para um tamanho de grão fixo) ou, alternativamente, pode-se variar o tamanho de grão para alterar o número médio de barreiras elétricas formadas em série entre os eletrodos do material, mantendo-se a sua espessura constante.

2.3 Propriedades Elétricas em Semicondutores

2.3.1 Condutividade elétrica intrínseca

Os semicondutores são caracterizados por um intervalo de energia não muito grande (entre 0,5 e 3,5 eV) entre a banda de valência e a banda de condução e apresentam condutividade entre 10^{-6} e 10^4 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ à temperatura ambiente e podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos [15].

Nos semicondutores intrínsecos a condutividade está fundamentada na estrutura eletrônica do material isento de impurezas. Quando os elétrons são excitados termicamente da banda de valência para a banda de condução nota-se um aumento da condutividade do semicondutor, ocorrendo formação de buracos na banda de valência. Tanto os elétrons promovidos para a banda de condução quanto os buracos da banda de valência podem conduzir eletricidade, conforme Figura 2.4.

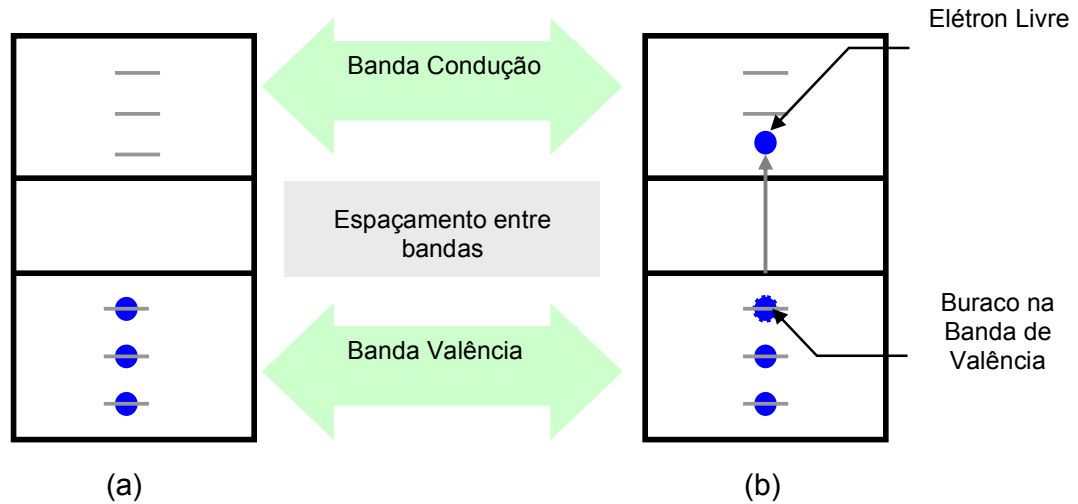


Figura 2.4: Bandas de energia para um semicondutor: (a) antes; (b) depois de uma excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Uma vez que existem dois tipos de portadores de cargas (elétrons livres e buracos) em um semicondutor intrínseco, a expressão para a condução elétrica, deve levar em consideração a contribuição da corrente devido aos elétrons livres ou de condução e a corrente devido ao buraco, conforme a equação 2.7:

$$\sigma = n|e|(\mu_e) + p|e|(\mu_b) \quad (2.7)$$

Onde:

p representa o número de buracos por metro cúbico, μ_b , a mobilidade do buraco, n , é o número de elétrons livres ou de condução por unidade de volume (cm^3), $|e|$, é a magnitude absoluta da carga elétrica de um elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$) e, μ_e , é a mobilidade das espécies portadoras de carga ($\text{cm}^2 \cdot \text{Volt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

A magnitude de μ_b é sempre menor do que a magnitude de μ_e para os semicondutores. Para semicondutores intrínsecos, cada elétron promovido através do espaçamento entre bandas deixa para trás um buraco na banda de valência, desta forma, $n = p$ e a condutividade passa a ser dada pela equação 2.8 [15].

$$\sigma = n|e|(\mu_e + \mu_b) = p|e|(\mu_e + \mu_b) \quad (2.8)$$

2.3.1.1 Condutividade elétrica extrínseca do tipo n

Nos semicondutores extrínsecos a condutividade está fundamentada na presença de impurezas ou átomos dopantes deliberadamente adicionados à rede do semicondutor.

Quando um dopante com números de elétrons de valência maior que o da matriz substitui um átomo da rede cristalina, temos um elétron fracamente ligado a esta impureza, ocupando um estado de energia situado dentro do intervalo de energia (entre as bandas de valência e condução) e imediatamente abaixo da parte inferior da banda de condução conforme mostrado na Figura 2.5 (a).

A energia de ligação do elétron corresponde à energia exigida para excitar um desses estados de impureza para um estado dentro da banda de condução. Cada evento de excitação supre ou doa um único elétron para a banda de condução, uma impureza deste tipo é chamada de doador conforme Figura 2.5 (b).

Uma vez que cada elétron doador é excitado de um nível de impureza, nenhum buraco correspondente é criado dentro da banda de valência [15]. Este dopante comporta-se então, como um doador de elétrons, e a condutividade predominante serão dependentes da concentração do número de portadores de carga negativa na banda de condução.

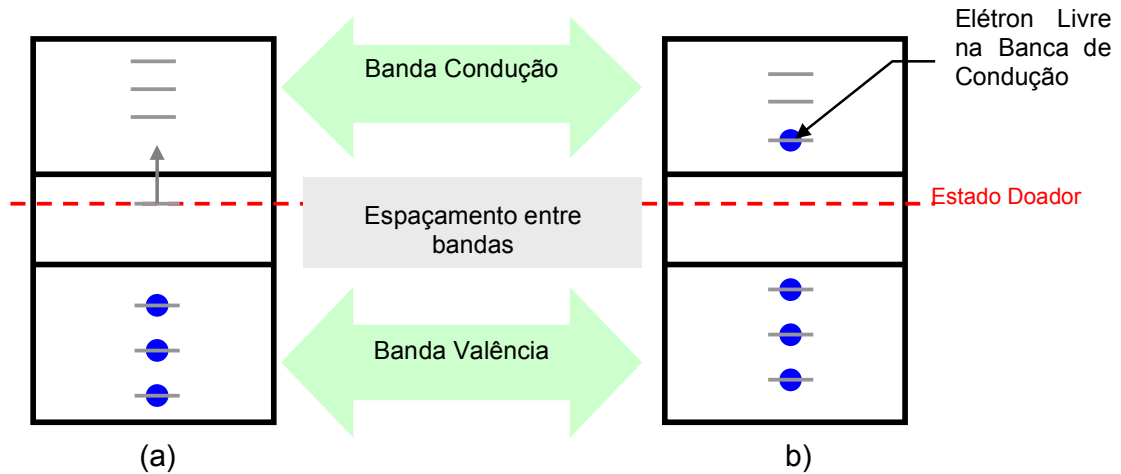


Figura 2.5: (a) Esquema da banda de energia para um nível de impureza doadora localizada dentro do espaçamento entre bandas; (b) Excitação de um estado doador em que um elétron livre é gerado na banda de condução.

A temperatura ambiente, a energia térmica disponível é suficiente para excitar grandes números de elétrons dos estados doadores; além disto, ocorrem algumas transições intrínsecas banda de valência-banda de condução, mas em extensão desprezível. Desta forma, o número de elétrons da banda de condução excede em muito o número de buracos na banda de valência (ou $n \gg p$). A condutividade é explicada pela equação 2.9.

$$\sigma = n \times |e| \times \mu_e \quad (2.9)$$

Onde:

n , o número de elétrons livres na banda de condução por unidade de volume (cm^{-3}), $|e|$, é a magnitude absoluta da carga elétrica de um elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$) e, μ_e , é a mobilidade das espécies portadoras de carga ($\text{cm}^2 \cdot \text{Volt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Um material deste tipo é chamado de semicondutor extrínseco do tipo n. Os elétrons são os portadores majoritários em virtude de sua densidade ou concentração; os buracos, por outro lado, são os portadores minoritários de carga.

Para os semicondutores do tipo n, o nível de Fermi é deslocado para cima no espaçamento entre bandas, até dentro da vizinhança do estado doador; a sua posição exata é uma função tanto da temperatura como da concentração de doadores [15].

2.3.1.2 Condutividade elétrica extrínseca do tipo p

Quando um dopante com número de elétrons de valência menor ao da matriz substituindo um átomo da rede cristalina, temos uma deficiência eletrônica, vista como um buraco ligado ao átomo dopante, ocupando um estado de energia também situado dentro do intervalo entre bandas, entretanto, muito próximo da parte superior da banda de valência conforme mostrado na Figura 2.6 a.

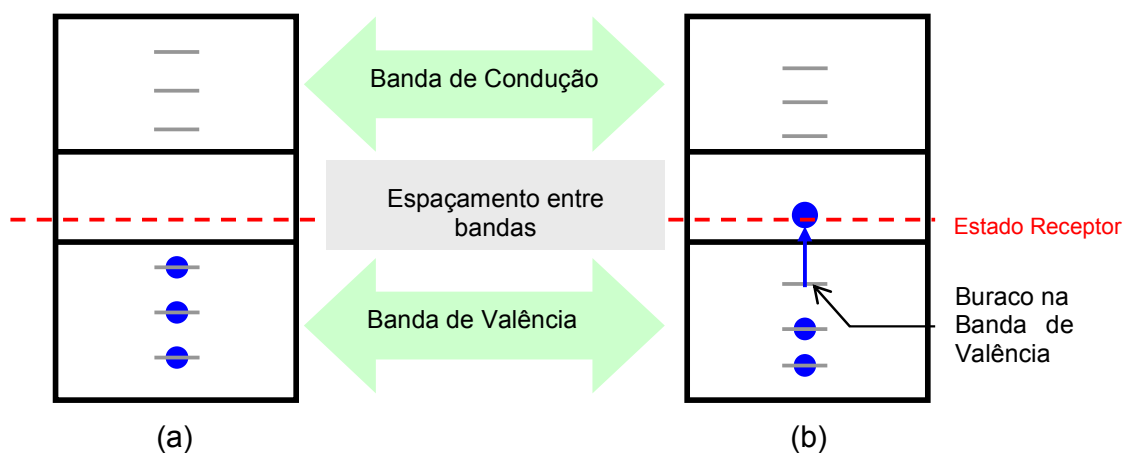


Figura 2.6: a) Nível de impureza receptor localizado dentro do espaçamento entre bandas, imediatamente acima da parte superior da banda de valência; (b) Excitação de um elétron para o nível receptor, deixando para trás um buraco na banda de valência.

Imagina-se que um buraco seja criado na banda de valência pela excitação térmica de um elétron da banda de valência para este estado eletrônico da impureza, como mostrado na figura 2.6 b. Com tal transição, apenas um portador é produzido, sendo este um buraco na banda de valência; um elétron livre não é criado no nível da impureza ou na banda de condução.

Uma impureza deste tipo é chamada receptora, pois ela é capaz de aceitar um elétron da banda de valência, deixando para trás um buraco. Segue-se que o nível de energia dentro do espaçamento entre bandas, que é introduzido por este tipo de impurezas, é chamado de estado receptor. A condutividade agora depende da concentração de portadores de carga positiva na banda de valência, caracterizando um semicondutor extrínseco do tipo p. Para este tipo de condução extrínseca os buracos estão presentes em concentrações muito mais altas do que os elétrons, isto é, ($p \gg n$), e sob estas circunstâncias o material considerado do tipo p,

pois partículas positivamente carregadas são as principais responsáveis pela condução elétrica. Obviamente, os buracos são os portadores principais, e os elétrons estão presentes em concentrações minoritárias [15]. A equação da condutividade pode ser representada pela equação 2.10.

$$\sigma = p \times |e| \times \mu_p \quad (2.10)$$

Os semicondutores extrínsecos (tanto tipo n como do tipo p) são produzidos a partir de materiais que, inicialmente, possuem purezas extremamente elevadas. Concentrações controladas de doadores e receptores são então adicionados intencionalmente, empregando-se várias técnicas. Tal processo de formação nos materiais semicondutores é chamado de dopagem.

Nos semicondutores extrínsecos, grandes números de transportadores de carga (elétrons, buracos, dependendo do tipo de impureza) são criados à temperatura ambiente pela energia térmica disponível. Como consequência, condutividades elétricas relativamente grandes à temperatura ambiente são obtidas para os semicondutores extrínsecos. A condutividade elétrica, σ , ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) de um material é diretamente relacionada com a concentração e mobilidade de defeito eletrônico, dado pela equação 2.10. A condutividade de um material é determinada a partir de medidas de resistência elétrica, a qual pode ser obtida pela medida da diferença de potencial gerada pela passagem da corrente elétrica, de acordo com a Lei de Ohm dada pela equação 2.11 [15].

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.11)$$

Onde:

V é a tensão (Volts), e, I, a corrente elétrica (Ampère). A resistência, R, é uma propriedade particular de cada amostra, enquanto que a resistividade, ρ , é uma grandeza relacionada com a resistência, sendo, desta forma, uma propriedade específica de cada material. Para materiais isotrópicos, as propriedades elétricas são as mesmas em todas as direções, à resistividade é definida pela equação 2.12.

$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{V/l}{I/A} = R \frac{A}{l} \quad (2.12)$$

Onde:

ρ , é a resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$); E, campo elétrico ($\text{Volt} \cdot \text{cm}^{-1}$), J, densidade de corrente ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$); V, tensão (Volts), l, comprimento (espessura) da amostra (cm); I intensidade de corrente (Ampère), R, resistência (Ω), A, área da superfície da amostra (cm^2). A condutividade elétrica, σ , de um sistema é definida pela equação 2.13.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.13)$$

Onde:

σ , é dado em $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

2.4 Varistores a base de SnO_2

A utilização do SnO_2 como cerâmica varistora densa, tem sido limitada devido ao seu comportamento na sinterização. Quando este óxido é sinterizado pelo método convencional e sem dopantes, apresenta mínima ou nenhuma densificação. Porém, o SnO_2 quando adequadamente dopado com outros óxidos metálicos, pode densificar e ainda exibir comportamento elétrico altamente não linear, similar a dos varistores de ZnO multicomponentes [16].

2.5 Aspectos Estruturais do SnO_2

O SnO_2 assim como o ZnO é um semiconductor do tipo n [17]. A estrutura cristalina do dióxido de estanho é tetragonal, do tipo rutilo, com grupo espacial $P4_2/mnm$ [18]. A cela unitária do dióxido de estanho é mostrada na figura 2.7.

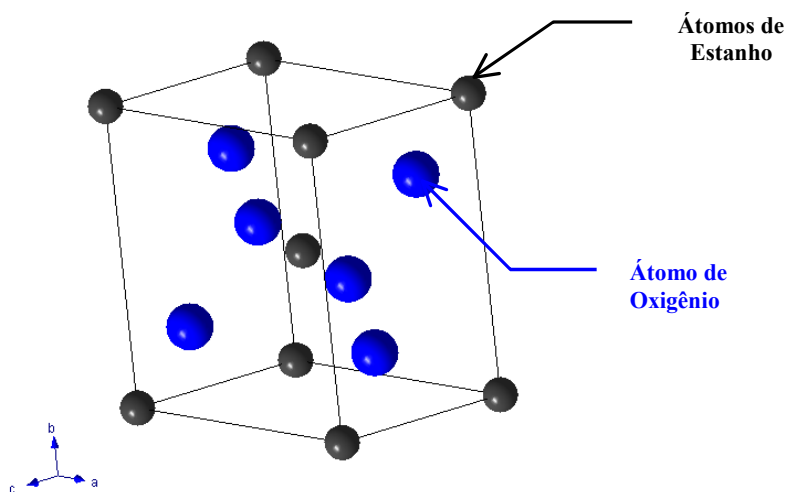


Figura 2.7: Cella unitária do SnO_2 .

Os parâmetros de rede foram determinados por Baur, sendo $a = b = 4,737 \pm 0,001 \text{ \AA}$ e $c = 3,185 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $X = 0,307 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $V = 71,53 \text{ \AA}^3$ tendo relação $c/a = 0,672$ e os raios iônicos de O^{2-} e Sn^{+4} em $1,40$ e $0,69 \text{ \AA}$, respectivamente.

Nesta estrutura cada átomo de SnO_2 é rodeado por um octaedro distorcido de seis átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem três estanho como vizinhos mais próximos, dispostos nos vértices de um triângulo aproximadamente equilátero [19], conforme Figura 2.8.

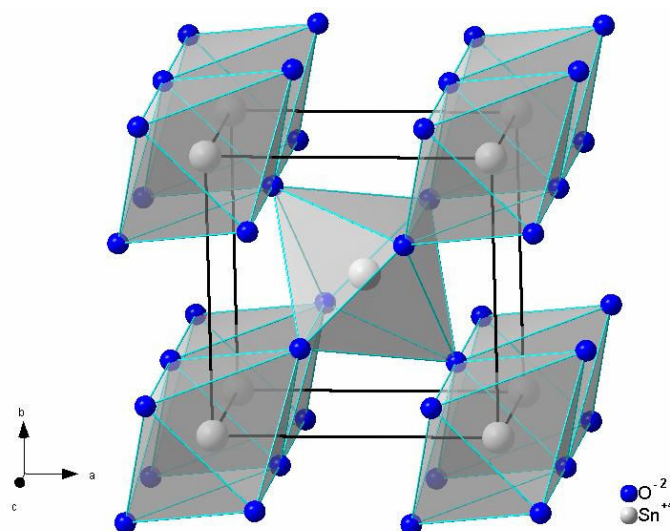


Figura 2.8: Célula unitária do SnO_2 e sua disposição em sítios octaédricos ocupados por átomos de oxigênio.

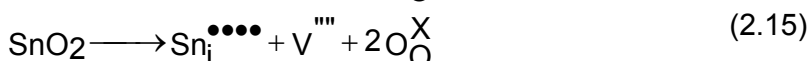
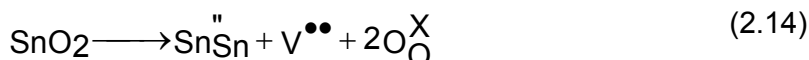
Aplicando-se a relação de raios, em cristais iônicos, tem-se que: $r_{\text{Sn}^{+4}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0,49$ e $r_{\text{O}^{2-}}/r_{\text{Sn}^{+4}} = 2,03$. Ao considerar-se a estequiometria do óxido, observa-se então, que o único arranjo possível é com o número de coordenação 3 para o ânion (oxigênio) e 6 para o cátion (estanho), portanto, em uma estrutura do tipo rutilo (TiO_2). Porém, existem as distorções da geometria de SnO_2 , com duas longas cadeias e quatro curtas ligações $\text{Sn} - \text{O}$.

A Figura 2.8 ilustra a distribuição dos octaedros $[\text{SnO}_6]^{-8}$ na rede do SnO_2 . Os octaedros ligam-se pelos vértices com os octaedros vizinhos formando infinitas cadeias paralelas ao eixo c. Essas cadeias ligam-se através dos vértices e de arestas com as cadeias de octaedros dos planos vizinhos e conseqüentemente geram uma estrutura tridimensional. Este arranjo cristalino forma longos canais na direção do eixo c o que possibilita a difusão ao longo desta direção.

Outra característica importante é a presença de sítios intersticiais vazios, o que pode facilitar o alojamento de íons estranhos na rede cristalina [20].

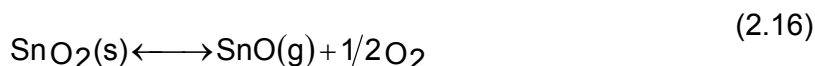
2.6 Defeito Estrutural

As propriedades físico-químicas de óxidos dependem significativamente de desvios da composição estequiométrica, natureza e da composição estequiométrica de átomos estranhos incorporados na rede cristalina. O dióxido de estanho é um semicondutor de banda larga ($E_g=3,5$ ev), e apresenta condutividade elétrica devido à formação de defeitos pontuais intrínsecos como: (vacância de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$), estanho intersticial ($Sn_i^{\bullet\bullet\bullet}$) ou extrínsecos (impureza ou dopantes), os quais atuam como donors ou acceptors para o SnO_2 puro [21-24]. As equações 2.14 e 2.15 representam as reações de defeitos neste sistema.



2.7 Sinterização do SnO_2

A sinterização do SnO_2 puro é caracterizada por exibir baixa densificação na sinterização [25]. Esta propriedade tem sido aproveitada tecnologicamente na obtenção de sensores de gases com elevada área superficial para adsorção gasosa [26]. A densidade teórica do SnO_2 = $6,95 \text{ g/cm}^3$. A sua baixa densificação pode ser explicada pela equação 2.16, ou seja, o mecanismo difusional que controla a sinterização do SnO_2 sem dopante é o de evaporação condensação [25].



A alta pressão de vapor do SnO_2 em altas temperaturas, inibe a sua densificação. Pode-se, entretanto, promover a densificação e mudança do comportamento elétrico desta cerâmica, através da adição de dopantes transformando em dispositivos com propriedades varistoras [27-29] ou por prensagem isostática a quente [30,31].

2.7.1 Sinterização do SnO₂ sem dopante

LEITE et al estudaram a sinterização de SnO₂ puro por taxa constante de aquecimento e por sinterização isotérmica. O estudo por taxa constante de aquecimento foi realizado através de dilatômetro a uma taxa de 10°C/min nas temperaturas de sinterização de 500°C, 600°C, 700°C, 800°C até 1550°C por 2 horas. Este estudo mostrou que não ocorre retração macroscópica durante o processo de sinterização até temperaturas de 1550°C. Medidas de distribuição de tamanho de poros, usando adsorção de gás, tamanho de grão e tamanho de cristalito para as amostras sinterizadas isotermicamente mostraram a não formação de uma microestrutura não-densificante durante o processo de sinterização. Na temperatura de sinterização de 500°C o tamanho médio de grão obtido foi de 29 nm e o diâmetro do poro igual 15,1 nm com uma distribuição mono-modal. Com o aumento na temperatura de 600°C a 800°C o tamanho médio de grão variou de 37 a 68 nm e os diâmetros dos poros variaram de 19,9 a 28,9 nm respectivamente. Foi observada nas temperaturas de 600°C a 800°C uma distribuição bi-modal de poros com diâmetros variando de 25,5 a 53,8 nm. Neste estudo foi observada uma diminuição no volume dos poros nas temperaturas de sinterização de 500°C a 600°C. Para as temperaturas superiores 600°C até 900°C o volume dos poros permaneceu constante. Segundo estes autores os resultados obtidos são indicativos que a densificação foi inibida por fatores termodinâmicos, principalmente o alto valor da razão γ_{GB}/γ_{Sv} . A natureza covalente da ligação química e o balanço entre forças atrativas e repulsivas foram sugeridos para explicar o alto valor da razão γ_{GB}/γ_{Sv} no SnO₂ [32].

LEITE et al estudaram o processo de sinterização de SnO₂ não dopado de pós nanométricos. Neste estudo três tipos de pós de SnO₂ com diferentes tamanhos de partículas e diferentes tratamentos térmicos foram usados. Os pós foram sintetizados pelo método precursor polimérico usando solução aquosa preparada de SnCl₂.2H₂O (Mallincrodt Baker, pureza >99,9%) e ácido cítrico (Merck, pureza >99,9%). Após polimerização a 120°C por varias horas as resinas sólidas foram tratadas a 400°C por 2 horas. Os compostos químicos foram moídos em moinho de bolas e então calcinados a 500°C por 4 h. Os pós foram divididos em dois grupos para tratamento térmico diferentes. O primeiro grupo foi tratado a 400°C por 12 horas em atmosfera de O₂ e o segundo grupo a 400°C por 12 horas em atmosfera

ambiente. Neste estudo os pós foram prensados isostaticamente atingindo densidade a verde superior a 54% da densidade teórica do SnO_2 . As amostras foram sinterizadas em um dilatômetro a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1550°C . Segundo os autores, os resultados experimentais obtidos indicam que para baixas temperaturas $500^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$, o mecanismo de transporte de massa é controlado por difusão de superfície. Nesta faixa de temperaturas o transporte de massa controlado por difusão de superfície é muito sensível à contaminação. A adsorção de espécies químicas como (H_2O , OH^- e CO_2) ligam-se a superfície do SnO_2 modificando a taxa de transporte de massa. Por outro lado, este estudo indicou que para as altas temperaturas ($T > 1300^\circ\text{C}$), o mecanismo de transporte de massa é controlado por evaporação-condensação [33].

VARELA et al sintetizaram SnO_2 na faixa de temperatura de 900°C a 1250°C , em diferentes atmosferas de oxigênio, argônio e mistura de argônio e vapor de água. Neste trabalho foi observado um aumento do diâmetro médio dos poros (d_{mid}) e dos grãos em função da atmosfera na seguinte ordem: d_{mid} (oxigênio) < d_{mid} (argônio) < d_{mid} (argônio+vapor de água), porém não ocorreu densificação [16].

GOODMAN e GREEG estudaram o efeito da sinterização na microestrutura e verificaram que não ocorre densificação do SnO_2 puro a temperaturas de 1000°C a 1200°C em atmosfera ambiente [34].

JOSS trabalhando em uma faixa de temperatura de sinterização entre 600°C a 1400°C , obteve resultados semelhantes, ou seja, verificou que ocorre crescimento de poros com o aumento da temperatura, sendo que, somente a 1400°C teve início a densificação [35].

2.7.2 Sinterização do SnO_2 com dopante

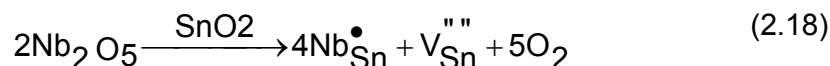
Dopantes com carga +2 têm sido utilizados para promoverem a densificação do SnO_2 . Estes cátions ao substituírem os átomos de estanho, criam defeitos na rede cristalina. Os óxidos de metais com formula geral MO normalmente são utilizados como agentes densificantes do SnO_2 ; o comportamento pode ser explicado pela formação de solução sólida segundo a equação 2.17. Pode-se observar que para cada íon metálico +2, em solução sólida, ocorre a formação de

uma vacância de oxigênio, o que possibilita a difusão pela rede do SnO_2 e a conseqüente densificação [27]. A notação utilizada para esta equação foi a de Kröger e Vink [36]:



A densificação do SnO_2 foi obtida através da adição de Sb^{+5} e Cu^{+2} por Pardo e Duvigneaud. Segundo os autores, estes dopantes provocaram diferentes cinéticas na sinterização do SnO_2 [37].

Íons metálicos com valência +5 têm sido usados como aditivos para a sinterização do sistema dióxido de estanho [38,39]. O Nb_2O_5 e V_2O_5 reduzem a pressão parcial do SnO_2 sem modificar a concentração de vacâncias de oxigênio [38,40]. Esses dopantes aumentam a condutividade elétrica do SnO_2 e o tipo de defeito mais provável pela adição do nióbio é dado por Antunes [41], mostrado na reação 2.18.



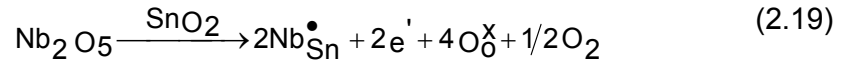
Neste tipo de defeito não há formação de vacâncias de oxigênio e o nióbio diminui a taxa de evaporação do dióxido de estanho.

PARIA et al utilizando como dopante MnO_2 , ZnO , CuO , LiCO_3 e Sb_2O_3 , realizaram estudos da cinética de sinterização do SnO_2 . Observaram que o MnO_2 densifica o SnO_2 , levando os corpos cerâmicos a 97% de densidade relativa. O autor atribui a ação do CuO à fase líquida ou ao mecanismo de difusão, dependendo da temperatura de sinterização. Tanto o ZnO , como LiCO_3 apresentam um ou mais mecanismos de difusão que foram identificados pela energia de ativação dos processos [42].

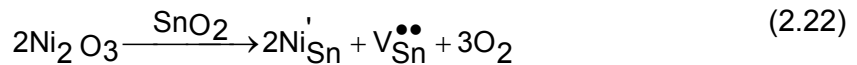
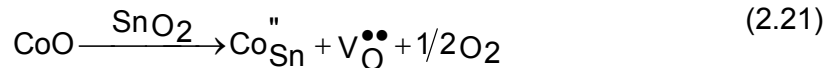
PENNISI utilizando as técnicas de porosimetria de mercúrio, dilatométrica, microscopia eletrônica de varredura e medida de resistividade em função da temperatura, observou o efeito do ZnO , CoO e MnO_2 na sinterização do SnO_2 . Os resultados obtidos mostram que ZnO e Co_2O_3 induzem a formação de vacância de oxigênio, ocorrendo o transporte de matéria ou por via difusão ou por evaporação condensação, favorecendo o processo de sinterização. A presença de MnO_2 no

SnO_2 durante o aquecimento reduz o Mn^{+4} a Mn^{+2} , que apresenta raio iônico muito similar ao Sn^{+4} , com formação de vacâncias de oxigênio favorecendo a sinterização. Este mesmo mecanismo estende-se também ao Fe_2O_3 e CoO , pela mesma razão (raios dos íons Fe^{+3} e Co^{+2} próximos do Sn^{+4}) [43].

LI et al estudaram o sistema $(100-x)\% \text{SnO}_2$ 0,05% Ni_2O_3 0,75% Nb_2O_5 X% MnCO_3 com $x = 0; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5$ e $1,0\%$ em mol. Os pós foram conformados a uma pressão de 160 MPa, sinterizados a 1450°C por 1 hora e resfriada a 5°C por minuto. Os autores, por análise de DRX, não detectaram a presença de segunda fase, sendo que, o sistema varistor com 0,1% em mol de MnCO_3 apresentou elevado campo elétrico de ruptura $E_r = 686,89 \text{ V/mm}$ e coeficiente de não linearidade $\alpha = 12,9$. O modelo de condução considerado, pelos mesmos autores, foi do tipo Schottky. O sistema com 0,1% em mol de MnCO_3 foi o que apresentou maior defeito na barreira com $\phi_b = 0,56 \text{ eV}$ e $\beta = 4,10 \text{ V}^{-1/2} \text{ cm}^{1/2}$. A densidade relativa aumentou de 74,2% a 97,8% quando a concentração variou de 0,0 a 1,0% em mol de MnCO_3 . Observaram também, que a adição em pequenas quantidades de Nb_2O_5 em cerâmicas de SnO_2 conduz a concentração de e' e V_{Sn}''' , assim, o aumento da condutividade eletrônica na rede do SnO_2 ocorre conforme a reação 2.19 e 2.20:



Para LI, a introdução de Ni_2O_3 ou CoO poderá conduzir a densificação e a melhora na propriedade elétrica, de acordo com as equações 2.21 e 2.22:

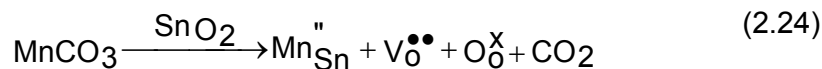


Podendo ocorrer à combinação de vacância de oxigênio com vacâncias de estanho de acordo com a reação 2.23:



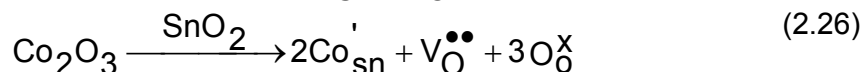
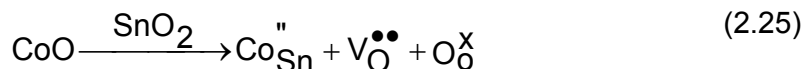
Segundo Li os raios do Co^{2+} ($r=0,074\text{nm}$) e do Ni^{3+} ($r=0,062\text{nm}$) são muito próximos ao do Sn^{+4} ($r=0,07\text{nm}$). Co^{2+} exibe melhor afinidade com íons de oxigênio (O^{2+}) do que Ni^{3+} . Assim, Co^{2+} entra na rede e na interface do grão mais facilmente e uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio pode ser formada, facilitando assim, a formação de solução sólida produzindo aumento da taxa de sinterização e da densificação. A concentração de defeitos é aumentada pela substituição de Sn^{+4} por Co^{3+} , facilitando a formação de defeito na barreira de potencial no contorno de grão. Assim, varistores dopados com Ni, Nb exibem baixa densificação e baixa não linearidade. Segundo o mesmo autor, A introdução de Mn^{+2} aumenta a taxa de sinterização, aumentando assim a densidade das amostras. A introdução de Mn^{+2} aumenta também a concentração de defeitos na barreira de potencial no contorno de grão. Desta forma, a altura e largura da barreira aumentaram, contribuindo assim para o alto coeficiente elétrico não linear.

Dopantes como Mn^{+2} são aceptores para o SnO_2 e são usualmente utilizados para a formação de vacâncias de oxigênio, a reação de defeitos é similar ao Co^{+2} , conforme reação 2.24 [44]:



2.8 SnO_2 CoO

PIANARO estudou a influência do óxido de cobalto no SnO_2 como agente densificante. A adição de 1,0 % (em mol) de CoO na matriz de SnO_2 foi obtida a partir do processo de mistura convencional de óxidos. Os sistemas foram sinterizados a 1300°C por 1 hora. Os resultados obtidos concluíram que a dopagem em 1,0% de CoO em mol provocou elevada densificação do SnO_2 , atingindo a densidade relativa de 98,5% da densidade teórica do SnO_2 . Segundo este autor, a elevada densificação obtida para o sistema SnO_2 CoO, ocorreu pela substituição de íons Sn^{+4} por íons Co^{+2} e/ou Co^{+3} na rede cristalina do SnO_2 , devido ao raio iônico do Co^{+2} ser muito próximo ao raio iônico do Sn^{+4} . O CoO forma solução sólida com o SnO_2 de acordo com reações 2.25 e 2.26, descritas segundo a notação de Kröger e Vink :



Desta forma, as formações de vacâncias de oxigênio produzidas, facilitam a difusão pela rede do SnO_2 , promovendo a sua densificação [2].

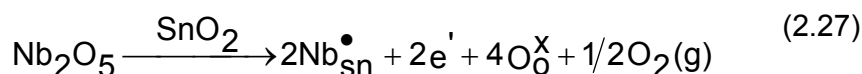
VARELA et al estudaram o efeito da adição CoO em 0,5% em mol na sinterização do SnO_2 . Verificaram que a adição deste dopante promove a densificação do dióxido de estanho em até 99% da sua densidade teórica, quando sinterizado a temperaturas de 1210°C e 1400°C. Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão, observou a formação de uma fase secundária atribuída a difusão de íons Co do “bulk” para o contorno de grão durante o processo de sinterização [45].

2.9 Sistema Varistor SnO_2 . CoO . Nb_2O_5

PIANARO desenvolveu estudos em varistores com propriedades não ôhmicas de cerâmicas a base de SnO_2 [2]. As composições utilizadas a partir de processamento cerâmico convencional foram: 99,0% SnO_2 1,0% CoO 99,0% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Nb_2O_5 (% em mol). A temperatura de sinterização utilizada foi de 1300°C por 1 hora.

Ao sistema SnO_2 . CoO foi adicionado 0,05% de Nb_2O_5 e estas cerâmicas apresentaram densidades relativas de 96,3% da densidade teórica do SnO_2 puro. Este sistema apresentou uma distribuição de tamanhos de grãos entre 5 e 10 μm . A análise do difratograma de raios X mostrou que este sistema é monofásico e, a elevada densificação obtida para estes sistemas ocorreu devido à introdução de defeitos na rede cristalina SnO_2 , por substituição de íons de Sn^{+4} por íons de Co^{+2} ou Co^{+3} . O modelo de defeito atômico proposto para explicar a origem da barreira de potencial foi baseado na formação de uma dupla barreira do tipo Schottky. Estes defeitos criaram camadas de depleção nos contornos de grão, favorecendo o tunelamento de elétrons para altos valores de campo elétrico aplicado e, a cerâmica passou a exibir comportamento elétrico não linear. Os valores de altura e largura da barreira obtidos para o sistema SnO_2 . CoO foram de $\phi_b = 1,14 \text{ eV}$ e $\beta = 4,70 \text{ V}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{1/2}$.

Com a adição em 0,05% Nb₂O₅, houve uma drástica diminuição na altura da barreira de potencial para menos da metade de seu valor inicial ($\phi_b = 0,49$ eV) e o valor da constante β foi de 7,10 V^{-1/2}.cm^{1/2}. Os valores dos coeficientes de não linearidade e de campo elétrico de ruptura foram, $\alpha=8$ e $E_r = 1870$ V/cm, respectivamente. A equação 2.27 mostra o defeito criado pela adição do Nb⁺⁵ na rede do SnO₂.



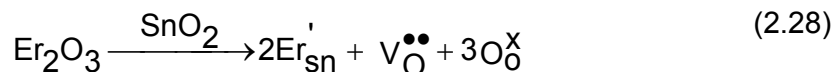
Desta forma, o nióbio não é o responsável pelo aumento da difusão do oxigênio, mas sim, pela redução da pressão de vapor do SnO₂.

ANTUNES et al adicionaram La₂O₃ em quantidades de 0,05% e 0,075% em mol, ao sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅. As amostras foram sinterizadas a 1300°C por 2 horas. A adição de La₂O₃ inibiu o crescimento do grão e, induziu a um aumento da porosidade para concentrações superiores a 0,05%, apresentando $\alpha = 16,8$ e $E_r = 3369$ V/cm. As amostras dopadas com 0,075% apresentaram $\alpha = 12,7$ e $E_r = 6536$ V/cm. Portanto, houve um aumento do coeficiente de não linearidade e da tensão de ruptura em relação ao sistema ternário usado como base (SnO₂.CoO.Nb₂O₅) [7].

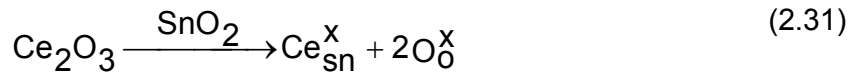
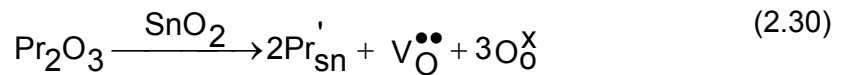
PARRA et al estudaram a microestrutura e as propriedades elétricas com a adição de Fe₂O₃ no sistema ternário (100-x)%SnO₂ 1,0%ZnO 0,025%Nb₂O₅. A concentração do dopante Fe₂O₃ foi fixada em duas concentrações, em 0,025 e 0,050 (% em mol). As amostras foram conformadas inicialmente com prensagem uniaxial a 80 MPa e logo após, foi usada uma prensagem isostática a 200MPa. As amostras foram então sinterizadas a 1300°C por 2 horas. A densidade para o sistema ternário básico foi igual a 96,6 (% em mol). Quando 0,05 (% em mol) de Fe₂O₃ foi adicionado ao sistema a densidade aumentou para 97,8 (% em mol). O aumento da densidade ocorreu, provavelmente, devido à criação de vacâncias de oxigênio na reação substitucional de Sn⁺⁴ por Fe⁺³, melhorando o mecanismo de difusão e o transporte de massa. Por meio das técnicas de EDS e TEM foi detectado precipitado Zn₂SnO₄ no contorno de grão para o sistema com 0,05% em mol de Fe₂O₃. Os autores observaram que com a adição de 0,05 (% em mol) de Fe₂O₃ ocorre um aumento do tamanho médio de grão de 3,7 a 3,9 μm . A tensão de ruptura determinada foi de 1300 a 2430 V/cm e, os coeficientes de não linearidade variaram de $\alpha=7$ a $\alpha=9$ sem

a adição e com 0,05 (% em mol) de Fe_2O_3 , respectivamente. Para o sistema com 0,025 (% em mol) de Fe_2O_3 a tensão de ruptura foi igual a 2290 V/cm e $\alpha=11$. Segundo o autor, a diminuição do coeficiente de não linearidade do sistema estudado se deve a formação dos precipitados de Zn_2SnO_4 , modificando assim, os estados eletrônicos na região do contorno de grão [46].

QI PENG et al estudaram a adição de Er_2O_3 ao sistema $(100-x)\%\text{SnO}_2$ 0,75% Co_2O_3 1,0% Nb_2O_5 x% Er_2O_3 com x variando 0,1; 0,5; 1,0; e 2,0 (% em mol) As amostras foram conformadas a 150 MPa. Os sistemas foram sinterizados a 1350°C, 1300°C e 1250°C por 1 hora. As densidades relativas foram superiores a 97,00% em relação à densidade teórica do SnO_2 para todas as concentrações do dopante e para as temperaturas estudadas. O tamanho de grão diminuiu significativamente com o aumento da concentração de Er_2O_3 e com a diminuição da temperatura de sinterização. Com a adição em 2,0% em mol do dopante Er_2O_3 , os tamanhos médios de grão diminuíram de 12,9 μm para 6,5 μm , 9,7 μm para 3,7 μm e 6,8 μm para 2,4 μm para as amostras sinterizadas a 1350°C, 1300°C e 1250°C, respectivamente. Para o sistema varistor básico a tensão aumentou significativamente de 305 V/mm para 1083 V/mm com o aumento na concentração do dopante Er_2O_3 de 0 a 2,0% em mol sinterizado a 1350°C e 1083 V/mm para 2270 V/mm com a diminuição da temperatura de sinterização de 1350°C para 1250°C. A variação do coeficiente de não linearidade para os sistemas estudados foi pequena com o aumento da concentração de Er_2O_3 , sendo que, o melhor coeficiente de não linearidade foi de $\alpha=20$ para a amostra dopada com 2,0 (% em mol) e, sinterizada a 1350°C. Segundo o autor, a diminuição do tamanho médio de grão ocorrido nas amostras, em função do aumento da concentração de Er_2O_3 , nas diferentes temperaturas de sinterização se deve a uma possível reação deste dopante com SnO_2 no contorno de grão formando nova estrutura cristalina e alterando assim, a estrutura tetragonal do SnO_2 e aumentando o valor da tensão de ruptura. O modelo de defeito proposto pelos autores no contorno de grão pela substituição do Sn por Er é mostrado na equação 2.28 [47].



OLIVEIRA et al estudaram individualmente a influência do La_2O_3 , Pr_2O_3 e CeO_2 no sistema varistor $(98,94-x)\%\text{SnO}_2$ 1,0%CoO 0,035% Nb_2O_5 0,025% Cr_2O_3 . 0,025x%, com x sendo os dopantes La_2O_3 , Pr_2O_3 e CeO_2 . As amostras foram compactadas a 210MPa e então sinterizadas a 1250°C por 1 hora a uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Pela análise de difração de raios X observaram que estes sistemas apresentam uma única fase. As densidades relativas calculadas para os sistemas contendo La_2O_3 , Pr_2O_3 e CeO_2 foram iguais a 74,5%, 82,7% e 89,6% da densidade teórica do SnO_2 e, os tamanhos médios de grãos foram 4,9, 3,9 e 3,6 μm , respectivamente. Por meio da técnica EDS, foi possível detectar a presença de precipitados nos contornos de grão, para os sistemas contendo La_2O_3 e Pr_2O_3 . O aumento na porosidade destes dois sistemas varistor foi atribuído aos precipitados nos contornos de grãos que alteram o processo de sinterização e impedem o transporte de massa. Os coeficientes de não linearidade obtidos para os sistemas varistores contendo La_2O_3 , Pr_2O_3 e CeO_2 foram $\alpha = 81$, $\alpha = 62$, $\alpha = 56$ e as tensões de ruptura $E_r = 11849$ V/cm, $E_r = 6866$ V/cm, $E_r = 5975$ V/cm, respectivamente. Segundo os autores, os altos valores de E_r são devido aos pequenos tamanhos de grão observado nas composições, uma vez que, a tensão por grão foi aproximadamente à mesma para todos os sistemas. Entretanto, observaram que o CeO_2 não exerce uma influência significativa nos parâmetros elétricos quando, comparado com o La_2O_3 e Pr_2O_3 . Além disto, este óxido não alterou a porosidade do sistema. Este resultado indica que este óxido, provavelmente, forma solução sólida com o SnO_2 , de acordo com as reações de estado-sólido apresentadas nas equações 2.29 a 2.32:

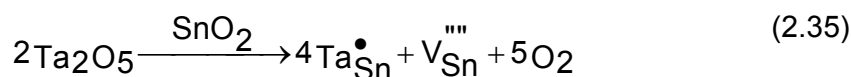
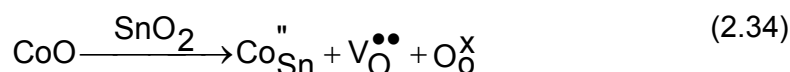
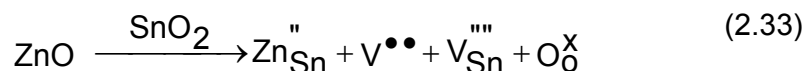


Os resultados obtidos para os sistemas dopados com La_2O_3 e Pr_2O_3 indicam que estes óxidos segregam no contorno de grão, provavelmente, induzem a formação de estados eletrônicos na interface $\text{SnO}_2 - \text{SnO}_2$, que podem ser

armadilhas carregadas e contribuir significativamente para o aumento nos valores do coeficiente de não linearidade [48].

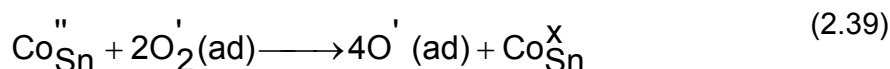
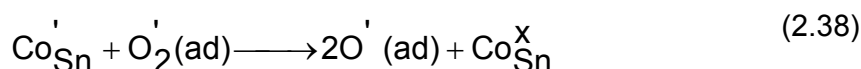
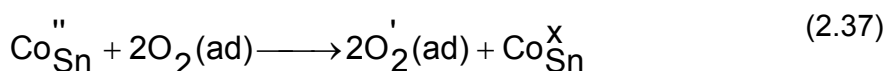
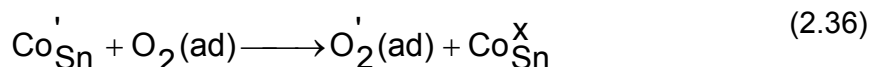
2.10 Evolução do Sistema Varistor SnO_2 . CoO . Ta_2O_5

FILHO et al estudaram a influência do Ta_2O_5 no sistema básico $(99,00 - x)\%\text{SnO}_2$ $0,5\%\text{CoO}$ $0,5\%\text{ZnO}$ $x\%\text{Ta}_2\text{O}_5$. Os pós foram preparados utilizando o método convencional mistura de óxidos com $x = 0,025$, $0,05$ e $0,075$ % em mol. Os pós foram prensados uniaxialmente, seguido por prensagem isostática até 210 MPa. Posteriormente, os pós foram sinterizados a 1400°C por 2 horas em atmosfera de oxigênio, e resfriados lentamente até a temperatura ambiente ($5^\circ\text{C}/\text{min}$). Neste trabalho os autores caracterizaram as amostras utilizando a técnica de DRX onde somente a fase rutilo foi detectada em todas as dopagens utilizadas, sugerindo a formação de solução sólida com o SnO_2 de acordo com as equações 2.33 a 2.35:



As adições crescentes de Ta_2O_5 ao SnO_2 , nas quantidades de 0,025; 0,05 e 0,075 (% em mol) alteraram tanto os coeficientes de não linearidade quanto as tensões de ruptura. Esses valores são os seguintes: 10,9, 11,5, 9,9; 2440; 1100 e 1900 V/cm, respectivamente. Segundo o autor, as cerâmicas do sistema SnO_2 . ZnO . CoO não exibem comportamento varistor, entretanto, com a adição de 0,05 (% em mol) ocorre um aumento de sua condutividade elétrica devido a formação de V_{Sn}''' . Por outro lado, em concentrações mais elevadas de Ta_2O_5 ocorre uma diminuição de sua condutividade elétrica pela redução do número de armadilhas (“trap states”) nos contornos de grãos, possivelmente, devido à segregação deste dopante na interface grão-grão. O modelo de barreira elétrica proposto para o contorno de grão é do tipo Schottky. Neste modelo é proposto que

os doadores (cargas positivas) são distribuídos em ambos os lados dos contornos de grãos e são compensadas por aceptores (cargas negativas) na interface do contorno de grão. O oxigênio pode ser o responsável pela formação da barreira tipo Schottky, desde que, sejam adsorvidos na interface e reajam com os defeitos negativos, de acordo com as reações 2.36 a 2.39:

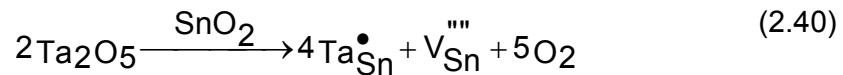


As reações acima explicam a presença de armadilhas (“trap states”) na formação da barreira de potencial e, na criação de espécies de oxigênio (O_2' e O'). A interface do contorno de grão é formada por transferência de elétrons do defeito Co_{Sn}' para os íons óxidos, produzindo uma barreira elétrica do tipo Schottky. Para as amostras com 0,05% em mol de Ta_2O_5 a altura da barreira de potencial é de 0,95 eV [49,50].

WANG et al estudaram os efeitos do La_2O_3 no sistema base varistor SnO_2 CoO Ta_2O_5 , sinterizado a 1350°C por 80 min. A composição básica estudada foi de (99,15-x)% SnO_2 0,75% Co_2O_3 0,10% Ta_2O_5 x% La_2O_3 , com x=0,0; 0,25; 0,50 e 1,00 (% em mol). As densidades relativas calculadas para os sistemas estudados são superiores a 97%. O tamanho médio de grão, determinado por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), teve uma diminuição significativa com a adição crescente de óxido de lantânio. Os valores determinados variam de 14,8 a 6,7 μm , indicando que este óxido inibiu o crescimento do grão. Em relação às medidas elétricas observou-se que ocorre uma pequena variação no coeficiente de não linearidade com a adição de até 0,05% em mol de La_2O_3 de 14,4 a 13,5, com tensão de ruptura de $E_r=2200$ V/cm a $E_r=3000$ V/cm. Com o aumento da concentração para 1,0% em mol de La_2O_3 os valores de coeficiente de não linearidade e tensão de ruptura

variam sensivelmente para os valores de $\alpha=23$ e $E_R=6350\text{V/cm}$. A adição de La_2O_3 , no sistema varistor $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ aumentou a resistividade no contorno de grão e o campo elétrico de ruptura. Segundo o autor, este fenômeno é similar à introdução de outros óxidos de terras-raras em varistores a base de SnO_2 [51].

ANTUNES desenvolveu varistor com propriedades não ôhmicas de cerâmicas a base de SnO_2 . A composição utilizada a partir de processamento cerâmico convencional foi de: 98,95% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 (% em mol). A temperatura de sinterização utilizada foi de 1300°C por 2 horas. Este sistema estudado apresenta densidade relativa igual a 97,8% da densidade teórica do SnO_2 e, distribuição média de tamanho de grão igual $6,87\text{ }\mu\text{m}$. O sistema, aparentemente, é monofásico. A elevada densificação pode ser atribuída à introdução de defeitos na rede cristalina SnO_2 por substituição de íons de Sn^{+4} por íons de Co^{+2} ou Co^{+3} . Estes defeitos criam camadas de depleção nos contornos de grão, favorecendo o tunelamento de elétrons para altos valores de campo elétrico aplicado e, desde modo, a cerâmica pode exibir um comportamento elétrico não linear. Os valores de altura, largura da barreira, coeficiente de não linearidade e campo elétrico de ruptura são: $\phi_b= 0,76\text{ eV}$, $\beta=4,75\text{ V}^{-1/2}.\text{cm}^{1/2}$, $\alpha=13$ e $E_r= 2940\text{ V/cm}$, respectivamente. A equação 2.40 representa o defeito substitucional criado pela adição do Ta^{+5} na rede do SnO_2 [7].



2.11 Barreira de Potencial

A barreira de potencial é o fator determinante nas propriedades elétricas dos varistores. Com o intuito de melhor compreender a formação da barreira de potencial, situada no contorno de grão, vários modelos são propostos.

O primeiro modelo foi proposto por Gupta et al para o sistema varistor a base de ZnO . Neste estudo foi proposto que a barreira de potencial formada na região do contorno de grão, de varistores a base de ZnO , é do tipo Schottky, possuindo uma camada intergranular que atua como isolante entre os grãos de ZnO . Neste modelo, há uma densidade de cargas negativas aprisionadas entre o contorno

de grão, formada por vacâncias de Zn, sendo contrabalançadas por duas camadas de depleção positivamente carregadas, como mostra Figura 2.9a. Dentre os defeitos positivamente carregados, o zinco intersticial (Zn_i) é colocado como sendo o responsável pela alta instabilidade do sistema, devido a sua alta mobilidade na matriz varistora [52].

O modelo proposto por Gupta foi modificado por Leite et al, que propõem uma nova origem para os defeitos negativos formados no contorno de grão. Neste modelo (Figura 2.9b), tal como no de Gupta, tem-se uma camada intergranular rica em defeitos atômicos, mas ao invés da formação de vacâncias de zinco na interface grão-grão, o acúmulo de cargas negativas é proporcionado pelo acúmulo de espécies de oxigênios adsorvidas [53].

BUENO et al baseados em estudos de espectroscopia de impedância sugeriram uma modificação no modelo de Leite (Figura 2.10a). Para a formação da barreira de potencial em sistemas varistores $SnO_2.CoO$. Bueno considera que os dois lados da barreira estarão em contato, desde que não haja fases precipitadas nos contornos de grãos. Da mesma forma, que no modelo de ZnO , novamente tem-se espécies de oxigênio adsorvidos na região do contorno de grão O_2^- , $O_2^{\prime-}$, $O^{\prime-}$ e $O^{\prime\prime-}$, gerando defeitos com cargas negativas sendo estas, contrabalançadas por defeitos positivos na camada de depleção [54].

PIANARO et al, propuseram um modelo de barreira de potencial (Figura 2.10b), o qual se tem a presença de uma grande concentração de cargas negativas na superfície do SnO_2 geradas por vacâncias de estanho ($V_{Sn}^{\prime\prime\prime}$), oxigênios adsorvidos e por reações substitucionais de íons de cobalto na rede do SnO_2 ($Co_{Sn}^{\prime\prime}$), produzindo consequentemente defeitos positivos na camada de depleção os quais são: estanho intersticial ($Sn^{\bullet\bullet\bullet}, Sn^{\bullet\bullet}$), vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}, V_O^{\bullet}$) e nióbio ocupando o lugar de estanho na rede ($Nb_{Sn}^{\bullet}$) [55].

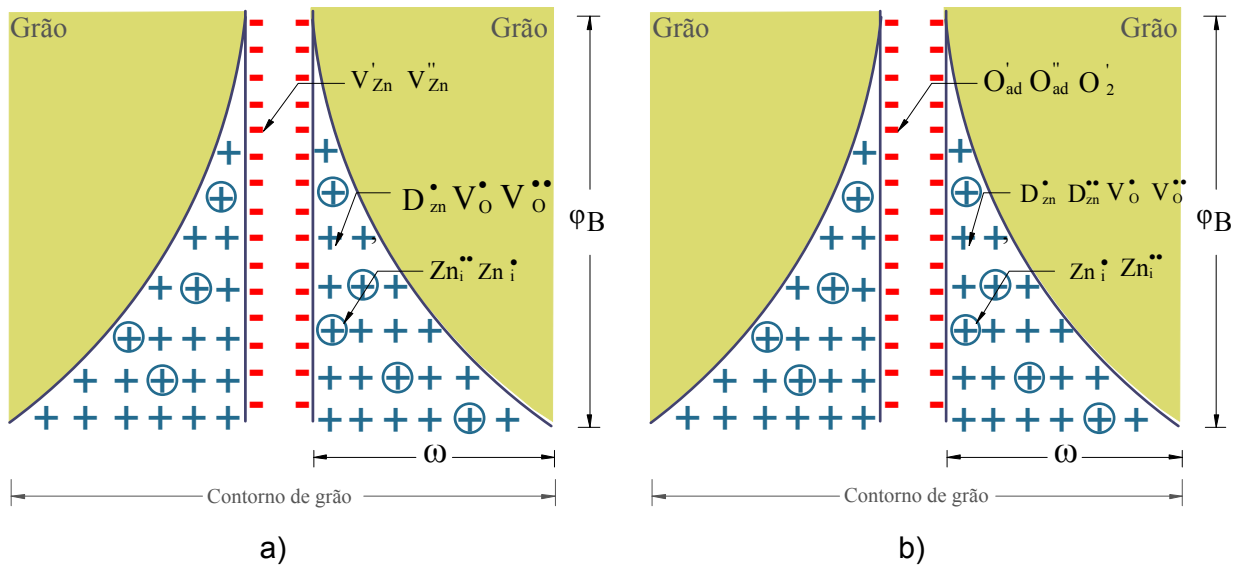


Figura 2.9: Modelo de barreira de potencial proposto por: a) Gupta; b) Leite.

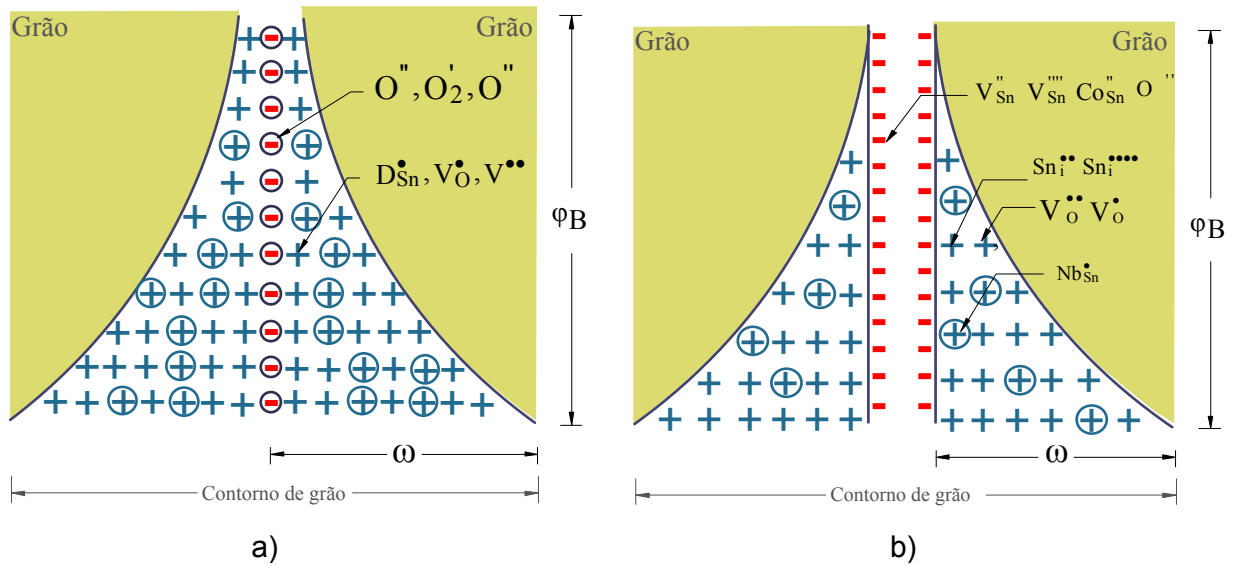


Figura 2.10: Modelo de barreira de potencial proposto por: a) Bueno; b) Pianaro.

Em um estudo posterior, Bueno et al utilizando a técnica de impedância e uma aproximação do modelo Mott-Schottky, demonstraram que as barreiras de potencial formadas no sistema $SnO_2.CoO$ são do tipo Schottky, ou seja, eletrostática, isto é, a mesma natureza apresentada nos varistores tradicionais de ZnO . A principal conclusão obtida neste estudo é que, apesar da natureza microestrutural dos varistores à base de ZnO e SnO_2 serem muito diferentes, a sua

natureza física pode ser explicada por meio de uma dupla barreira de potencial tipo Schottky [56].

2.12 Mecanismos de Condução Elétrica para Varistores

2.12.1 Modelos Schottky e Poole-Frenkel

O transporte de carga em materiais cerâmico semicondutores é função das características intrínsecas do material e, do tipo de interface formada no contorno de grão, ou seja, de como os mecanismos de condução de corrente elétrica atuam através do contorno de grão em cerâmicas varistoras. A formação de barreiras de potencial elétrico no contorno de grão pode ser evidenciada pelos desvios da linearidade das curvas características de campo elétrico em função da densidade de corrente. A condutividade elétrica para os varistores é fortemente influenciada pela temperatura e, pela presença do campo elétrico aplicado. Então, se a condutividade elétrica, na região linear da curva, é mais fortemente influenciada pela aplicação do campo elétrico, o modelo é do tipo Poole-Frenkel. Entretanto, se a condutividade é mais influenciada pela variação da temperatura, então é dita tipo Schottky [2].

2.12.2 Emissão do tipo Schottky

Neste modelo os elétrons são emitidos e passam através das barreiras de potencial, que são formadas nos contornos de grãos, principalmente devido à ação da temperatura, que distorcem o diagrama de bandas de energia próximo à interface. Esta distorção modifica a barreira de potencial, favorecendo a emissão termoeletrônica. A equação 2.41 descreve a dependência de corrente com o campo elétrico e a temperatura para a interface do tipo Schottky [57].

$$J_S = A^* T^2 \exp \left(\frac{-(\phi_B - \beta \sqrt{E})}{KT} \right) \quad (2.41)$$

Onde:

*

A é a constante de Richardson, ϕ_B , é a altura da barreira de potencial formada na região de interface, T , temperatura em Kelvin, E , é o campo elétrico, k , constante de Boltzmann, β , é uma constante que está relacionada com largura da barreira de potencial, dado pela equação 2.42.

$$\beta \propto \frac{1}{\sqrt{n}x\omega} \quad (2.42)$$

Onde:

n é o número de grãos por unidade de comprimento, ω , é a largura da camada de depleção, considerada com sendo a largura da barreira.

2.12.3 Emissão do tipo Poole-Frenkel

A emissão do tipo Poole-Frenkel supõe a formação de centros coulombianos (armadilhas com potencial Coulombiano) na região da interface grão camada intergranular. A relação que descreve este tipo de emissão é dada pela equação 2.43, onde as variações de campo elétrico externo são mais relevantes que para o caso de emissão tipo Schottky [58].

$$J_P = cE \exp\left(\frac{-(\phi_B - 2\beta\sqrt{E})}{KT}\right) \quad (2.43)$$

Onde:

c é uma constante do material, T , temperatura, E , é o campo elétrico, k , constante de Boltzmann, ϕ_B , é a altura da barreira de potencial formada na região de interface e β é dado pela equação 2.42.

De acordo com as equações 2.41 e 2.43, a altura da barreira de potencial, ϕ_B , é idêntica para os dois modelos sendo o parâmetro, β , no modelo Poole-Frenkel igual à metade do valor correspondente no modelo Schottky [2].

O Efeito Túnel, pode ocorrer tanto em barreiras do tipo Schottky como do Tipo Poole-Frenkel. A emissão termiônica, não pode explicar os coeficientes de não linearidade elevados observado em varistores. Na região de pós-ruptura, na

presença de altos campos elétricos, deve-se considerar a possibilidade da distorção dos níveis de energia e, assim, a possibilidade dos elétrons atravessarem a barreira de potencial por tunelamento [59]. O tunelamento da corrente (I) pode ser expresso pela equação 2.44:

$$I = K \exp(-\delta/E) \quad (2.44)$$

Onde:

K é uma constante, E , o campo elétrico, δ é dado pela equação 2.45.

$$\delta = \frac{4}{3} \left[\frac{\sqrt{2m}}{qh} \times \sqrt{(q\phi_B)^3} \right] \quad (2.45)$$

Onde:

m é a massa do elétron, h , a constante de Planck, q , a carga do elétron e, ϕ_B , a altura da barreira de potencial quando o campo elétrico é zero.

O comportamento elétrico dos sistemas $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}$ e $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$, descrito por Pianaro para baixos valores de campo elétrico aplicado (região linear da curva), são similares e são regidos por emissão eletrônica do tipo termiônica. Neste tipo de emissão, a densidade de corrente varia exponencialmente com a temperatura de acordo com a equação 2.46 [2].

$$J = J_0 e^{(-E_a/KT)} \quad (2.46)$$

Onde:

J_0 , uma constante, E_a , a energia de ativação para o salto eletrônico, k , a constante de Boltzmann, T , temperatura absoluta.

PIANARO com a finalidade de obter o mecanismo de condução elétrica em baixas densidades de corrente (região linear) para os sistemas $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}$ e $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ simularam as curvas $J \times E$ para os modelos Schottky e Poole-Frenkel. Os resultados das simulações apontaram para ambos os sistemas estudados que as emissões correspondiam para as do tipo Schottky. Para as altas densidades de corrente, particularmente para o sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$, segundo

o autor, o comportamento elétrico não pode ser explicado por emissão termiônica do tipo Schottky, já que a dependência da condutividade começa a diminuir com a temperatura e a condução passa a ser não linear. Sendo assim, a ação do campo elétrico distorce a amplitude da barreira de potencial, facilitando o transporte eletrônico. Portanto, o tunelamento de elétrons pelas barreiras de potencial formadas nos contornos de grão deve ser a responsável pela condução elétrica em altos campos elétricos [2].

ANTUNES com a finalidade de obter o mecanismo de condução elétrica em baixas densidades de corrente (região linear), para os sistemas $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ simulou as curvas $J \times E$ para os modelos Schottky e Poole-Frenkel. Os resultados das simulações apontam para ambos os sistemas estudados que as emissões características são do tipo Schottky, onde a condutividade é dependente da temperatura. Na região de pós-ruptura, em campos elétricos mais elevados, a condução ocorre devido à distorção da barreira de potencial próximo a interface, provocando a diminuição da altura da barreira facilitando o transporte eletrônico. Portanto, o efeito do tipo túnel deve ser o responsável pela condução elétrica para os altos campos elétricos obtidos [7].

2.13 Método de Rietveld

2.13.1 Introdução

Algumas técnicas são utilizadas para caracterização de materiais policristalinos como: DRX, DTA, DTG, MET, MEV, RMN, UV, sendo que cada uma é mais indicada para um determinado fim e muitas podem ser usadas para complementar ou colaborar com as conclusões obtidas. Os métodos de caracterização fazendo uso da difração de raios X ou nêutrons envolvem: indexação de fases cristalinas, refinamentos de cela unitária, determinação do tamanho de cristalito e microdeformação da rede, análise quantitativa de fases, determinação de estruturas cristalinas, refinamentos de estruturas cristalinas, determinação de orientação preferencial, análise da ocupação do sítio de dopantes adicionados, análise de posições atômicas etc. O método de Rietveld surgiu como uma alternativa ao refinamento de estruturas cristalinas com dados de difração por policristais em 1967 [60,61].

Em especial, o método de pó é o mais largamente empregado na caracterização de materiais policristalinos de interesse tecnológico, uma vez que, permite a obtenção de um padrão de difração sobre o qual é possível um grande número de análises tais como as relacionadas acima. Um problema comum encontrado durante a síntese dos materiais é a localização do sítio cristalográfico ocupado por dopantes incluídos durante o processamento do material.

O método é aplicado no refinamento das estruturas cristalinas a partir de difração de raios X. Em alguns casos, os materiais atingem características adequadas para aplicação tecnológica com a inclusão de uma pequena quantidade de dopantes, a qual não pode ser suficiente para serem identificadas por difração de raios X. Nestes casos, as possíveis variações estruturais nos materiais devem ser acompanhadas de forma sistemática para toda a faixa de inclusão dos dopantes. No caso onde as posições atômicas são requeridas com grande precisão, o efeito da anisotropia microestrutural, deve ser considerado durante o refinamento, porque o alargamento dos picos poderá depender da ordem das reflexões. Considerando que o método do pó oferece a possibilidade destas análises, utiliza-se um método de refinamento de estruturas por ajuste de todo o padrão de difração. O objetivo é obter informações que levem à compreensão da estrutura e microestrutura de um material policristalino.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Composição Química

Neste trabalho verificou-se a influência do dopante Pr_6O_{11} (Óxido de Praseodímio) no sistema ternário $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$. As concentrações utilizadas do dopante de Pr_6O_{11} variaram em 0,05, 0,1, 0,3 e 0,5 (% em mol), mantendo-se constante a concentração em 1,0% em mol para o CoO (Óxido de Cobalto) e 0,05% em mol para o óxido de Ta_2O_5 (Óxido de Tântalo). Os óxidos utilizados neste trabalho foram SnO_2 (Cesbra), Co_3O_4 (Vetec), Ta_2O_5 (Aldrich), Pr_6O_{11} (Aldrich). As dopagens estequiométricas calculadas em porcentagem em mol dos sistemas e, as quantidades obtidas estão mostradas na Tabela 3-1.

Tabela 3–1: Dopagens estequiométricas calculadas em porcentagem molar dos sistemas.

Sistema	SnO_2 (% em mol)	Co_3O_4 (% em mol)	Ta_2O_5 (% em mol)	Pr_6O_{11} (% em mol)
$\text{SnO}_2 \text{ Co}_3\text{O}_4 \text{ Ta}_2\text{O}_5$	99,62	0,3333	0,05	—
$\text{SnO}_2 \text{ Co}_3\text{O}_4 \text{ Ta}_2\text{O}_5 \text{ Pr}_6\text{O}_{11}$	99,57	0,3333	0,05	0,05
$\text{SnO}_2 \text{ Co}_3\text{O}_4 \text{ Ta}_2\text{O}_5 \text{ Pr}_6\text{O}_{11}$	99,52	0,3333	0,05	0,1
$\text{SnO}_2 \text{ Co}_3\text{O}_4 \text{ Ta}_2\text{O}_5 \text{ Pr}_6\text{O}_{11}$	99,32	0,3333	0,05	0,3
$\text{SnO}_2 \text{ Co}_3\text{O}_4 \text{ Ta}_2\text{O}_5 \text{ Pr}_6\text{O}_{11}$	99,12	0,3333	0,05	0,5

As nomenclaturas utilizadas para os sistemas varistores estudados neste trabalho estão representadas abaixo:

Sistemas varistores estudados (% em mol):

99,62% SnO_2 0,3333% Co_3O_4 0,05% Ta_2O_5
 99,57% SnO_2 0,3333% Co_3O_4 0,05% Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11}
 99,52% SnO_2 0,3333% Co_3O_4 0,05% Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11}
 99,32% SnO_2 0,3333% Co_3O_4 0,05% Ta_2O_5 0,3% Pr_6O_{11}
 99,12% SnO_2 0,3333% Co_3O_4 0,05% Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11}

Nomenclatura utilizada:

$\text{SnO}_2 \text{ CoO } 0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$
 $\text{SnO}_2 \text{ CoO Ta}_2\text{O}_5 \text{ } 0,05\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$
 $\text{SnO}_2 \text{ CoO Ta}_2\text{O}_5 \text{ } 0,1\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$
 $\text{SnO}_2 \text{ CoO Ta}_2\text{O}_5 \text{ } 0,3\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$
 $\text{SnO}_2 \text{ CoO Ta}_2\text{O}_5 \text{ } 0,5\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$

3.2 Método de Mistura de Óxidos e Processamento

O processamento convencional de mistura de óxidos tem sido, até o presente momento, muito utilizado em nível industrial na fabricação destas cerâmicas, devido principalmente ao seu baixo custo. Este procedimento consiste, basicamente, de uma mistura inicial e moagem em via úmida, seguida de secagem, desaglomeração do pó, conformação em pastilhas e sinterização.

3.2.1 Preparação das composições

Os pós cerâmicos utilizados neste trabalho foram preparados inicialmente com 20 gramas para cada sistema estudado, sendo os cálculos estequiométricos em porcentagem em mol. Os óxidos da composição foram pesados em balança analítica (OHAUS EXPLORER), a fim de se obter uma estequiometria rigorosamente controlada.

3.2.2 Mistura e moagem

Após a pesagem os pós foram transferidos para um jarro de polietileno de alta densidade (NALGENE), com capacidade para 250 ml, contendo em seu interior cilindros de zircônia (ZrO_2) de elevado grau de pureza. A quantidade de cilindros de ZrO_2 contidos no jarro corresponde a 1/3 do volume do mesmo. Junto aos cilindros de zircônia e os pós das composições foi adicionado álcool isopropílico P. A. na proporção de 1:1 massa/álcool. A moagem ocorreu em um moinho com velocidade ajustável, buscando-se a velocidade crítica de rotação para o jarro de 250 ml. Esta velocidade foi obtida conforme a equação 3.1 [62].

$$N_c = \frac{42,3}{(D-d)^{1/2}} \quad (3.1)$$

Onde:

D, é o diâmetro do jarro de 250 ml e d, é o diâmetro dos cilindros de zircônia, ambos dados em metros. A unidade de N_c é expressa em revoluções/ minuto.

A velocidade crítica estabelece o limite de velocidade, acima do qual, a massa de cilindros + composição + álcool, adquire movimento centrífugo e a moagem deixa de ser eficiente. Assim, conhecendo a velocidade crítica para o moinho com jarros de 250 ml, foi possível estabelecer uma velocidade de trabalho compreendida entre 50 e 90 % da velocidade crítica.

3.2.3 Secagem

Após a moagem as suspensões resultantes foram secas por 12 horas em estufa a 100°C (ODONTOBRAS MODELO 1.1).

3.2.4 Desaglomeração e conformação das amostras

Os pós, finalmente secos, foram desaglomerados em peneiras malha 100 ABNT (abertura 149 μ) (GRANUTEST). Após a desaglomeração os pós foram prensados uniaxialmente em uma prensa hidráulica a temperatura ambiente. Para a conformação das amostras em forma de discos foi utilizado um molde metálico (diâmetro = 10 mm e espessura $\cong$ 1,6 mm), com pressão de 50 MPa. Neste estudo foram conformadas 5 amostras para cada composição.

Após a prensagem, as amostras obtidas tiveram suas massas (em gramas) e dimensões geométricas medidas com o micrômetro (diâmetro e espessura em mm), possibilitando assim, o cálculo da densidade geométrica a verde das amostras utilizando-se a equação 3.2 e 3.3.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.2)$$

Onde:

m = massa (gramas)

V = volume geométrico da amostra (g/mm^3)

$$V = \pi \times r^2 \times l \quad (3.3)$$

Onde:

r = raio da amostra em mm

l = espessura da amostra em mm

3.2.5 Processo de sinterização

A sinterização é uma etapa importante na produção de cerâmicas varistoras. Alterações significantes ao produto cerâmico são observadas, tais como: redução da área específica total, redução no volume total, aumento da densidade e aumento na resistência mecânica. Embora algumas operações de sinterização não produzam mudanças de fases, é possível que isto também ocorra. No caso de composições varistoras, a máxima densidade possível deve ser atingida, pois, a presença de porosidade excessiva é prejudicial às propriedades elétricas do material [63].

Para as composições em estudo foi empregado o tratamento térmico constante da Figura 3.1. As amostras para os sistemas estudados foram sinterizadas em forno tubular, sendo que, a temperatura de sinterização adotada foi de 1350°C e o tempo de patamar foram de 2 horas em atmosfera ambiente. A taxa de aquecimento partindo-se da temperatura ambiente até a temperatura de patamar foi de 10°C por minuto e, a temperatura de resfriamento foi de 5°C por minuto, até a temperatura de 700°C .

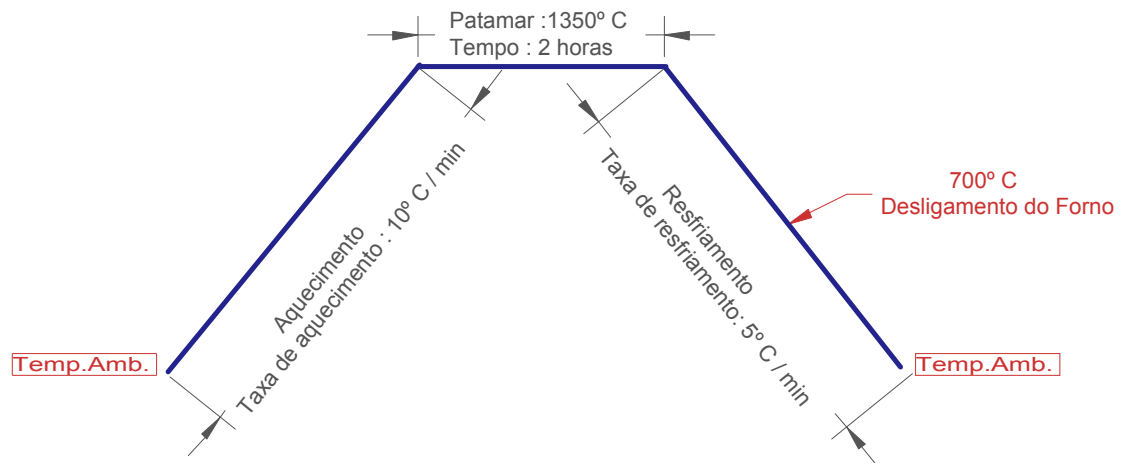


Figura 3.1: Ilustração do processo de sinterização utilizado para os sistemas estudados na temperatura de $1350^{\circ}\text{C}/2$ horas em forno tubular.

Após a sinterização, as amostras tiveram suas massas (em gramas) e suas dimensões geométricas medidas (diâmetro e espessura em mm). Os volumes foram calculados, pela equação 3.3, possibilitando assim, os cálculos da densidade geométrica a seco, pela equação 3.2. Os valores obtidos para as densidades foram expressos como porcentagem da densidade teórica do SnO_2 ($d=6,95 \text{ g/cm}^3$) [16].

3.3 Caracterização Elétrica

3.3.1 Deposição dos eletrodos

As amostras obtidas para a caracterização elétrica foram submetidas a desgaste superficial, para que as mesmas atingissem a espessura de 1 mm. Para isso, foram utilizadas lixas de carvão de silício cujas granulometrias variaram de 240, 320, 400 μm . Com o objetivo de delimitar a área para a colocação dos eletrodos, foram utilizadas máscaras de papel adesivo na superfície das amostras. Os eletrodos utilizados foram à base de tinta de prata, o qual foi depositado na superfície da amostra com o auxílio de um pincel, delimitado anteriormente na área pela máscara de papel adesivo. Para a eliminação do solvente em excesso, as amostras foram colocadas em estufas a 100°C por 30 minutos. Para a fixação dos eletrodos nas amostras, as mesmas foram colocadas em um forno programável tipo mufla (EDGCON 3P) a 700°C por 25 minutos.

3.3.2 Medida elétrica em corrente contínua (CC) a temperatura ambiente

As medidas de corrente elétrica em corrente contínua foram realizadas a temperatura ambiente ($T=25^\circ\text{C}$), sendo utilizado uma fonte de tensão estabilizada (TECTRON – MODELO TCH 3000-2), com a tensão variando de 10 V a 500 V a uma taxa de variação da tensão de 5 V. A leitura da corrente foi obtida pelo método do segundo ponto, e foi realizada através de 2 multímetros digitais (FLUKE 8050 A), com o auxílio de um porta-amostra metálico. Os dados obtidos de $V \times I$, foram tratados via software, obtendo-se assim, a curva $E \times J$ (campo elétrico; E , (V/cm) x densidade de corrente, J , (A/cm^2)).

O valor do coeficiente de não linearidade (α) foi obtido por regressão linear dos pontos em escala logarítmica a partir de 1 mA/cm^2 e o valor do campo elétrico de ruptura foi obtido nesta densidade de corrente.

3.3.3 Medida elétrica em CC em função da temperatura

As medidas de corrente elétrica e tensão elétrica em CC, foram realizadas em função da variação da temperatura, sendo utilizado uma fonte de tensão estabilizada (TECTRON – MODELO TCH 3000-2), com tensão inicial de 10 V e uma taxa de variação da tensão de 5 V, até a corrente atingir 10 mA. A leitura da corrente foi obtida pelo método do segundo ponto, e foi realizada através de 2 multímetros digitais (FLUKE 8050 A). Para a realização das medidas elétricas foi utilizado um porta-amostra o qual foi acoplado a um forno elétrico tipo mufla (EDGCON 3P). O termopar utilizado foi do tipo K (Ni-Cr / Ni-Al). As temperaturas adotadas variaram de 33 °C a 175°C, com intervalos de temperatura de 25°C.

Para cada patamar de temperatura, houve um incremento de 10 V na tensão, até ser atingida a corrente 10 mA. A partir das medidas de $I \times V$ em diferentes temperaturas, foram determinadas as curvas de $\log_{10} J$ em função de $E^{1/2}$ para todos os sistemas estudados. Pela extrapolação das retas paralelas para valores de $E=0$, foram extraídos os valores de densidade de corrente nestas temperaturas. Assim, a partir das curvas de $\log_{10} J$ em função de $1/T$ foram obtidos os valores da energia de ativação para o transporte eletrônico. Valores da constante β foram calculados a partir da inclinação das curvas $\log_{10} J = f(\sqrt{E})$.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises microestruturais foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu – modelo SSX 550), com o objetivo de caracterizar a microestrutura em termos de tamanho e uniformidade dos grãos, existência ou não de fases secundárias e porosidade das amostras.

3.4.1 Preparação das superfícies das amostras

Após o processo de sinterização as amostras obtidas para caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura, foram embutidas em resina acrílica e submetidas a desgaste superficial. Foram utilizadas lixas de carbetto de silício cujas granulometrias variaram de 600, 1000 e 1200 μm . Após o desgaste superficial, as amostras foram polidas em politriz automática (AROTEC APL-4)

utilizando-se pano para polimento e suspensão de alumina com granulometria 0,3 μm e 0,1 μm (AROTEC – SUSPENSÃO nº 3 e nº 4). O objetivo desta etapa no processo de polimento foi o de eliminar riscos deixados na superfície das amostras provocados pelos desgastes superficiais das lixas, deixando-as, altamente polidas. A eliminação dos riscos na superfície foi analisada durante o processo de polimento com o auxílio de um microscópio óptico (LEICA MZ6). As amostras foram limpas em ultra-som (THORTON) por 40 minutos em álcool isopropílico P. A., com o objetivo de remover a alumina da superfície, e então, logo após foram colocadas em estufa (ODONTOBRAS) a 100°C durante 1 hora.

3.4.2 Tratamento térmico das amostras

Considerando que os contornos de grãos em materiais policristalinos são defeitos de elevada energia, o ataque químico ou térmico ocorre preferencialmente nesta região, revelando a microestrutura característica do material. O SnO_2 é um óxido de elevada resistência ao ataque químico, ou seja, ele não é facilmente atacado por ácidos ou bases fortes. Desta forma, o procedimento mais indicado para revelação de sua microestrutura é o ataque térmico [64]. As amostras foram colocadas em um porta-amostra de alumina e tratadas termicamente 50°C abaixo da temperatura de sinterização durante 30 minutos. Este procedimento foi realizado em um forno elétrico tubular com resistências de SiC previamente aquecido até a temperatura de 1300°C.

3.4.3 Metalização das amostras

Após o tratamento térmico, as amostras foram fixadas em suportes de alumínio apropriados através de fita adesiva e receberam uma fina camada de ouro por 3 minutos através de uma evaporadora, “sputtering”, com o objetivo, de tornar a superfície condutora. De posse das micrografias geradas das diversas amostras, foi possível calcular o tamanho médio de grão pelo método dos interceptos proposto por Mendelson [60] através da equação 3.4.

$$D = 1,558 \times \bar{L} \quad (3.4)$$

Onde:

D= Tamanho médio de grão em μm

$\bar{L}$ = Medida dos interceptos com os contornos de grão para uma série randômica de linhas tracejadas sobre a micrografia.

3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Esta técnica baseia-se na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios X características são específicas do número atômico da amostra e os seus comprimentos de onda (ou sua energia) podem identificar o elemento que está emitindo a radiação. A energia de uma linha particular aumenta lentamente com o número atômico do átomo emissor devido ao aumento de energia de ligação das camadas mais internas. O equipamento utilizado foi Shimadzu – modelo SSX 550 do CIPP/Limac.

3.6 Análise por Difractometria de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é comumente empregada na identificação de fases e orientações cristalinas, além de, possibilitar o uso de técnicas de cristalografias que permitam estudar fenômenos de micro absorção superficial, determinação de tamanho de cristalito, do volume e dos parâmetros da célula [63].

Neste trabalho a técnica foi empregada na identificação de fases cristalinas, e na aplicação de técnicas de cristalografia para as análises de micro absorção, de parâmetros de rede, volume da célula unitária e de orientações preferenciais e tamanho de cristalito. Este tratamento foi aplicado nas amostras de todos os sistemas. O equipamento utilizado para a caracterização foi o difratômetro de raios X (Shimadzu modelo EDX 700) com tubo de cobre de comprimento de onda, λ , ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). A coleta de dados foi do tipo “step scan” com passo de 0,2 graus e intervalo de 3 segundos, de 20 a 120 graus.

3.7 O Método de Rietveld

É um método de refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de difração de raios X. A estrutura cristalina foi refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime da estrutura cristalina real do difratograma observado.

Para cada um dos n pontos do difratograma foram calculados uma intensidade Y_i a qual é comparada com a intensidade observada Y_{io} . Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O que o método de Rietveld irá fazer é variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\epsilon_i = Y_{io} - Y_{ic}$) atinja um valor mínimo. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação 3.5, chamada função de minimização.

$$M = \sum_{i=1}^N w_i (y_{io} - y_{ic})^2 = \sum_j W_j (\epsilon_i)^2 \quad (3.5)$$

Onde:

N , é o número de pontos do difratograma; $W_i = 1/Y_{io}$, é o peso atribuído a cada observação; Y_{io} e Y_{ic} são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no i^o ponto do difratograma de raios X obtido pelo processo de varredura “passo-a-passo”.

A intensidade calculada (Y_{ic}) para cada ponto considerando-se a superposição de picos é dada pela equação 3.6. Também é comum a presença de mais uma fase e pode acontecer que a intensidade de um ponto tenha a contribuição de picos superpostos pertencentes a todas elas. Neste caso, mais uma somatória deve ser incluída a equação para levar em conta a superposição provocada por todas as fases cristalinas presentes na amostra. Esta somatória é representada na equação 3.7 [66].

$$Y_{ic} = \varphi_{rsi} \times S \times \sum_h J_h \times L_{ph} |F_h|^2 \times G_{hi} \times a_{hi} \times P_h + Y_{ib} \quad (3.6)$$

$$Y_{ic} = \varphi_{rsi} \times \sum_{\varphi} S_{\varphi} \times \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} \times L_{ph\varphi} |F_{h\varphi}|^2 \times G_{h\varphi} \times a_{h\varphi} \times P_{h\varphi} + Y_{ib} \quad (3.7)$$

Onde:

ϕ_{rsi} = correção da rugosidade superficial no ponto i,

S = fator de escala,

J_h = multiplicidade da reflexão h,

L_{ph} = fator de Lorentz e de polarização,

F_h = fator de estrutura,

G_{hi} e a_{hi} são respectivamente os valores da função perfil e da função assimetria no i^o ponto,

P_h = função para corrigir a orientação preferencial

Y_{ib} = intensidade da radiação de fundo no i^o ponto.

3.7.1 Função de perfil

O método de Rietveld se baseia em uma função para ajustar a forma do pico de difração. A intensidade do pico é distribuída sob essa função de perfil, sendo que essa função deve ser normalizada, ou seja, a integral deve ser igual a 1 para que, a intensidade integrada não seja alterada por fatores não intrínsecos as características do material. Tem-se que o alargamento causado pelo instrumento tem a forma de uma função de Voigh (Convolução de Gauss com Lorentz) que causam uma assimetria acentuada do pico a baixos ângulos. Tem-se também que as características físicas do material (tamanho de cristalito, microdeformação e falhas de empilhamento) também produzem um pico com a forma de Voigh. Como a convolução de duas funções de Gauss é uma função de Gauss e a convolução de duas funções de Lorentz é outra função de Lorentz, então se tem que a convolução de duas funções de Voigt é outra função de Voigt.

Essa função serve adequadamente para ajustar um pico de Bragg, se não existir uma larga distribuição de tamanho de cristalito ou microdeformação. Porém, não é o que normalmente ocorrem, os cristalitos são normalmente distribuídos em uma faixa de tamanhos, de forma que o perfil de um pico não pode ser descrito por uma única função de Voigt, mas por uma soma (e não convolução) de mais de uma função de Voigt. Com isso, ajustar o perfil com mais de uma função se torna praticamente impossível devido as grandes correlações entre os parâmetros.

É comum em refinamentos de Rietveld ocorrerem assimetrias na forma dos picos, o que pode estar correlacionado com rugosidade superficial, problemas de

estrutura, orientações preferenciais. Assim, utilizando-se uma função pseudo-voigt apresentada na equação 3.8 e integrada ao programa DBWS-9411, foi possível a análise da difração de todo o padrão do perfil de relaxação. A equação 3.8, pode então fornecer qualitativamente e quantitativamente quando possível o tamanho do cristalito (10Å a 2000Å), ou seja, permite identificar a presença de uma larga distribuição (distribuição bi modal) de tamanho de cristalito, bem como a microdeformações [67, 68].

$$f(x) = \frac{(1+A)[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]}{\eta_L + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_L) + A[\eta_H + \sqrt{\pi \ln 2}(1-\eta_H)]} \times \left\{ \eta_L \frac{2}{\pi H} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{x}{H} \right)^2 \right]^{-1} + (1-\eta_L) \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{2}{H} \right) \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{x}{H} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.8)$$

Onde:

A, é um parâmetro de assimetria; η , é a fração da componente Lorentziana, L, função de Lorentz, e H (ou fwhm) é a largura a meia altura, expressa em termos de θ_K , dado pela equação 3.9. Pode-se então obter da equação 5.6.5 as componentes do alargamento da parte de Lorentz relacionados tanto com a microdeformação quanto o tamanho de cristalito.

$$H_K(\theta_K) = \left[\left(U + U_e \cos^2 \varphi_K \right) \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W_K + P_e (\cos \varphi_K \sec \theta_K)^2 \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

Os valores obtidos da equação 3.9 podem ser usados para calcular tanto o tamanho de cristalito quanto a microdeformação r.m.s, para ambas as características físicas da amostra. Mas também, o tamanho de cristalito (P) e a microdeformação média ($\langle \varepsilon \rangle$) podem ser calculados pela equação 3.10 de Scherrer [69,70] e pela equação 3.11 de Wilson e Stokes [71,72] respectivamente.

$$H(2\theta) = \frac{k\lambda}{P \cos \theta} \quad (3.10)$$

Onde:

H = largura a meia altura;
 λ = comprimento de onda;
 θ = ângulo de Bragg ($2\theta/2$),
 $k = 1$ (depende da forma do cristalito).
 P = tamanho médio de cristalito.

$$H = 2 \times \langle \varepsilon \rangle \times \tan \theta \quad (3.11)$$

Onde:

$\langle \varepsilon \rangle$ = microdeformação média;
 θ = ângulo de Bragg ($2\theta/2$)

3.7.2 Análise quantitativa de fases

O Método de Rietveld pode realizar a análise de muitas fases simultaneamente, o que permite a análise quantitativa sem a necessidade de padrão interno ou curva de calibração. O princípio desta análise quantitativa consiste no fato de que cada material cristalino produz um padrão de difração característico e em uma mistura de fases, as intensidades relativas dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra. Como as intensidades relativas estão relacionadas ao fator escala de cada fase presente, pode-se calcular a quantidade em massa de cada fase por meio do fator escala [73]. A proporção em massa da fase " ϕ " é dada pela equação 3.12:

$$W_{\phi} = 100 \frac{S_{\phi} (ZMV)_{\phi}}{\sum_i^N S_i (ZMV)_i} \quad (3.12)$$

Onde:

S = fator de escala,
 Z = número de fórmulas por célula unitária,
 M = massa da fórmula unitária
 V = volume da cela. A somatória se dá sobre todas as fases presentes.

3.7.3 Convergência

Um refinamento chega ao final quando os parâmetros não variam mais e a função de minimização atingiu o valor mínimo. Entretanto, a convergência deve ser acompanhada através de alguns índices que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento e que fornecem subsídios para tomar as decisões sobre dar prosseguimento, parar ou finalizar o refinamento. Portanto, esses índices indicam a qualidade do refinamento, ou seja, o perfil do difratograma.

3.7.3.1 R ponderado (R_{wp})

É considerado o melhor resultado aquele que fornecer um gráfico de Rietveld mais próximo possível do observado no difratograma, ou seja, o que fornecer o mais baixo índice R_{wp} (R ponderado), definidos pela equação 3.13:

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (3.13)$$

Onde:

W_i = peso atribuído ao i^o ponto durante o refinamento ($w_i = 1/y_{io}$).

Outros índices são calculados para auxiliar no julgamento da qualidade do refinamento, são eles:

3.7.3.2 Valor estatisticamente esperado para o R_{wp} (R_e)

$$R_e = 100 \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_{io})^2} \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

Onde:

N = N° de pontos efetivamente utilizado no refinamento

P = N° de parâmetros refinados

W = Peso para cada observação

Y = Intensidades observadas

3.7.3.3 Goodness of fit (S)

Compara o valor de R ponderado (R_{wp}) obtido no refinamento com o valor estatisticamente esperado (R_e), e é dado pela equação 3.15.

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (3.15)$$

O valor ideal para este índice no final do refinamento é 1,0; pois R_e é o valor estatisticamente esperado para R_{WP} .

3.7.3.4 Índice R padrão (R-P)

$$R-P = 100 \left[\frac{\sum y_{io} - y_{ic}}{\sum |y_{io}|} \right] \quad (3.16)$$

Os índices indicam se os refinamentos da estrutura são de boa qualidade quanto menor eles forem [74].

3.7.3.5 Índice de Bragg (R_B)

O índice de Bragg avalia a qualidade do modelo estrutural refinado. Este índice é descrito como função das intensidades integradas dos picos, e como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), este é o índice a ser considerado ao avaliar a qualidade do modelo da estrutura cristalina, e é dado pela equação 3.17 [74].

$$RB = 100 \left[\frac{(\sum |I_O - I_C|)}{(\sum I_O)} \right] \quad (3.17)$$

A aplicação dos refinamentos necessita de modelos estruturais adequados a cada composição. Os modelos adotados neste estudo para o SnO_2 não dopado e para a fase espinélio $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ estão representados nas Tabelas 3-2 e 3-3 respectivamente.

Tabela 3–2: Modelo de estrutura cristalina do SnO_2 cassiterita adotado para os refinamentos de Rietveld de acordo com a ficha ICSD # 84576.

SnO_2 cassiterita – G. E. $P 4_2/m n m$ - tetragonal						
$a = 4,737(0) \text{ \AA}; c = 3.186(0) \text{ \AA}; \alpha = 90^\circ$						
átomos	Wyckoff	x	y	z	sof	B ($\text{\AA}^2$)
Sn	2a	0,0	0,0	0,0	1,0	0,5
O	4f	0.30562 (9)	0.30562 (9)	0,0	1,0	0,5

Tabela 3–3. Modelo de estrutura cristalina do $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ espinélio adotado para os refinamentos de Rietveld de acordo com a ficha ICSD # 82957.

$\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ espinélio – G. E. $F d \bar{3} m Z$ - cúbico						
$a = 10.600(0) \text{ \AA}; \alpha = 90^\circ$						
átomos	Wyckoff	x	y	z	sof	B ($\text{\AA}^2$)
Pr	16d	1/2	1/2	1/2	1,0	0,5
Sn	16c	0,0	0,0	0,0	1,0	0,5
O	48f	0.33148(5)	1/8	1/8	1,0	0,5
O	8b	3/8	3/8	3/8	1,0	0,5

Na Figura 3.2 está apresentado o fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho utilizando o método convencional de mistura de óxidos, bem como a caracterização microestrutural e a caracterização elétrica.



Figura 3.2: Fluxograma do procedimento experimental proposto para obtenção e caracterização das amostras pelo método convencional de mistura de óxidos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já descrito anteriormente, vários estudos foram realizados considerando como sistema básico à composição binária $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}$. Esta composição apresenta comportamento elétrico linear, tensão–corrente, exibindo elevada resistividade elétrica. Quando este sistema foi dopado com 0,05% em mol de Nb_2O_5 , a condutividade elétrica da cerâmica foi drasticamente aumentada, exibindo característica varistora, ou seja, o comportamento elétrico passou a ser não linear [2]. O valor do coeficiente de não linearidade obtido foi $\alpha=8$, com uma tensão de ruptura de 1870 V/cm. Quando o Nb_2O_5 foi substituído por Ta_2O_5 , o resultado do coeficiente de não linearidade obtido foi $\alpha=13$, com uma tensão de ruptura de 2940 V/cm [7].

Devido a estas melhoras nas características elétricas, principalmente pelo aumento da não linearidade do sistema dopado com Ta_2O_5 , adotou-se o sistema básico ternário 98,95% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 para a realização do estudo ora apresentado, em que foi verificada a influência da adição de Pr_6O_{11} em diferentes concentrações sobre a microestrutura e as propriedades elétricas no sistema base (98,95 – x)% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 x% Pr_6O_{11} (%em mol).

4.1 Características Físicas dos Compactos Antes e Após Sinterização

As concentrações dos dopantes utilizados em porcentagem molar para os sistemas estudados estão representadas abaixo:

99,62% SnO_2 0,3333% Co_3O_4 0,05% Ta_2O_5	98,95% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5
99,57% SnO_2 0,3333% Co_3O_4 0,05% Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11}	98,90% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11}
99,52% SnO_2 0,3333% Co_3O_4 0,05% Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11}	98,85% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11}
99,32% SnO_2 0,3333% Co_3O_4 0,05% Ta_2O_5 0,3% Pr_6O_{11}	98,65% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 0,3% Pr_6O_{11}
99,12% SnO_2 0,3333% Co_3O_4 0,05% Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11}	98,45% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11}

Na Tabela 4-1 são apresentadas às densidades relativas médias para os diferentes sistemas estudados antes a após a sinterização a 1350°C/2h.

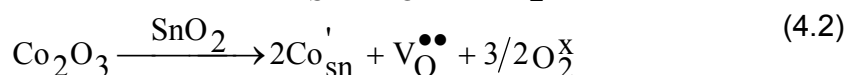
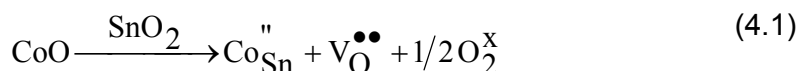
Tabela 4-1: Densidades relativas médias para os diferentes sistemas estudados antes e após a sinterização a 1350°C/2 horas.

Sistemas (% mol)	ρ_{relativa} (g/cm ³) Verde	ρ_{relativa}^* (%) Verde	ρ_{relativa} (g/cm ³) Sinterizada	ρ_{relativa}^* (%) Sinterizada
SnO ₂ CoO 0,05%Ta ₂ O ₅	3,71	53,38	6,40	91,47
SnO ₂ CoO Ta ₂ O ₅ 0,05%Pr ₆ O ₁₁	3,74	53,81	6,38	91,29
SnO ₂ CoO Ta ₂ O ₅ 0,1%Pr ₆ O ₁₁	3,74	53,81	6,55	93,63
SnO ₂ CoO Ta ₂ O ₅ 0,3%Pr ₆ O ₁₁	3,74	53,81	6,54	93,43
SnO ₂ CoO Ta ₂ O ₅ 0,5%Pr ₆ O ₁₁	3,80	54,67	6,49	92,75

*Em relação à densidade teórica (d_T) do SnO₂ $d_T=6,95$ g/cm³.

Como podem ser observados na Tabela 4-1, para todos os sistemas cerâmicos estudados, os valores de densidade relativa à verde foram superiores a 53% da densidade teórica do SnO₂. Após a sinterização, verificou-se uma elevada densificação das cerâmicas, chegando até a 93,63% em relação à densidade teórica do SnO₂. Outra observação a ser considerada, é a de que, as composições a partir de 0,1% em mol de Pr₆O₁₁ apresentaram densidades relativas médias superiores ao do sistema ternário básico SnO₂ CoO 0,05%Ta₂O₅.

Entretanto, o maior efeito densificante, como já apresentado em outros trabalhos, deve ser atribuído à formação de solução sólida do óxido de cobalto no retículo cristalino do SnO₂, segundo as reações 4.1 e 4.2:



A produção de vacância de oxigênio proporciona um caminho preferencial para a difusão via rede, produzindo densificação, sendo este o mecanismo predominante.

Na Figura 4.1 é apresentado às densidades relativas médias após sinterização e o desvio padrão calculado para cinco amostras/sistema.

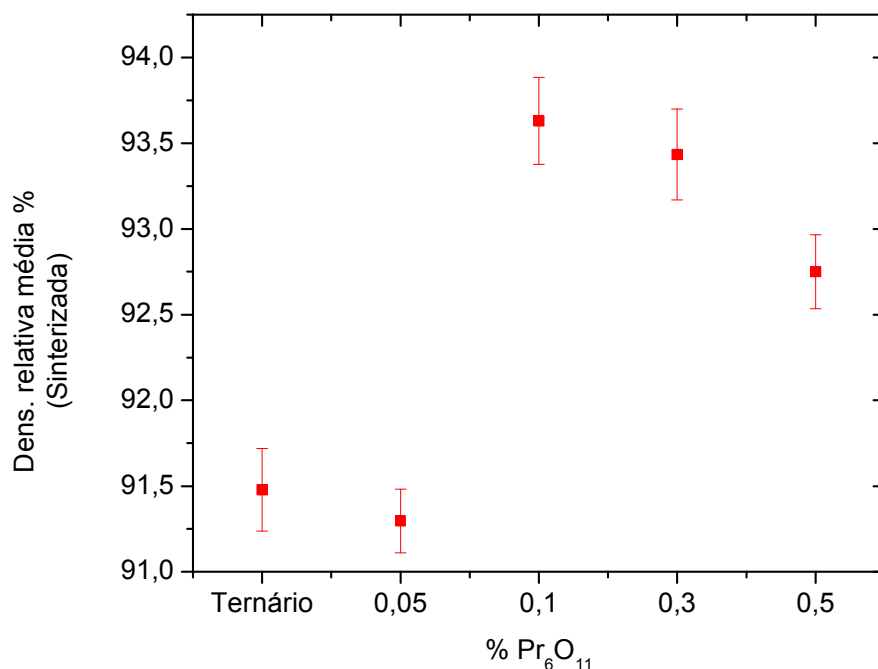


Figura 4.1: Densidade relativa média em porcentagem de cinco amostras para o sistema ternário e sistemas dopados com Pr_6O_{11} .

Pode-se afirmar, portanto, que o aumento da densificação após sinterização com a adição de Pr_6O_{11} (Tabela 4-1 e Figura 4.1), é atribuído exclusivamente ao maior empacotamento a verde das partículas. Visto que, o óxido de praseodímio não forma fase líquida durante a sinterização com o SnO_2 e também, devido ao seu elevado raio iônico, provavelmente dificulta a formação de solução sólida com o SnO_2 criando defeitos similares ao da reação (4.1), os quais promoveram a densificação.

4.2 Caracterização Estrutural por DRX

Estudos anteriores de composições varistoras de SnO_2 caracterizados por DRX, mostraram que estes sistemas eram monofásicos. Contudo a existência de fases secundárias não estava descartada, considerando os limites de precisão dos equipamentos de raios X para baixas concentrações de outras fases cerâmicas (<1%). Estudos posteriores realizados por microscopia eletrônica de transmissão

mostraram a presença de fases secundárias segregadas ou precipitadas no contorno de grão em pequenas concentrações não detectáveis por DRX [75].

No sentido de caracterizar estruturalmente os sistemas propostos neste estudo, foi utilizada a técnica de difração de raios X e, para a quantificação das fases, foi utilizado o Método de Rietveld.

Na Figura 4.2 são apresentados os espectros de DRX dos sistemas SnO_2 não dopado, do sistema ternário $98,95\%\text{SnO}_2$ $1,0\%\text{CoO}$ $0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ e para os sistemas quaternários com diferentes concentrações de Pr_6O_{11} . Como podem ser observadas, somente fases relativas à fase cassiterita foi identificada para o sistema ternário. Entretanto, para este sistema não pode ser descartado a existência da fase espinélio Co_2SnO_4 (Estanato de Cobalto) em pequenas concentrações não detectáveis por DRX, conforme constatado por outros autores [75,76].

Os sistemas quaternários dopados com Pr_6O_{11} são constituídos por duas fases cerâmicas. Como pode ser observado através de DRX na Figura 4.2, o aumento da concentração de óxido de praseodímio na composição foi acompanhado pelo aumento da intensidade dos picos relativos à fase estanato de praseodímio.

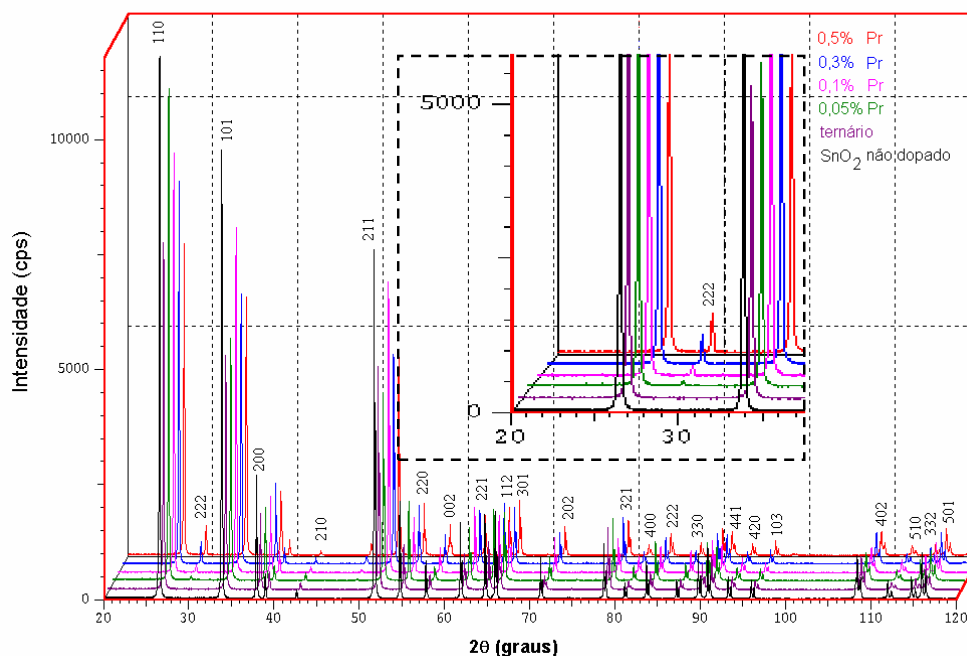


Figura 4.2: Difratoograma de raios-x com picos característicos das fases cassiterita e $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ para: SnO_2 não dopado, sistema ternário e para os sistemas $(100-x)\%\text{SnO}_2$ $1,0\%\text{CoO}$ $0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ $x\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ($x=0,05$ a $0,5$ % em mol).

A partir dos refinamentos pelo método de Rietveld, foi possível determinar a existência de duas fases cristalinas e quantificá-las. Foi possível também observar micro absorções, variações do volume e tamanhos de cristalitos como mostram as Tabelas 4-2 a 4-7, onde estão representados os parâmetros refináveis para as amostras de SnO₂ não dopado, sistema ternário básico e para os sistemas quaternários.

Tabela 4–2: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o SnO₂ não dopado.

SnO₂ não dopado tratado termicamente a 1350°C						
a = 4,73752 (2) Å, c = 3,18664 (2) Å ; α = 90° ; P 4 ₂ /m n m, V = 71,521 (1) Å ³ ;						
Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B (Å ²)	Sof
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,0734	1,0
O1	4f	0,3052 (6)	0,3052 (6)	0,0000	0,4165	1,0
R _P = 10,25%; R _{WP} = 13,89%; R _F = 9,71%; S = 1,43; R _B = 3,43. Razão c/a = 0.67264 (2)						

Tabela 4–3: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o sistema ternário.

Ternário tratado termicamente a 1350°C						
a = 4,73758 (5) Å, c = 3,18647 (5) Å ; $\alpha = 90^\circ$; P 4 ₂ /m n m, V = 71,519 (2) Å ³ ;						
Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B (Å ²)	Sof
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,5000	1,0
O1	4f	0,3210 (1)	0,3210 (1)	0,0000	1,4509	1,0
R _P = 15,94%; R _{WP} = 20,97%; R _F = 10,98%; S = 1,91; R _B = 11,90, Razão c/a = 0,67259 (4)						

Tabela 4-4: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o sistema 98,95%SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ 0,05%Pr₆O₁₁.

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B (Å ²)	Sof
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,1436	1,0
O1	4f	0,3005 (4)	0,3005 (4)	0,0000	0,0868	1,0

R_P = 13,18%; R_{WP} = 17,14%; R_E = 10,32%; S = 1,66; R_B = 6,89, Razão c/a = 0,67265 (3)

Tabela 4-5: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o sistema 98,85%SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ 0,1%Pr₆O₁₁.

0,1% Praseodímio tratado termicamente a 1350°C						
a = 4,73748 (3) Å, c = 3,18644 (3) Å ; $\alpha = 90^\circ$; P 4 ₂ /m n m, V = 71,515 (1) Å ³ ;						
Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B (Å ²)	Sof
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,3062	1,0
O1	4f	0,3008 (6)	0,3008 (6)	0,0000	0,2029	1,0
R _P = 12,72%; R _{WP} = 17,02%; R _F = 10,54%; S = 1,61; R _B = 6,53, Razão c/a = 0,67260 (2)						

Tabela 4–6: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o sistema 98,65%SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ 0,3%Pr₆O₁₁.

0,3% Praseodímio tratado termicamente a 1350°C						
a = 4,73719 (3) Å c = 3,18642 (3) Å ; $\alpha = 90^\circ$; P 4 ₂ /m n m, V = 71,506 (1) Å ³ ;						
Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B (Å ²)	Sof
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,268	1,0
O1	4f	0,3065 (5)	0,3065 (5)	0,0000	0,7252	1,0
R _P = 10,45%; R _{WP} = 14,81%; R _E = 11,07%; S = 1,33; R _B = 3,84; Razão c/a = 0,67264 (2)						

Tabela 4–7: Resultados obtidos após refinamento de Rietveld realizado para o sistema 98,45%SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ 0,5%Pr₆O₁₁

0,5% Praseodímio tratado termicamente a 1350°C						
a = 4,7370 (3) Å, c = 3,1864 (3) Å ; $\alpha = 90^\circ$; P 4 ₂ /m n m, V = 71,501 (1) Å ³ ;						
Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B (Å ²)	Sof
Sn1	2a	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	1,0
O1	4f	0,3051 (7)	0,3051 (7)	0,0000	0,3857	1,0
R _P = 10,14%; R _{WP} = 14,09%; R _E = 10,87%; S = 1,29; R _B = 3,84; R _B = 3,71; Razão c/a = 0,67265 (2)						

Nas Figuras 4.3 é apresentado o gráfico de Rietveld para o sistema básico SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ nas diferentes concentrações em mol de Pr₆O₁₁.

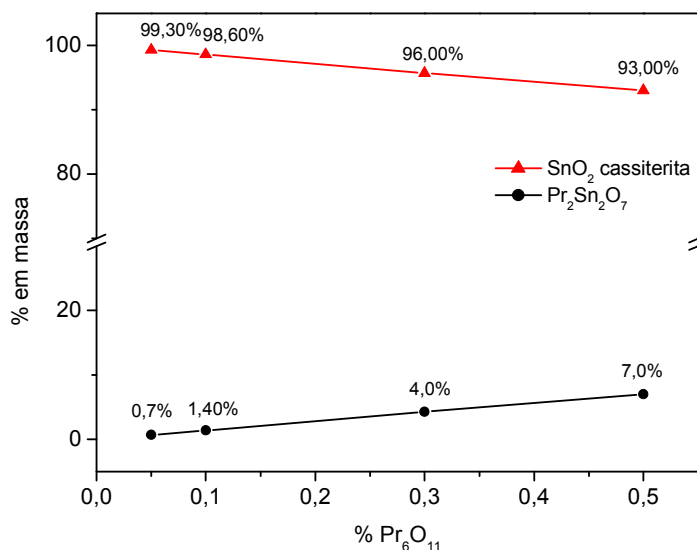


Figura 4.3: Variação das fases cassiterita e Pr₂Sn₂O₇ em função da variação da concentração de Pr₆O₁₁.

Verifica-se que o aumento na concentração de Pr_6O_{11} na composição, houve uma diminuição da quantidade da fase cassiterita (SnO_2) e um aumento da fase espinélio $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Na Tabela 4-8, são apresentados os resultados de quantificação das fases caracterizadas por DRX via refinamento pelo método de Rietveld.

Tabela 4–8: Quantificação por Rietveld das fases caracterizadas.

Sistema Varistor	Fase Identificada	Fase Quantificada (%)
SnO_2 CoO Ta_2O_5	SnO_2	100%
SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11}	$\text{SnO}_2 + \text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	99,3% $\text{SnO}_2 + 0,7\%$ $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11}	$\text{SnO}_2 + \text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	98,60% $\text{SnO}_2 + 1,4\%$ $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,3% Pr_6O_{11}	$\text{SnO}_2 + \text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	96,0% $\text{SnO}_2 + 4,0\%$ $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11}	$\text{SnO}_2 + \text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	93,0% $\text{SnO}_2 + 7,0\%$ $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Observa-se na Tabela 4-8, que o aumento de 10 vezes na concentração de Pr_6O_{11} na composição básica SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 , ou seja, o aumento de 0,05% para 0,5% em mol de Pr_6O_{11} a concentração da fase $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ também foi aumentada em 10 vezes, indicando que, praticamente, toda a concentração de Pr_6O_{11} adicionada na composição foi consumida na formação da fase espinélio.

Na Figura 4.4 é apresentado o gráfico de Rietveld para a variação do volume da cela unitária em relação à variação da concentração de Pr_6O_{11} . O volume da célula unitária do SnO_2 não dopado é de $71,5 \text{ \AA}^3$, assim, acompanhando-se a variação do volume em relação ao aumento da concentração Pr_6O_{11} no sistema, notou-se que quando a concentração foi igual 0,05% Pr_6O_{11} em mol, ocorreu um aumento no volume da célula unitária.

À medida que a concentração de Pr_6O_{11} aumenta, verificou-se uma diminuição do volume na célula unitária do SnO_2 dopado devido o aumento da formação da fase estanato de Pr_6O_{11} , isto é, o íon Sn^{+4} do retículo cristalino da fase cassiterita está saindo para formar junto com o íon de praseodímio a fase espinélio. No entanto, estudos com sonda EDS revelaram a presença de uma terceira fase (Sn-Co-Pr), conforme mostrado na Figura 4.25. Esta fase não foi detectada no estudo de DRX por estar abaixo do limite de detecção da análise.

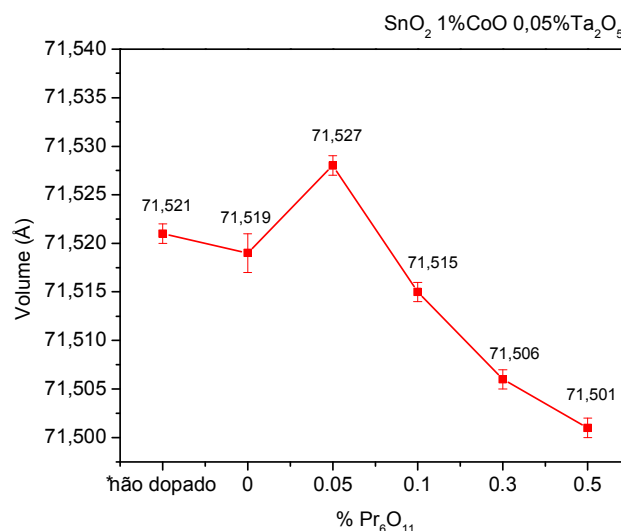


Figura 4.4: Variação do volume da célula unitária do SnO_2 em relação à variação da concentração de Pr_6O_{11} .

Esta diminuição do volume da célula unitária e, também do aumento na deformação da rede; caracterizada pela variação da relação de tetragonalidade c/a , está relacionada com o aumento da concentração da fase espinélio no contorno de grão, funcionando como inibidor do crescimento de grão, criando tensões na rede, favorecendo assim, a deformação da mesma como evidenciado pelos resultados apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5.

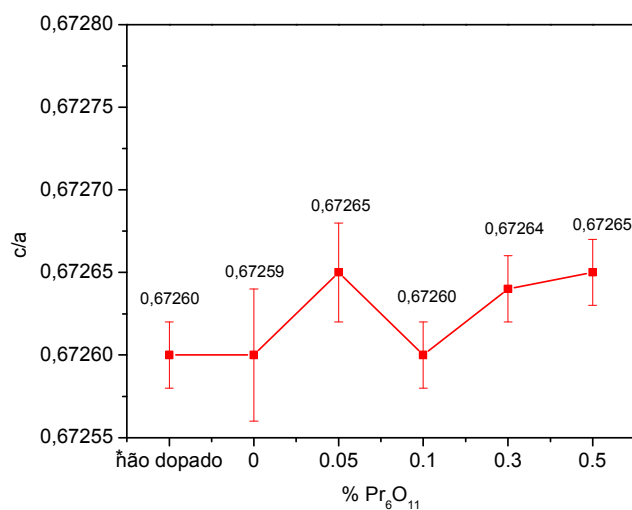


Figura 4.5: Variação da tetragonalidade em relação à variação do aumento da concentração de Pr_6O_{11} .

A Figura 4.6 representa de forma qualitativa a análise do tamanho de cristalito e da microdeformação dos sistemas estudados em função da variação da concentração de óxido de praseodímio.

O tamanho médio de cristalito está relacionado no ponto onde a curva intercepta o eixo da largura-total-a-meia-altura e é dado pela equação 3.10, sendo que a microdeformação média, está relacionada com a inclinação da curva e é dada pela equação 3.11.

Verifica-se que o sistema com 0,5% em mol de Pr_6O_{11} apresentou a maior microdeformação média devido ao maior número de defeitos no retículo cristalino, sendo que, a menor microdeformação média foi apresentado pelo sistema com 0,05% em mol Pr_6O_{11} . Por outro lado, este sistema foi o que apresentou maior tamanho médio de cristalito.

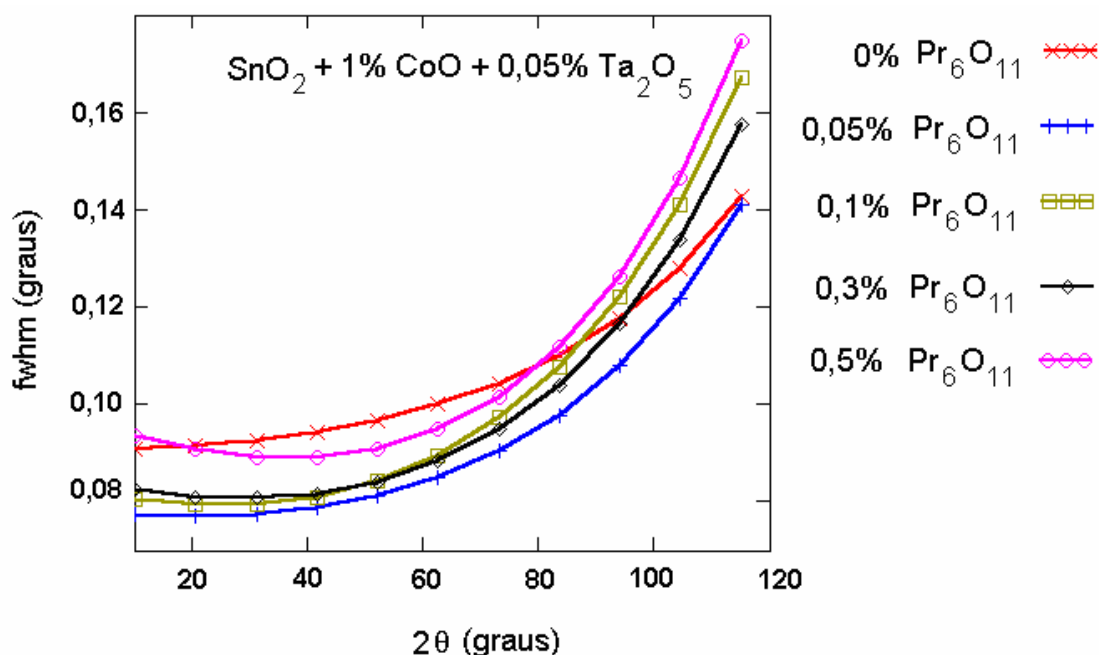


Figura 4.6: Análise qualitativa de tamanho médio de cristalito e, microdeformação em relação à variação da concentração de óxido de praseodímio.

Nas Figuras 4.7 a 4.12 estão representados os gráficos de Rietveld para o SnO_2 não dopado e, para as diferentes concentrações do dopante Pr_6O_{11} ao sistema ternário básico 98,95% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 .

É possível observar a presença da segunda fase estanato de praseodímio, com a adição do dopante praseodímio e, verifica-se claramente o aumento da intensidade dos picos em baixo ângulo relativos a esta fase, devido ao aumento da concentração de Pr_6O_{11} .

Os refinamentos mostraram-se de boa qualidade, visto que, a variação do índice “goodness of fit” (S), índice este que auxilia no julgamento da qualidade do refinamento e que significa a diferença entre o erro estatisticamente esperado e o erro obtido no refinamento variou entre $S = 1,29$ para o sistema dopado com 0,5% em mol de Pr_6O_{11} a $S = 1,91$, para o sistema ternário básico.

O melhor refinamento obtido foi para amostra com 0,5% em mol de Pr_6O_{11} devido provavelmente, aos efeitos da micro-absorção e, da orientação preferencial ter sido levado em conta nas análises de Rietveld.

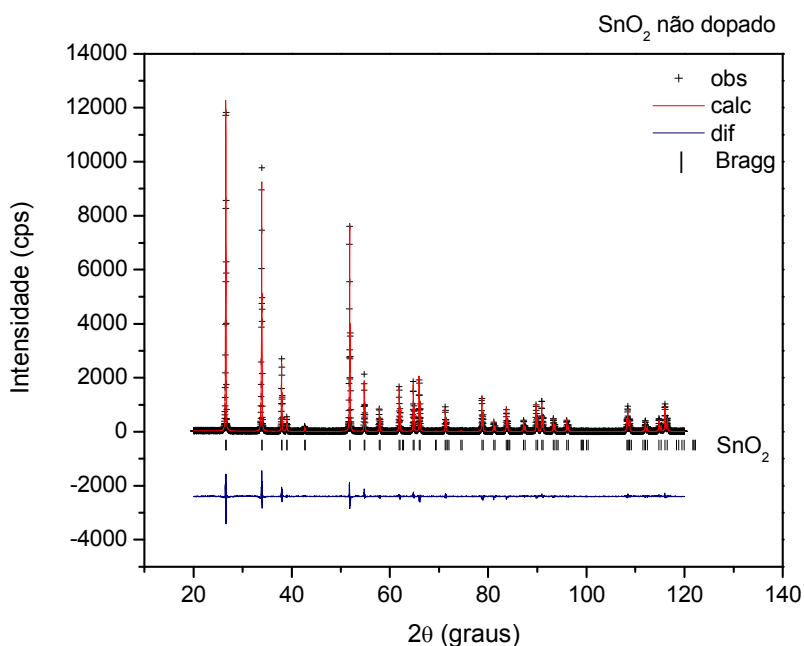


Figura 4.7: Gráfico de Rietveld para o SnO_2 não dopado.

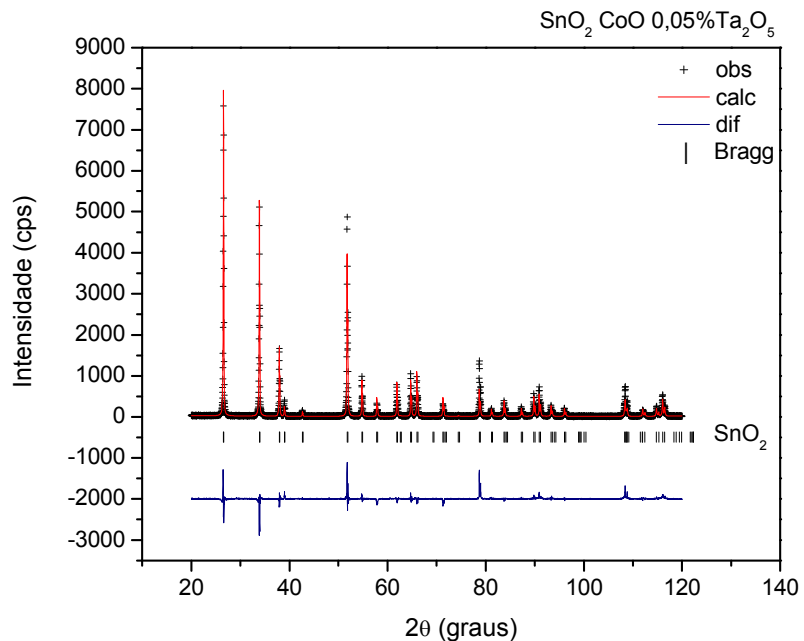


Figura 4.8: Gráfico de Rietveld para o sistema SnO_2 CoO 0,05% Ta_2O_5 (% em mol)

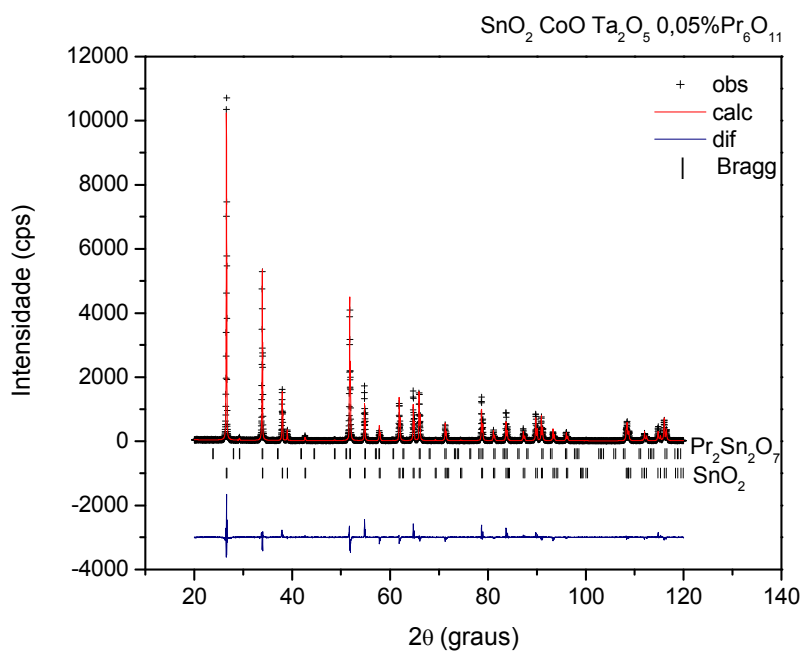


Figura 4.9: Gráfico de Rietveld para o sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11} (% em mol).

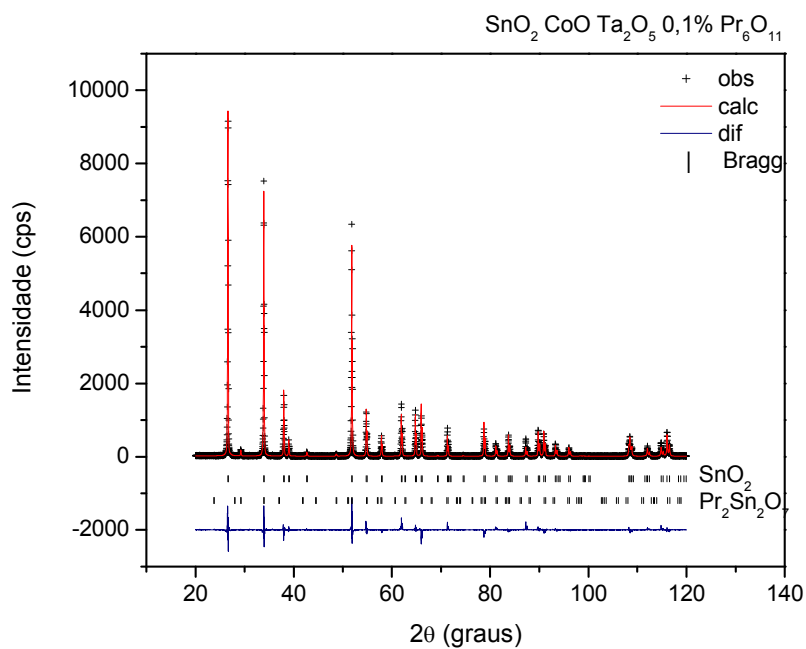


Figura 4.10: Gráfico de Rietveld para o sistema SnO₂ CoO Ta₂O₅ 0,1%Pr₆O₁₁ (% em mol).

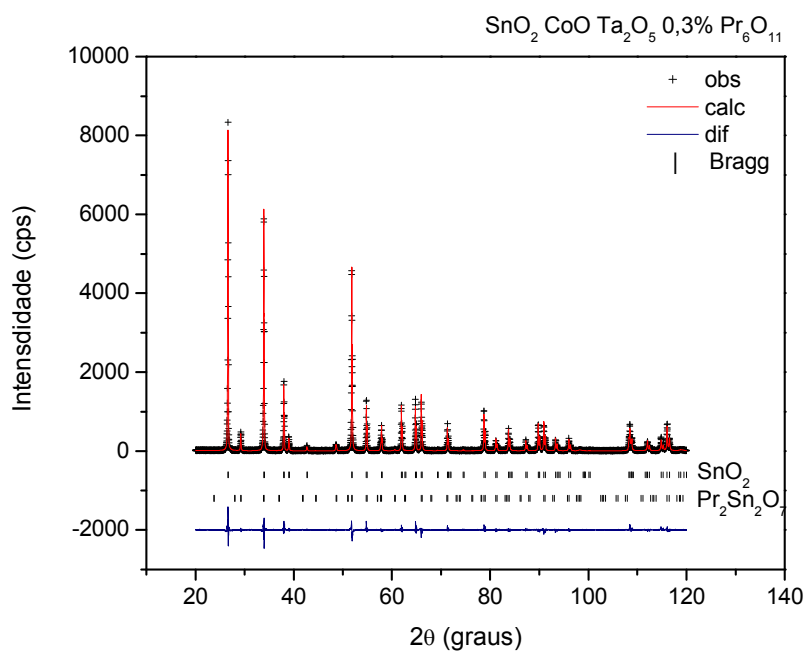


Figura 4.11: Gráfico de Rietveld para o sistema SnO₂ CoO Ta₂O₅ 0,3%Pr₆O₁₁ (% em mol).

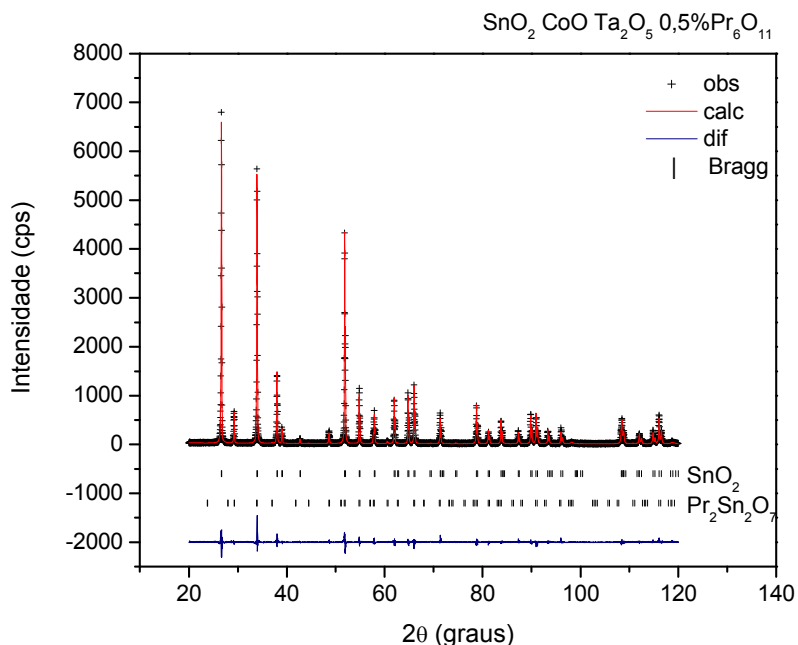


Figura 4.12: Gráfico de Rietveld para o sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11} (% em mol).

4.3 Caracterização Microestrutural

Com o objetivo de caracterizar a morfologia, distribuição e, a composição química das fases na microestrutura, foram realizadas análises por MEV/EDS dos diferentes sistemas estudados. Na Figura 4.13 é apresentado a micrografia do sistema ternário 98,95% SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 . A microestrutura deste sistema foi caracterizada por exibir poros aprisionados no interior dos grãos e, poucos poros localizados nos contornos de grão, bem como, a ausência de precipitados relativos à fase secundária $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Nas Figuras 4.14 a 4.17 são apresentadas às micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compactos cerâmicos com diferentes concentrações de Pr_6O_{11} . Verifica-se claramente a drástica redução dos tamanhos médios de grãos com o aumento na concentração de Pr_6O_{11} .

Nas Figuras 4.18 a 4.22 são apresentadas as micrografias do sistema ternário e dos sistemas com óxido de praseodímio com aumentos de 0,5, 1, 4 e 5 K vezes.

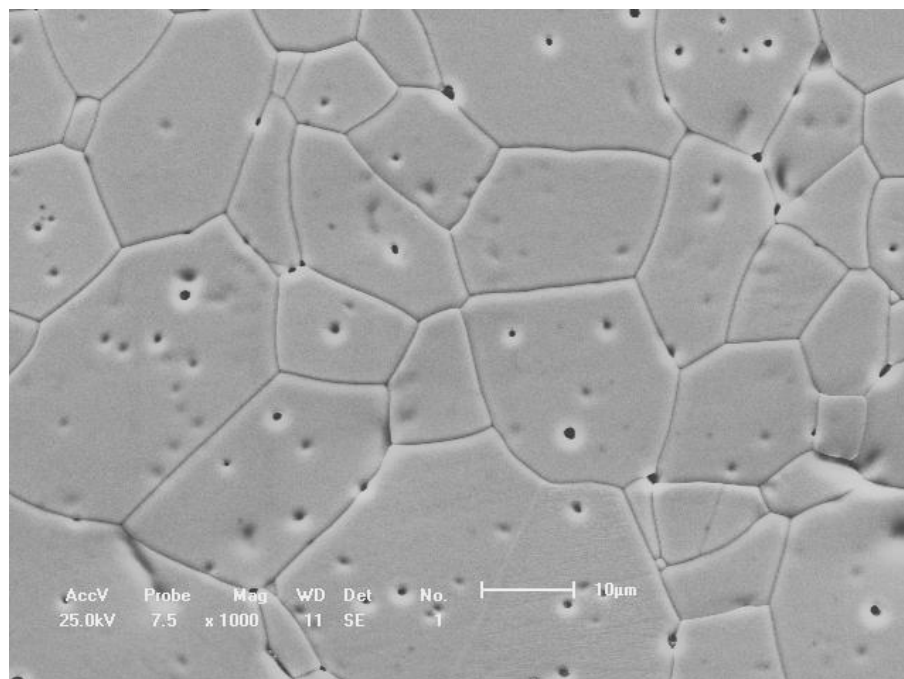


Figura 4.13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema 98,95%SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento de 1K.

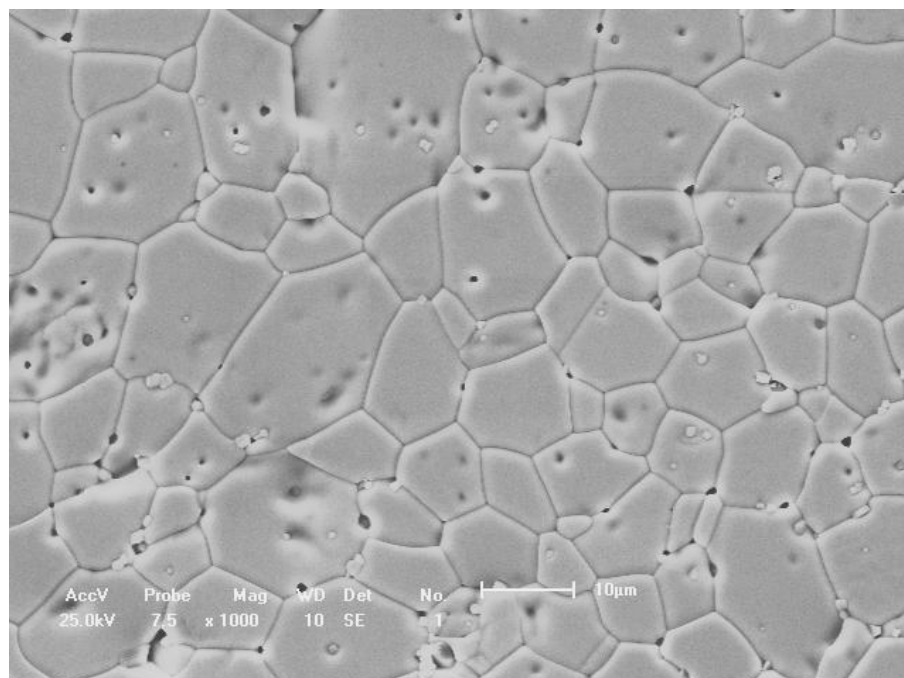


Figura 4.14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema 98,90%SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ 0,05%Pr₆O₁₁ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento de 1K.

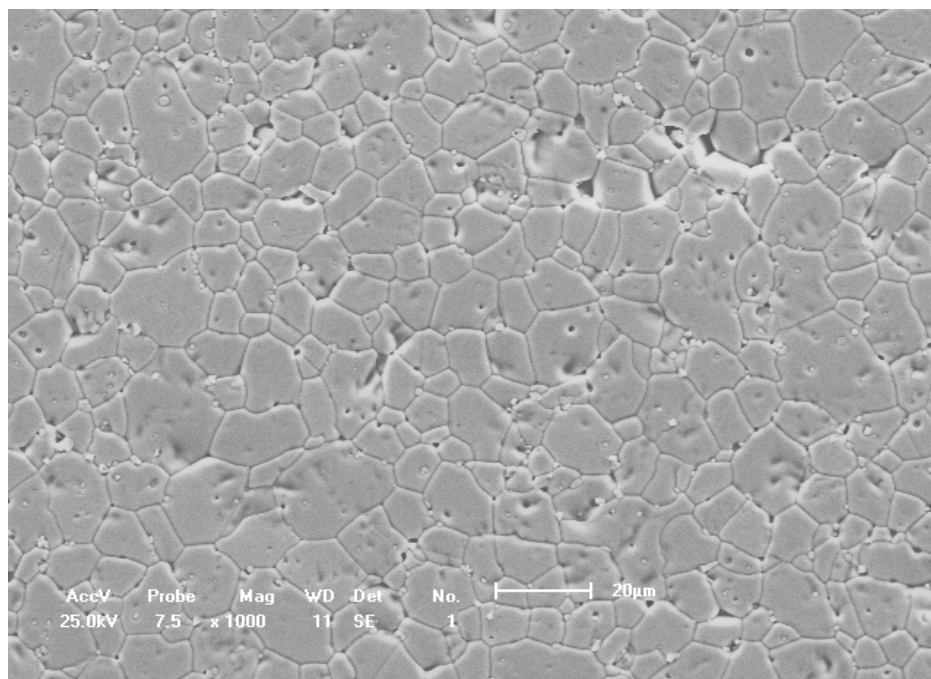


Figura 4.15: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema 98,95%SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ 0,1%Pr₆O₁₁ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento de 0,5K.

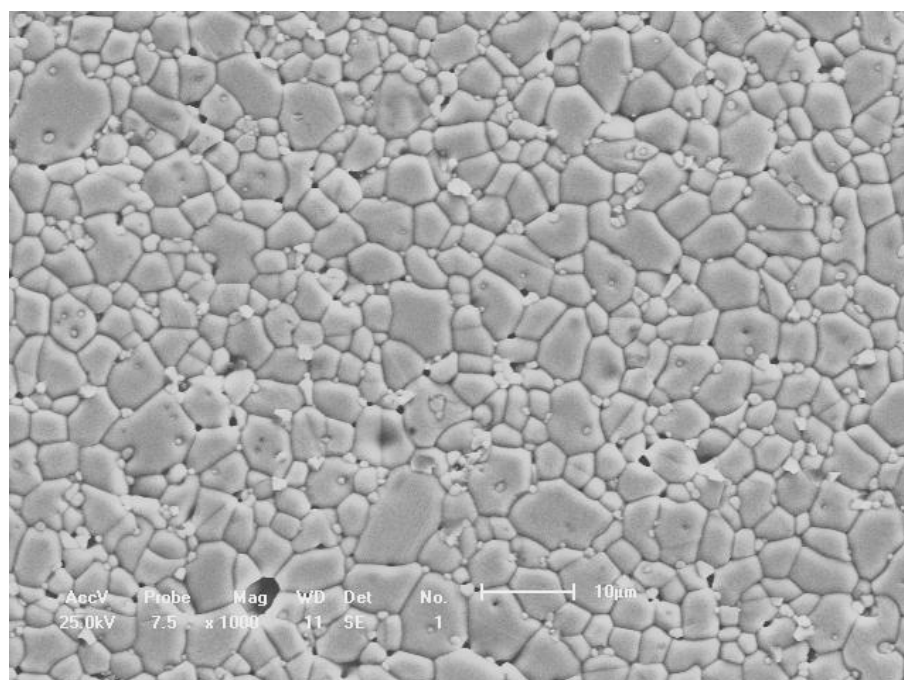


Figura 4.16: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema 98,65%SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ 0,3%Pr₆O₁₁ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento de 1K.

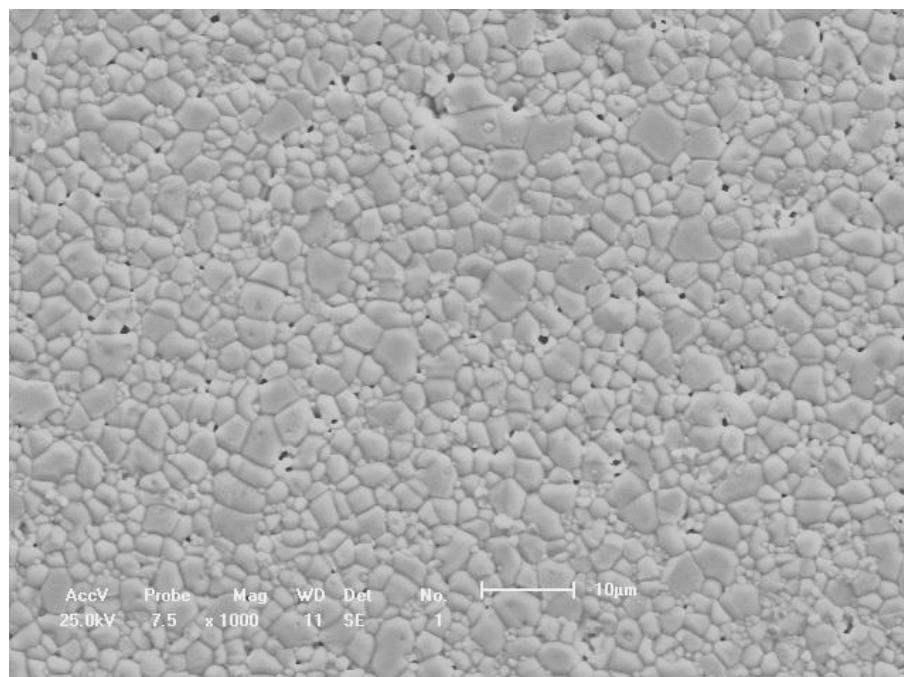
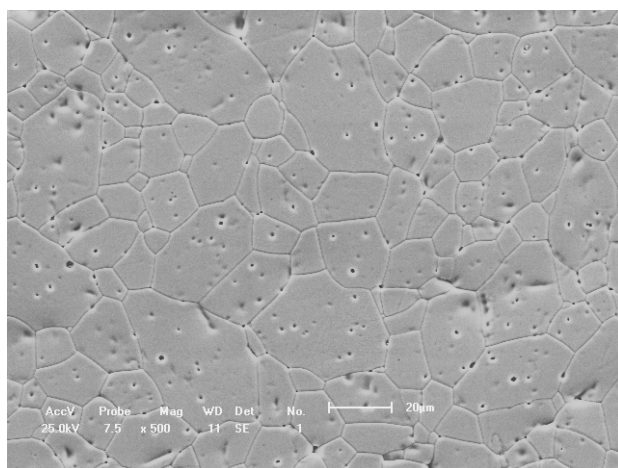
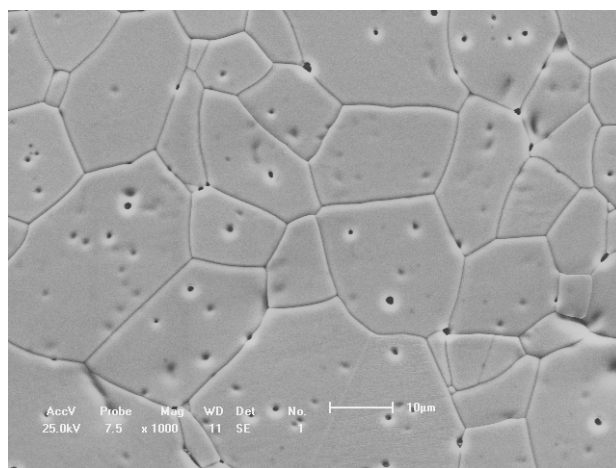


Figura 4.17: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema 98,45%SnO₂ 1,0% CoO 0,05%Ta₂O₅ 0,5%Pr₆O₁₁ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento de 1K.

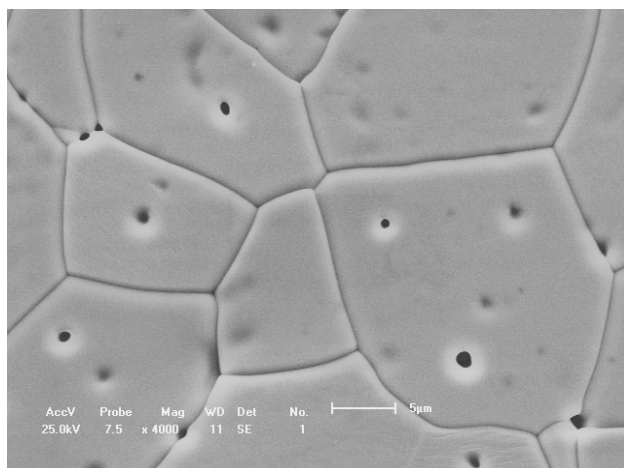


a)

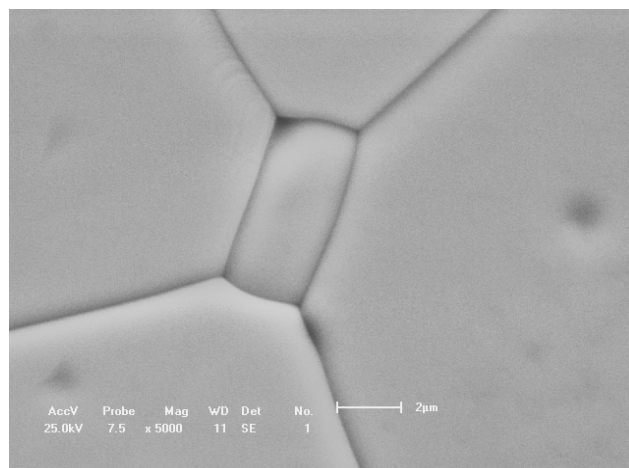


b)

Figura 4.18: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema 98,95%SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento: a) 0,5K; b) 1K.

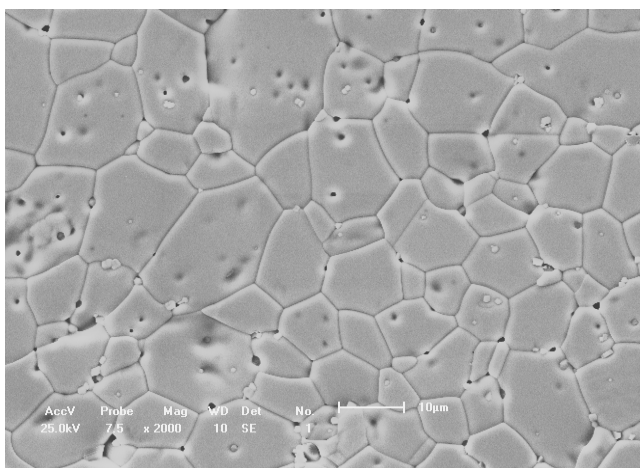


c)

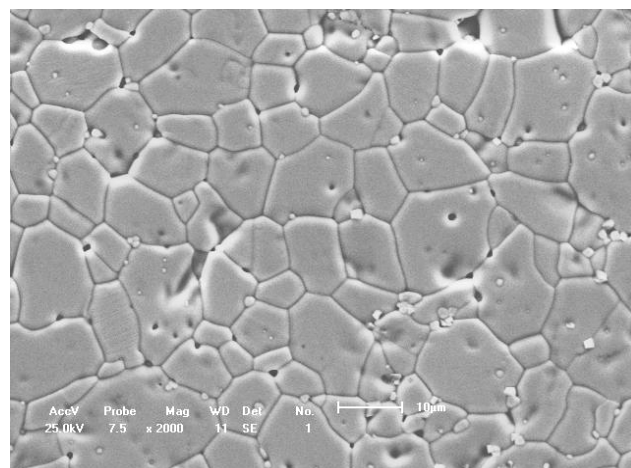


d)

Figura 4.19: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema 98,95%SnO₂ 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ (% em mol) sinterizado a 1350°C com aumento: c) 4K, d) 5K.

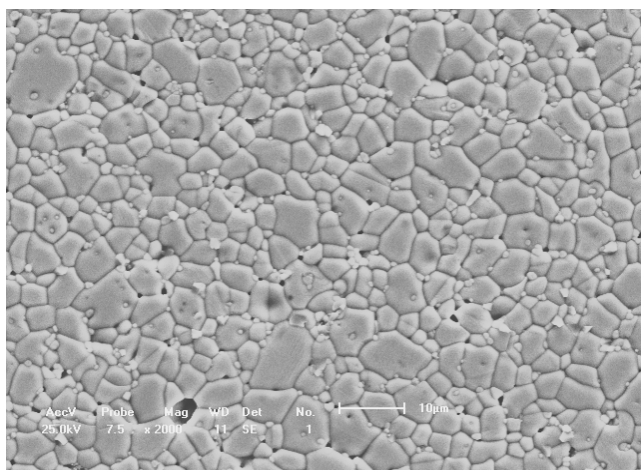


e)

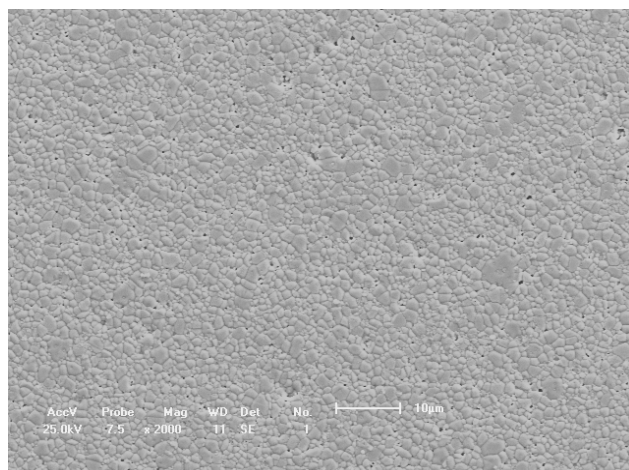


f)

Figura 4.20: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema SnO₂ CoO Ta₂O₅ x%Pr₆O₁₁: e) x= 0,05%; f) x= 0,1%; (% em mol) com aumento de 2K.

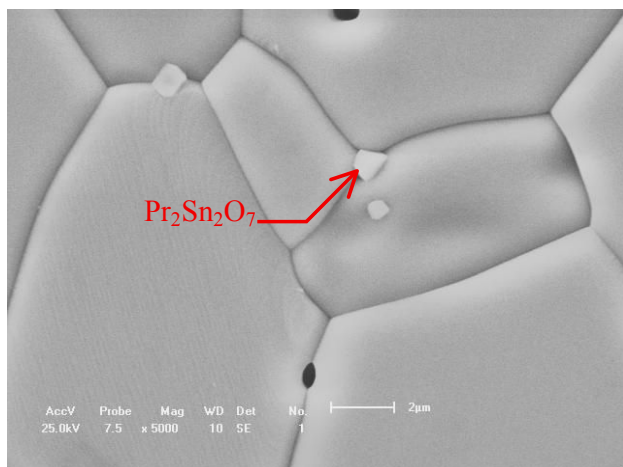


g)

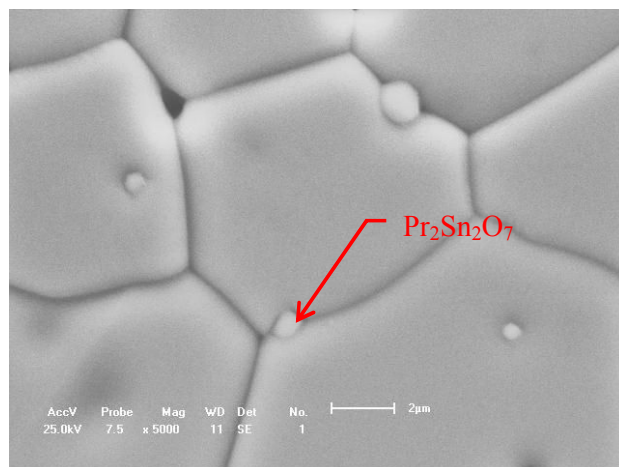


h)

Figura 4.21: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $x\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$: g) $x=0,3\%$; h) $x=0,5\%$ (% em mol) com aumento de 2K.



i)



j)

Figura 4.22: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $x\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$: i) $x=0,05\%$; j) $0,1\%$ (% em mol) com aumento de 5K.

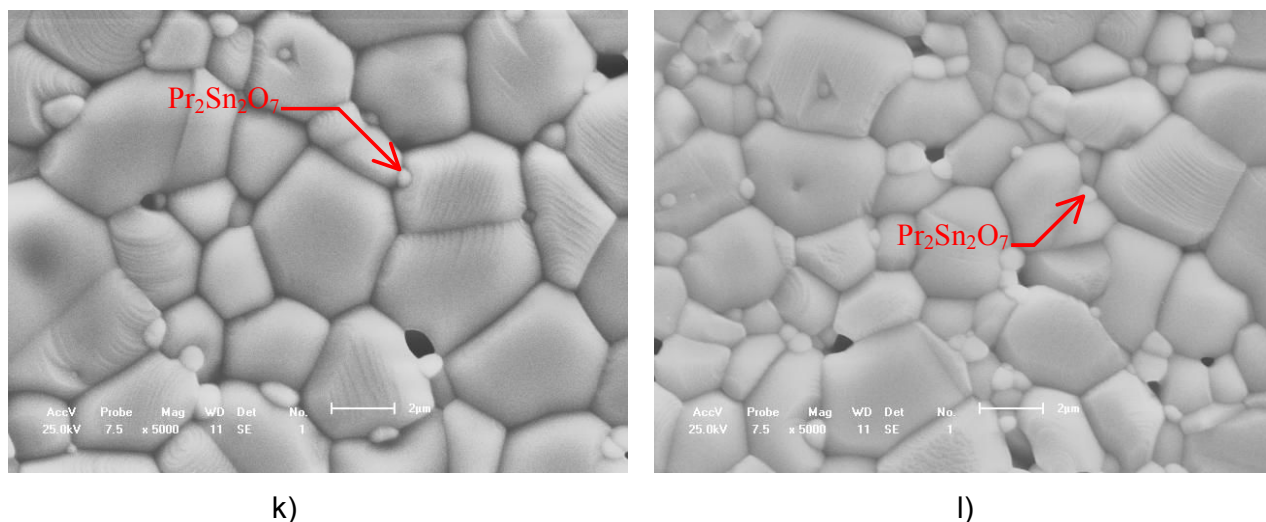


Figura 4.23: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compacto cerâmico do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $x\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$: k) $x = 0,3\%$; l) $x = 0,5\%$ (% em mol) com aumento de 5K.

Na figura 4.24 é apresentado o gráfico da variação do tamanho médio de grão em função da concentração de Pr_6O_{11} no sistema básico SnO_2 $1,0\%\text{CoO}$ $0,05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$ (% em mol) .

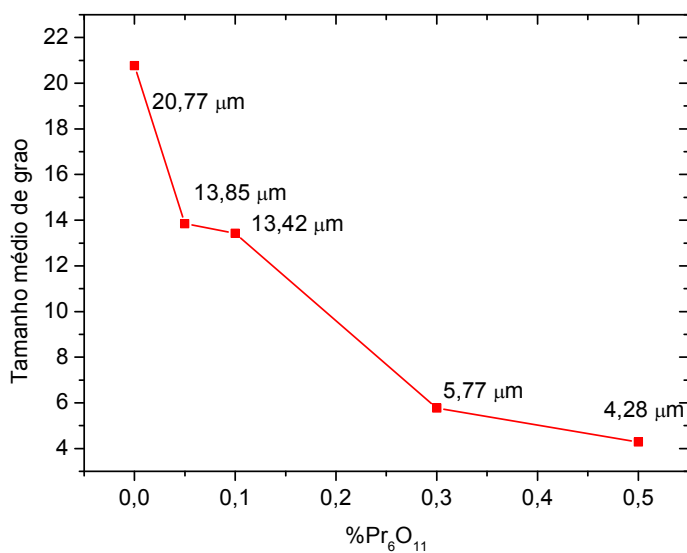


Figura 4.24: Variação do tamanho médio de grão em função do aumento da concentração de Pr_6O_{11} (% em mol) no sistema ternário básico.

Pela análise da Figura 4.24, fica nítida a drástica redução do tamanho médio de grão de $20,77\ \mu\text{m}$, no sistema SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 , para $4,28\ \mu\text{m}$, quando a concentração atingiu o valor de 0,5% (em mol) de Pr_6O_{11} , ou seja, a presença destes precipitados ocasionou uma diminuição máxima de 5 vezes o tamanho médio de grão original. Este efeito de redução do tamanho médio de grão, pela fase espinélio $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, quando localizada no contorno de grão, é similar ao efeito da redução do tamanho médio de grão pela fase $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ em varistores de ZnO, como evidenciado por vários autores [77-82]. Neste estudo, o tamanho médio destes precipitados variou de 1,11 micrometros para 0,88 micrometros quando a concentração variou de 0,05 a 0,5% em mol de Pr_6O_{11} .

Na Figura 4.25 é apresentada a micrografia do sistema SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11} em que se verificam grãos ricos em Sn.Co e Sn.Pr. O grão 2, rico em Sn.Pr é referente à fase $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ que, também foi identificado por DRX.

Os grãos 1 e 3, ricos em Sn.Co podem estar relacionados com a solução sólida entre estanho e cobalto ou, com a fase espinélio Co_2SnO_4 (estanato de cobalto). Embora, a fase estanato de cobalto não tenha sido identificada neste trabalho por DRX, provavelmente esta fase esteja presente em pequenas quantidades na microestrutura, tal como observado por outros autores [45, 75, 76].

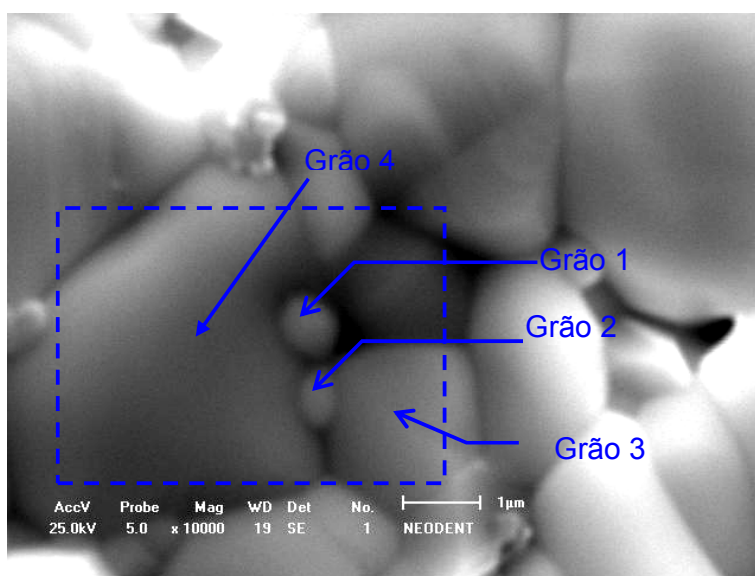


Figura 4.25: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11} (% em mol) sinterizado a 1350°C : grão 1) Sn.Co, grão 2) Sn.Pr, grão 3) Sn.Co, grão 4) Sn.

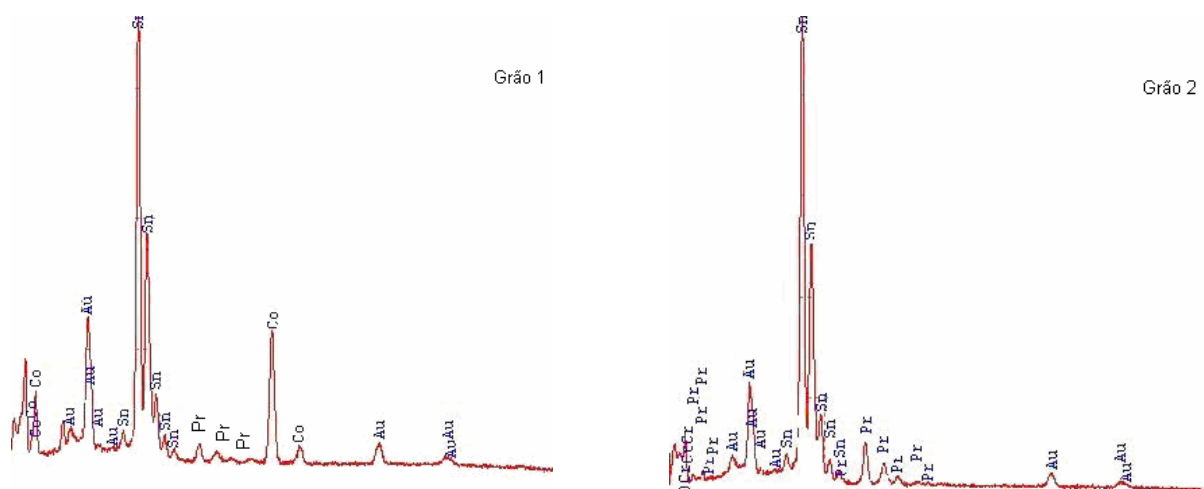


Figura 4.26: EDS obtido por microscopia eletrônica de varredura para sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $0,5\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (% em mol) sinterizado a 1350°C : grão 1) rico em Sn.Co; grão 2) rico em Sn.Pr.

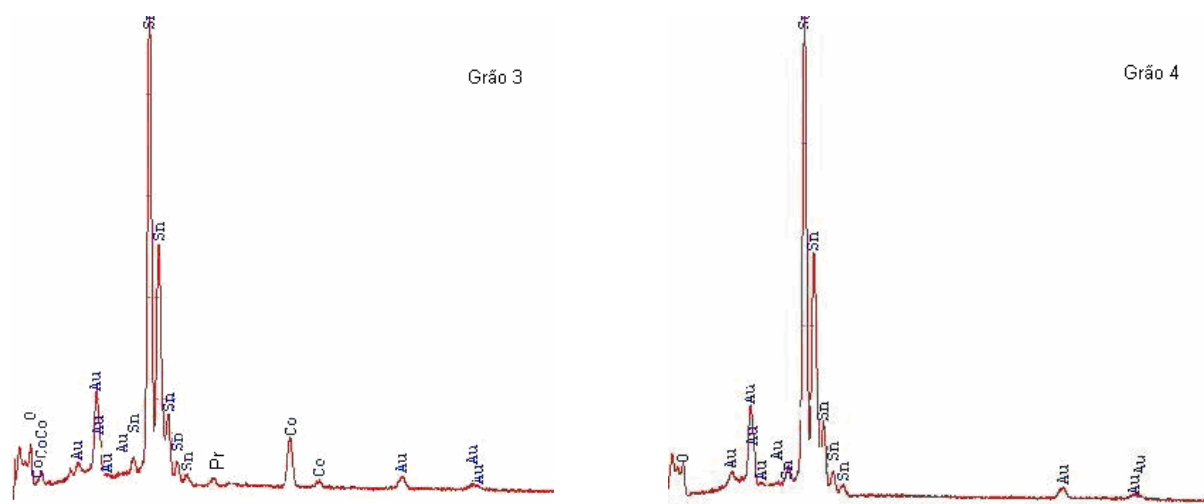


Figura 4.27: EDS obtido por microscopia eletrônica de varredura para sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $0,5\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (% em mol) sinterizado a 1350°C : grão 3) rico em Sn.Co; grão 4) rico em Sn.

4.4 Propriedades Elétricas

Nesta seção serão apresentados os resultados de medidas elétricas dos diferentes sistemas estudados. Será abordado o efeito da variação da composição química sobre as propriedades elétricas α (coeficiente de não linearidade) e, E_r (campo elétrico de ruptura), bem como sua relação com os aspectos microestruturais e, estruturais discutidos anteriormente.

A partir desta correlação, foi também calculado o valor respectivo de tensão por barreira (V_b) das diferentes composições. O efeito da temperatura sobre as propriedades elétricas foi verificado na composição básica ternária e, nos sistemas dopados com 0,05% e 0,1% (%em mol) de Pr_6O_{11} . Nestas composições foram calculados os valores da altura da barreira de potencial, considerando o modelo de condução elétrica, na região linear, como sendo do tipo Schottky, conforme a equação 4.3:

$$J_s = A^* \times T^2 \exp\left(\frac{-(\phi_B - \beta\sqrt{E})}{KT}\right) \quad (4.3)$$

Onde:

β , é uma constante que está relacionada com largura da barreira de potencial, dado pela equação 6.4.

$$\beta \propto \frac{1}{\sqrt{n \times \omega}} \quad (4.4)$$

Nas Figuras 4.28 e 4.29, são apresentadas as curvas características a temperatura ambiente, na forma linear e logarítmica, respectivamente. Com exceção da composição contendo 0,5% em mol de Pr_6O_{11} , todas as outras composições apresentaram comportamento elétrico não linear, com grande diminuição da corrente de fuga com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} na composição das cerâmicas.

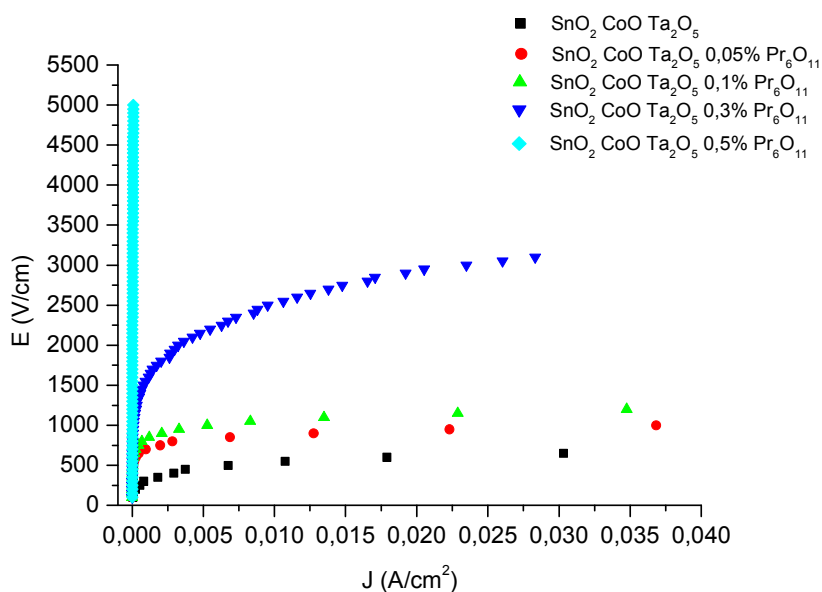


Figura 4.28: Campo elétrico (E) em função da densidade de corrente (J) a temperatura ambiente.

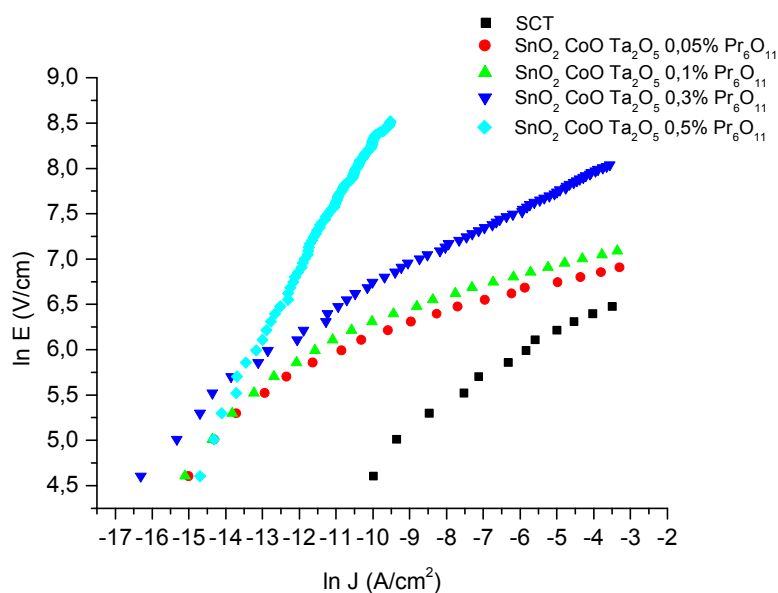


Figura 4.29: Curva característica $\ln E$ em função de $\ln J$ para os sistemas SnO_2 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ e SnO_2 1,0%CoO 0,05%Ta₂O₅ x%Pr₆O₁₁ (x= 0,05 a 0,5 % em mol).

Na Tabela 4-9, são apresentados os valores de E_r , α , I_f e V_b . Verifica-se uma drástica variação do campo elétrico de ruptura com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} . O valor de E_r aumentou praticamente 5 vezes com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} de 0 a 0,3% em mol no sistema SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 . Este comportamento está de acordo com a diminuição do tamanho médio de grão verificado nas caracterizações microestruturais dos sistemas estudados. Desta forma ressalta-se, mais uma vez a importância dos precipitados de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ na redução do tamanho médio de grão e conseqüentemente o aumento da tensão de ruptura como previsto pela equação 4.5:

$$E_r = \frac{D \times V_b}{\bar{d}} \quad (4.5)$$

Além disto, este aumento na concentração de Pr_6O_{11} também provocou o aumento do coeficiente de não linearidade de $\alpha=8,0$ para a composição sem dopante para $\alpha = 17,0$, para a composição contendo 0,05 e 0,1% em mol de Pr_6O_{11} .

Por outro lado, com a adição de 0,3% em mol de Pr_6O_{11} , o valor do coeficiente de não linearidade foi drasticamente reduzido e, para a composição contendo 0,5% em mol de Pr_6O_{11} a resposta $E \times J$ foi linear, ou seja, deixou de apresentar comportamento varistor. Assim, pode-se atribuir um valor limite máximo de 0,1% em mol de Pr_6O_{11} na composição, sendo que acima deste valor, o efeito passou a ser deletério para as características varistoras (propriedades elétricas).

Tabela 4–9: Tensão de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b).

Sistema Varistor (% mol)	E_r (V/cm)	α	I_f^* (200 V/cm)	V_b V/barreira
98,95% SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5	319	8,0	$1,55 \times 10^{-4}$	0,66
98,90% SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11}	708	17,0	$7,11 \times 10^{-5}$	0,98
98,85% SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11}	853	17,0	$7,11 \times 10^{-5}$	1,15
98,65% SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 0,3% Pr_6O_{11}	1608	8,6	$6,92 \times 10^{-5}$	0,92
98,45% SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 0,5% Pr_6O_{11}	-	-	-	-

* I_f = corrente de fuga (70 a 80% de E_r na região linear da curva característica do varistor)[8].

Os melhores resultados de α foram também os que apresentaram os menores valores de correntes de fuga e, maiores valores de tensão por barreira, os quais foram acompanhados pelo aumento da concentração de Pr_6O_{11} no sistema até a concentração de 0,1% em mol. Como dito anteriormente, acima deste valor, o Pr_6O_{11} passou a ser deletério para as propriedades elétricas. Isto pode ser explicado pelo caráter isolante da fase espinélio $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, a qual precipita em maiores quantidades no interior e nos contornos de grão com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} no sistema (Figura 4.30), como discutido anteriormente. Desta forma, para a concentração de 0,5% em mol de Pr_6O_{11} , adicionada à redução do tamanho médio de grão, da natureza altamente condutora do grão e da natureza altamente isolante do contorno de grão, deixa de existir, favorecendo assim, o aparecimento de grãos e contornos de grão com elevada resistividade elétrica, tornando o material um resistor ôhmico.

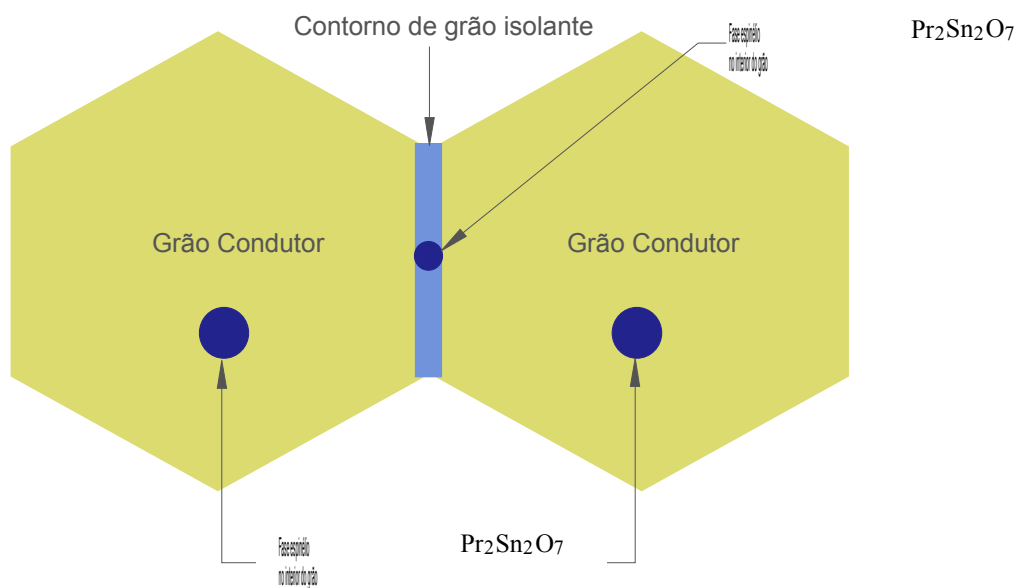
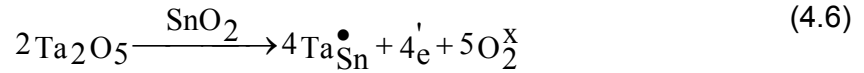


Figura 4.30: Representação de precipitados da fase espinélio $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ no grão e contornos de grão com a adição de Pr_6O_{11} .

Estudos realizados por Antunes, no sistema 98,95% SnO_2 1,0% CoO 0,05% Ta_2O_5 sinterizado a 1300°C por 2 h, o óxido de tântalo substitui o estanho produzindo níveis doadores eletrônicos, favorecendo a condução elétrica por tunelamento de elétrons através da barreira de potencial formada nos contornos de grãos, para valores de campo superiores a tensão de ruptura. A formação de níveis

doadores eletrônicos pode ser explicada pela equação 4.6 utilizando-se a notação de Kroger e Vinck [7].



4.5 Efeito da Temperatura Sobre as Propriedades Elétricas

As Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 apresentam as curvas características de $\ln E$ em função de $\ln J$ realizadas em diferentes temperaturas para o sistema ternário SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 e quaternários SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11} e SnO_2 1,0%CoO 0,05% Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11} .

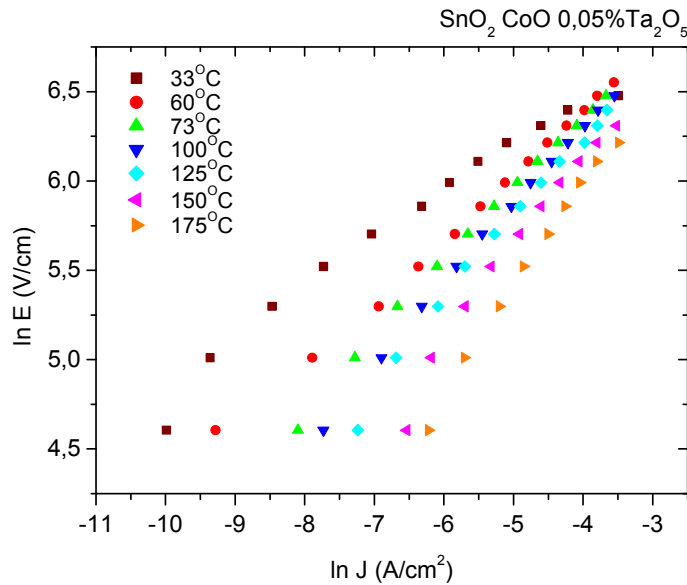


Figura 4.31: Curva característica $\ln E$ em função de $\ln J$ para o sistema SnO_2 CoO 0,05% Ta_2O_5 (% em mol) sinterizado a 1350°C e, medida em diferentes temperaturas.

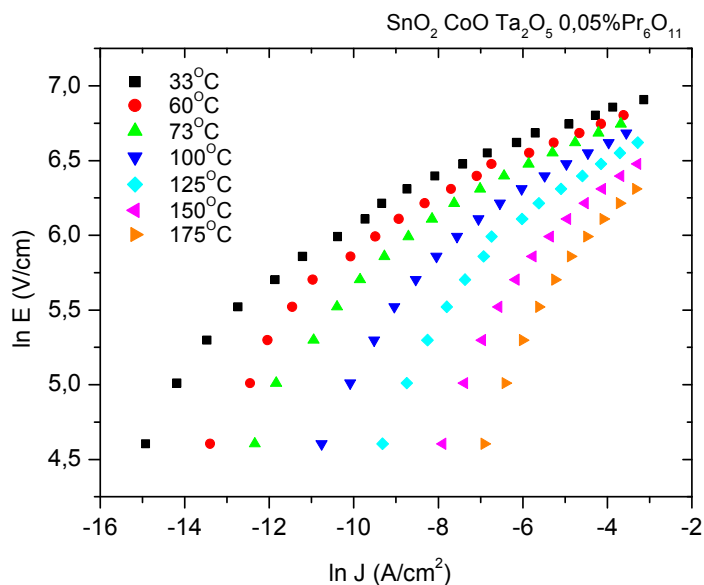


Figura 4.32: Curva característica $\ln E$ em função de $\ln J$ para o sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $0,05\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (% em mol) sinterizado a 1350°C e, medida em diferentes temperaturas.

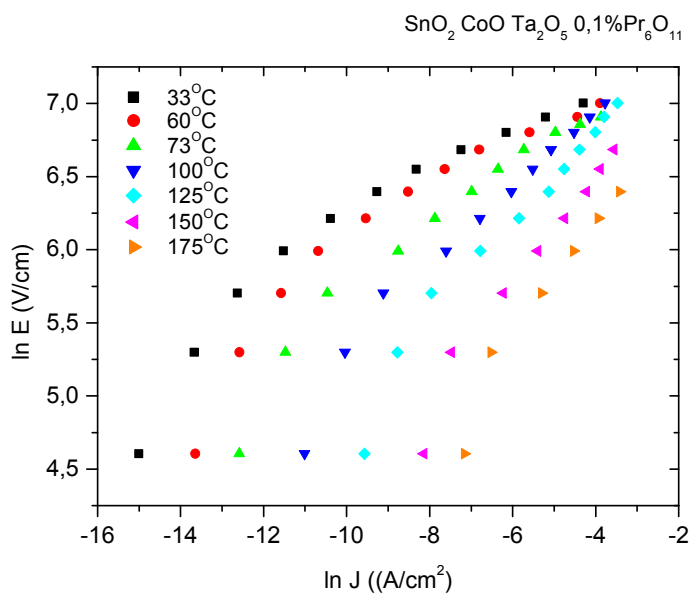


Figura 4.33: Curva característica $\ln E$ em função de $\ln J$ para o sistema SnO_2 CoO Ta_2O_5 $0,1\%\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (% em mol) sinterizado a 1350°C e, medida em diferentes temperaturas.

Na Tabela 4-10, pode ser observado o efeito da temperatura sobre as propriedades elétricas com os valores extraídos das Figuras 4.31, 4.32 e 4.33. Verifica-se uma forte influência da temperatura sobre a condutividade elétrica das cerâmicas na região ôhmica. Por outro lado, esta dependência diminui com o aumento do campo elétrico, tendendo a ser independente para valores ainda maiores de campo elétrico. Esta dependência pode ser melhor observada na Tabela 4-10, em que verifica-se uma grande diminuição dos valores de V_b com o aumento dos valores das correntes de fuga para todas as concentrações.

Tabela 4-10: Tensão de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f), coeficiente de não linearidade (α) e barreira de potencial por grão (V_b) do SnO_2 .

Sistemas (% em mol) e temperatura de ensaio em ($^{\circ}\text{C}$)	E_r (V/cm) (1mA/cm ²)	α	I_f (A) 200(V/cm)	V_b V/barreira
98,95%SnO ₂ 1,0%CoO 0,05%Ta ₂ O ₅				
33 $^{\circ}\text{C}$	319,0	8,0	$1,55 \times 10^{-4}$	0,66
60 $^{\circ}\text{C}$	208,4	4,8	$9,27 \times 10^{-4}$	0,43
73 $^{\circ}\text{C}$	185,8	4,5	$1,29 \times 10^{-3}$	0,38
100 $^{\circ}\text{C}$	154,3	4,0	$1,74 \times 10^{-3}$	0,32
125 $^{\circ}\text{C}$	135,8	3,8	$2,04 \times 10^{-3}$	0,28
150 $^{\circ}\text{C}$	75,4	2,9	$3,39 \times 10^{-3}$	0,16
175 $^{\circ}\text{C}$	66,1	2,8	$5,49 \times 10^{-3}$	0,14
98,90%SnO ₂ 1,0%CoO 0,05%Ta ₂ O ₅ 0,05%Pr ₆ O ₁₁				
33 $^{\circ}\text{C}$	708,0	17	$1,40 \times 10^{-5}$	0,80
60 $^{\circ}\text{C}$	634,8	16,8	$5,89 \times 10^{-5}$	0,88
73 $^{\circ}\text{C}$	566,9	13,7	$1,76 \times 10^{-5}$	0,79
100 $^{\circ}\text{C}$	465,5	10,6	$7,38 \times 10^{-5}$	0,64
125 $^{\circ}\text{C}$	377,7	8,8	$2,59 \times 10^{-4}$	0,52
150 $^{\circ}\text{C}$	224,0	5,7	$9,50 \times 10^{-4}$	0,31
175 $^{\circ}\text{C}$	126,7	4,0	$2,46 \times 10^{-3}$	0,18
98,85%SnO ₂ 1,0%CoO 0,05%Ta ₂ O ₅ 0,1%Pr ₆ O ₁₁				
33 $^{\circ}\text{C}$	853,0	17,0	$7,11 \times 10^{-5}$	1,15
60 $^{\circ}\text{C}$	794,6	14,0	$1,81 \times 10^{-5}$	1,06
73 $^{\circ}\text{C}$	613,9	11,2	$4,21 \times 10^{-5}$	0,82
100 $^{\circ}\text{C}$	496,7	6,9	$3,61 \times 10^{-5}$	0,67
125 $^{\circ}\text{C}$	410,4	5,9	$1,55 \times 10^{-4}$	0,55
150 $^{\circ}\text{C}$	239,4	4,8	$5,28 \times 10^{-4}$	0,32
175 $^{\circ}\text{C}$	175,5	4,7	$1,53 \times 10^{-3}$	0,24

4.5.1 Cálculo da altura de barreira e da constante β em função da temperatura.

Nas Figuras 4.34, 4.37 e 4.40 são apresentadas as curvas $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ em diversas temperaturas para os sistemas SnO_2 CoO 0,05% Ta_2O_5 , SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,05% Pr_6O_{11} , SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,1% Pr_6O_{11} (% em mol), respectivamente. As Figuras 4.35, 4.38 e 4.41 foram extraídas as curvas paralelas a partir das Figuras 4.34, 4.37 e 4.40 e, extrapoladas para valores de $E=0$. A partir dos vários valores de $\ln J$ em diferentes temperaturas, obtidos pela interseção das curvas com o eixo, construí-se os gráficos $\ln J \times 1/T$ que são mostrados nas Figuras 4.36, 4.39, 4.42.

Desta forma, pela inclinação da curva calculou-se a energia de ativação para o transporte eletrônico. Na equação 4.3, o valor de β está relacionado com a largura da barreira de potencial pela expressão 4.4. Portanto, para um tamanho de grão fixo, tem-se uma relação proporcional inversa entre β e ω . Os valores de β , calculados para diferentes temperaturas, foram obtidos pelas inclinações das curvas referentes às Figuras 4.35, 4.38, 4.41, cujos valores são apresentados na Tabela 4-11.

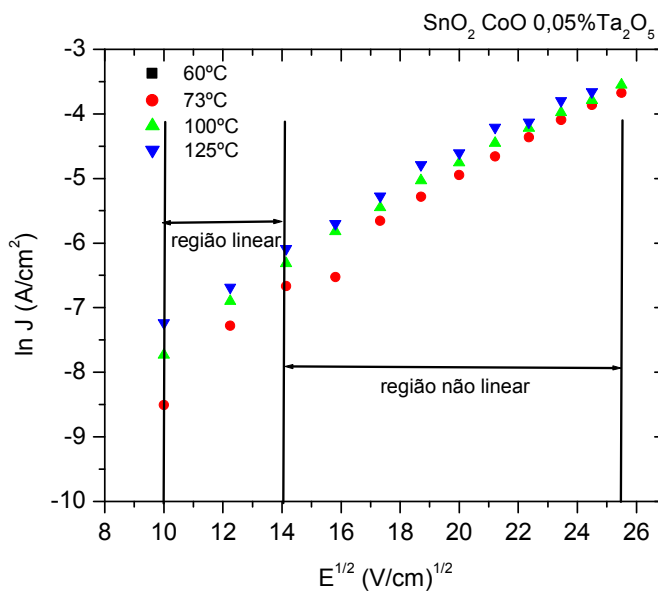


Figura 4.34: Curvas características $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para o sistema SnO_2 CoO 0,05% Ta_2O_5 (% em mol) em diferentes temperaturas.

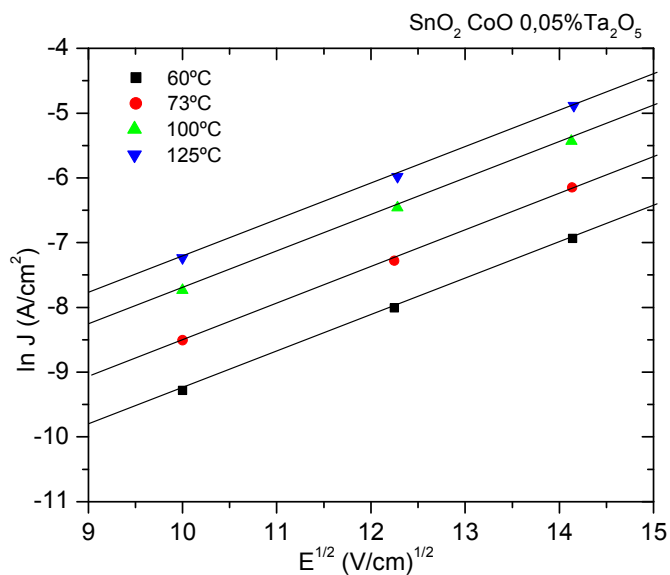


Figura 4.35: Extrapolação dos pontos das curvas paralelas $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para valores de $E = 0$ para o sistema SnO₂ CoO 0,05%Ta₂O₅ (% em mol) em diferentes temperaturas.

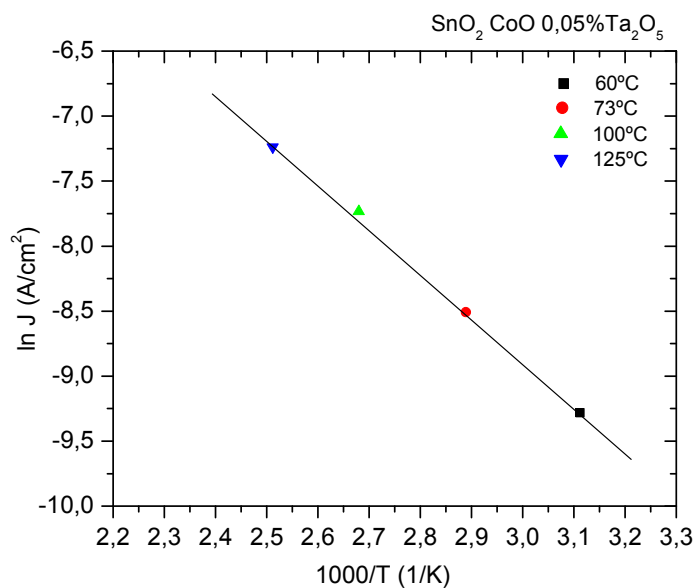


Figura 4.36: $\ln J$ em função de $1/T$ do sistema SnO₂ CoO 0,05%Ta₂O₅ (% em mol) em diferentes temperaturas.

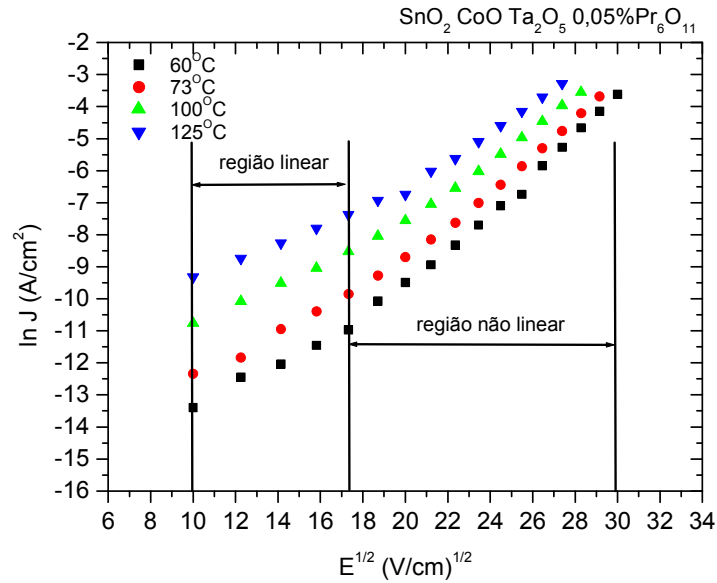


Figura 4.37: Curvas características $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ do sistema $SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,05\%Pr_6O_{11}$ (% em mol) em diferentes temperaturas.

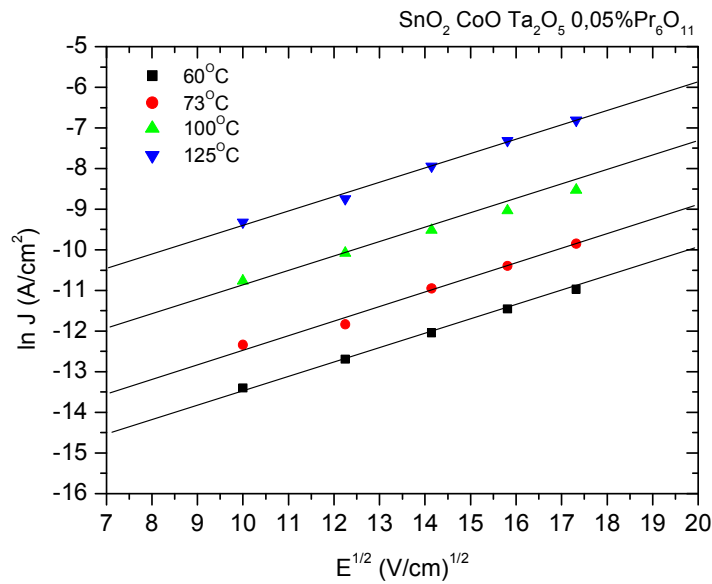


Figura 4.38: Extrapolação dos pontos das curvas paralelas $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para valores de $E = 0$ do sistema $SnO_2 CoO Ta_2O_5 0,05\%Pr_6O_{11}$ (% em mol) em diferentes temperaturas.

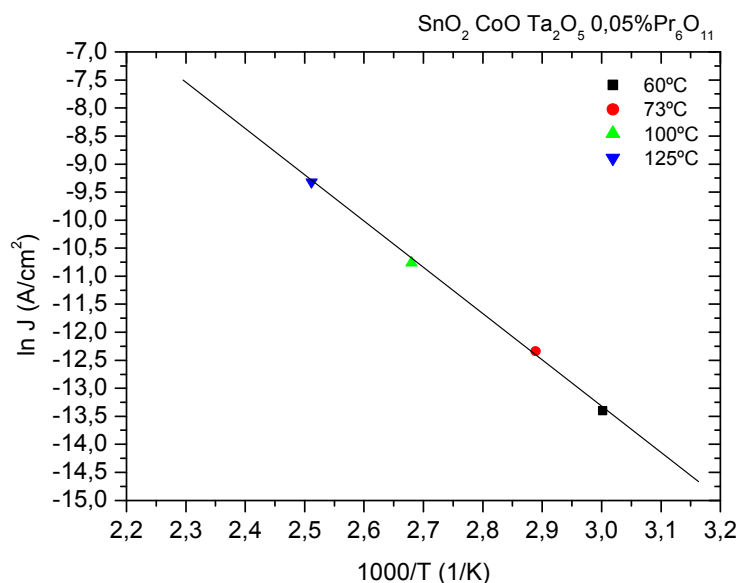


Figura 4.39: $\ln J$ em função de $1/T$ do sistema SnO₂ CoO Ta₂O₅ 0,05%Pr₆O₁₁ (% em mol) em diferentes temperaturas.

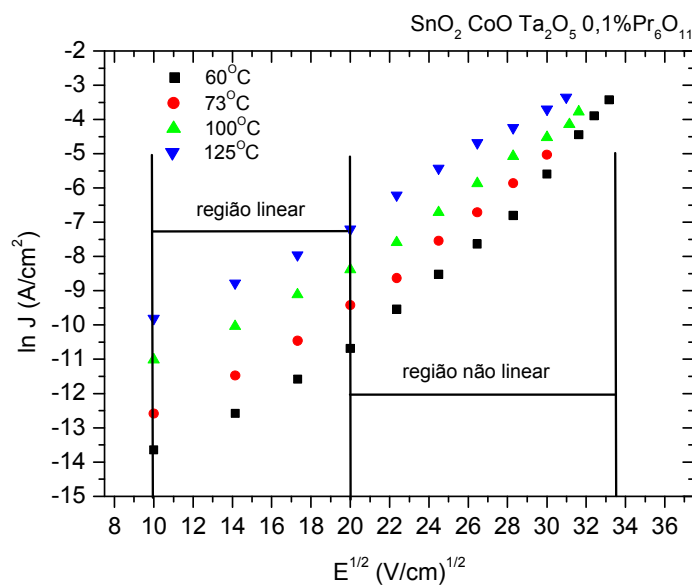


Figura 4.40: Curvas características $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ do sistema SnO₂ CoO Ta₂O₅ 0,1%Pr₆O₁₁ (% em mol) em diferentes temperaturas.

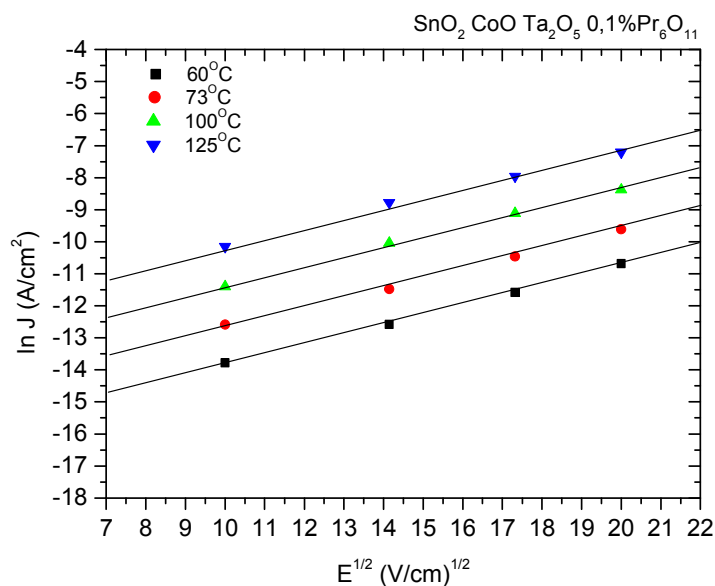


Figura 4.41: Extrapolação dos pontos das curvas paralelas $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para valores de $E = 0$ do sistema SnO₂ CoO Ta₂O₅ 0,1%Pr₆O₁₁ (% em mol) em diferentes temperaturas.

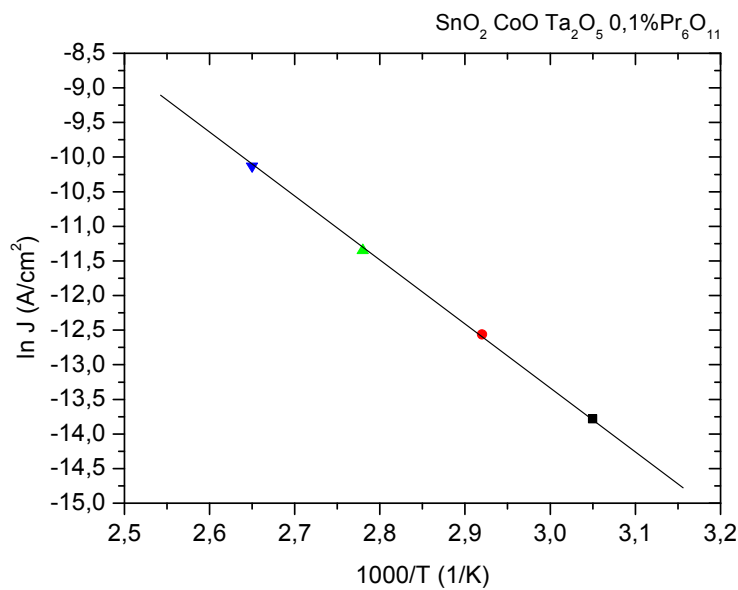


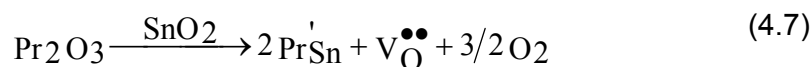
Figura 4.42: $\ln J$ em função de $1/T$ do sistema SnO₂ CoO Ta₂O₅ 0,1%Pr₆O₁₁ (% em mol) em diferentes temperaturas.

Tabela 4–11: Valores da altura de barreira de potencial (ϕ_b) e do parâmetro (β) para o modelo de emissão termiônica do tipo Schottky.

Sistemas varistores, tempo e temperatura de sinterização	ϕ_b (ev)	β ($V^{-1/2} \cdot \text{cm}^{1/2}$) $\times 10^3$
98,95%SnO ₂ 1,0%CoO 0,05%Ta ₂ O ₅ 2h/1350°C	0,27	15,57
98,90%SnO ₂ 1,0%CoO 0,05%Ta ₂ O ₅ 0,05%Pr ₆ O ₁₁ 2h/1350°C	0,69	9,64
98,85%SnO ₂ 1,0%CoO 0,05%Ta ₂ O ₅ 0,1%Pr ₆ O ₁₁ 2h/1350°C	0,75	8,52

Considerando a relação $\beta \propto \frac{1}{\sqrt{n\omega}}$, sendo n o número de grãos por unidade de comprimento e, ω a largura da barreira de potencial, para valores aproximados de tamanho médio de grão, pode ser feito uma análise comparativa.

De acordo com a Tabela 4-11, verifica-se que para as concentrações de 0,05% e 0,1% de Pr₆O₁₁ (em mol), os tamanhos médios de grãos foram bastante próximos. Portanto, verifica-se que quando a concentração de Pr₆O₁₁ foi adicionada em dobro ao sistema ternário básico, houve um aumento na largura da barreira de potencial. Isto significa que pequena quantidade de óxido de praseodímio pode estar segregada no contorno de grão e, criar defeito atômico segundo a reação de estado sólido dado pela equação 4.7:



Esta segregação de óxido de praseodímio pode ser observada pelo aumento da barreira de potencial de 0,69 para 0,75 eV. Embora não tenha sido possível comprovar a existência de praseodímio no contorno de grão com as técnicas experimentais empregadas neste trabalho, em varistores de óxido de zinco apesar da baixa solubilidade do Praseodímio no ZnO, pequenas quantidades podem segregar na interface substituindo átomos de zinco, tal como comprovado experimentalmente por microscopia eletrônica de transmissão por Sato [83].

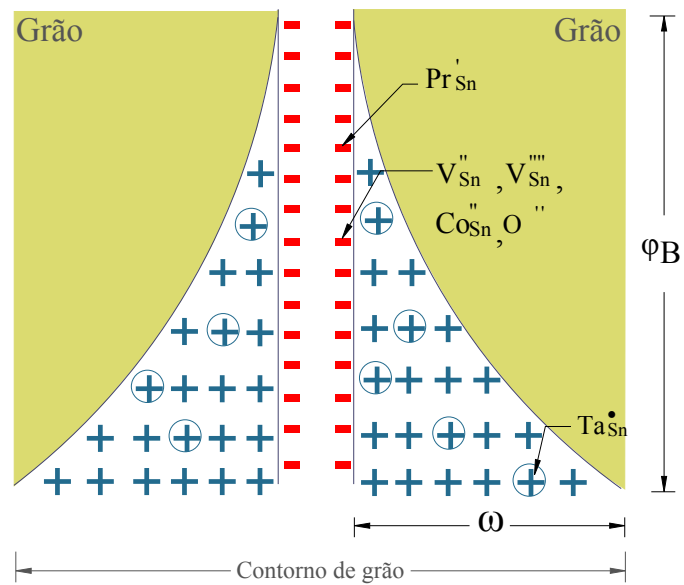


Figura 4.43: Modelo de defeito atômico proposto para a formação da barreira de potencial nos contornos de grãos com a adição de Pr_6O_{11} .

5 - CONCLUSÕES

As composições com óxido de praseodímio após o processo de sinterização apresentaram elevada densificação, chegando até a 93,63% em relação à densidade teórica do SnO_2 , para a concentração igual a 0,1% em mol do dopante. De uma forma geral, as composições com Pr_6O_{11} apresentaram densidades relativas superiores ao do sistema ternário básico SnO_2 CoO Ta_2O_5 .

Por DRX foi possível à detecção de uma fase secundária presente em todas as amostras, esta fase apresenta estequiometria $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, estanato de praseodímio. O aumento da concentração de Pr_6O_{11} na composição básica foi acompanhado pelo aumento da intensidade dos picos relativos a esta segunda fase. Pela técnica de EDS confirmou-se a presença de estanato de praseodímio precipitado no interior dos grãos e nos contornos de grãos.

Através do método de Rietveld obteve-se a quantificação do estanato de praseodímio em relação à fase cassiterita e, verificou-se que com o aumento em 10 vezes na concentração de Pr_6O_{11} , ou seja, o aumento de 0,05% para 0,5% em mol de Pr_6O_{11} na composição básica a fase espinélio $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ também foi aumentada em 10 vezes.

A variação do tamanho médio de grão foi de 20,77 μm a 4,28 μm quando a concentração de Pr_6O_{11} variou de 0,05% a 0,5% em mol, ou seja, a presença dos precipitados no contorno de grão ocasionou uma diminuição máxima de 5 vezes o tamanho médio de grão original.

Os refinamentos de Rietveld permitiram também determinar efeitos de orientação preferências e micro-absorção, variações do volume e, tamanho médio de cristalitos nas amostras. Para concentrações em até 0,05% de Pr_6O_{11} em mol ocorreu um aumento no volume da célula unitária. À medida que a concentração de Pr_6O_{11} aumentou verificou-se uma diminuição do volume da célula.

Com exceção da composição contendo 0,5% em mol de Pr_6O_{11} , todas as outras composições apresentaram comportamento elétrico não linear, com grande diminuição da corrente de fuga na presença de Pr_6O_{11} na composição dos varistores.

O valor da tensão de ruptura aumentou praticamente 5 vezes com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} de 0 a 0,3% em mol no sistema básico. Este

aumento na tensão de ruptura está relacionado com os precipitados de $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ na redução do tamanho médio de grão.

Para as composições contendo 0,05 e 0,1% em mol de Pr_6O_{11} o coeficiente de não linearidade obtido foi de 17. Por outro lado, com a adição de 0,3% em mol Pr_6O_{11} o coeficiente de não linearidade foi drasticamente reduzido apresentando valor igual 8,6. Para a composição contendo 0,5% em mol de Pr_6O_{11} a resposta foi linear, ou seja, deixou de apresentar comportamento varistor. Assim, pode-se atribuir um valor limite máximo de 0,1% em mol de Pr_6O_{11} na composição, sendo que acima deste valor, o efeito passou a ser deletério as propriedades elétricas devido ao caráter isolante da fase espinélio $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, a qual precipita em maiores quantidades no interior e, nos contornos de grão com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} favorecendo o aparecimento de grãos e, contorno de grão com elevada resistividade elétrica, tornando o material um resistor ôhmico.

A condutividade elétrica das cerâmicas na região ôhmica foi fortemente influenciada pela temperatura, sendo que, esta dependência diminui com o aumento do campo elétrico. Verificou-se uma grande diminuição dos valores de V_b com o aumento dos valores das correntes de fuga para todas as concentrações.

Para concentrações de 0,05% e 0,1% em mol de Pr_6O_{11} , ou seja, quando a concentração do dopante foi adicionada em dobro ao sistema básico houve alteração da barreira de potencial, o que pode estar relacionado com a segregação em pequenas quantidades de Pr_6O_{11} no contorno de grão criando defeitos atômicos.

6 -SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar caracterização elétrica em corrente alternada com o objetivo de verificar a resistividade elétrica grão-contorno de grão.
- Análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para verificar a segregação de Praseodímio na interface grão - contorno de grão.
- Estudo de degradação elétrica dos sistemas dopados com óxido de praseodímio em comparação com o sistema sem a adição deste óxido.
- Estudos sobre a microestrutura e propriedades elétricas com a adição de óxidos como Ni, Cu, Cr nos sistemas quaternários básicos para possibilitar uma melhoria nos coeficientes de não linearidade.

REFERÊNCIAS

- 1 - LEVINSON, L. M. e PHILIPP, H.R., **Zinc Oxide Varistor – A Review**, Am. Ceram. Bull. Vol. 65, p.639, 1986.
- 2 - PIANARO, S. A, **Propriedades Não Ôhmicas de Cerâmicas à Base de SnO₂**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, SP, 1995.
- 3 - JARZEBSKI, Z. M., MARTON, J. P., **Physical Properties of SnO₂ Materials. II Electrical Properties**. J. Electrochem Soc., 1976.
- 4 - ORLANDI, M. O., **Caracterização de Sistemas Varistores à Base de SnO₂-MnO₂**, Dissertação Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, SP, 2002.
- 5 - LEITE, D. R., **Caracterização Elétrica de Cerâmicas à Base de SnO₂ Dopadas com Mn, Nb e Cr**, Dissertação Mestrado, UNESP, Araraquara. SP, 2002.
- 6 - OLIVEIRA, M. M.; SOARES Jr, P. C.; BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A., **Grain-boundary Segregation and Precipitates in La₂O₃ and Pr₂O₃ Doped SnO₂-CoO Based Varistors**, Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, p. 1875 - 1880, 2003.
- 7 - ANTUNES, A. C. **Influência de Dopantes nas Características Varistoras do SnO₂**, Tese Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, SP, 1997.
- 8 - MATSUOKA, M., **Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics**, Journal Applied Physics, Tokyo, Vol.10, p.736 - 746, 1971.
- 9 - LEVINSON, L. M. e PHILIPP, H.R., **Physics of Metal Oxide Varistor**. Journal of. Applied Physics, vol. 46, issue 37, p. 1332 - 1341, 1975.
- 10 - LEVINSON, L. M. e PHILIPP, H.R., **High-Frequency and High – Current Studies of Metal Oxide Varistor**. ibid. (7), 1997.
- 11 - MORRIS, W. G., **Physical Properties of The Electrical Barriers in Varistors**, Journal of Vacuum Science and Technology, vol.13, issue 4, p. 926 - 931, 1976.
- 12 - WONG, J., **Barrier Voltage Measurement in Metal Oxide Varistor**. Journal Applied. Physics, vol. 47, p. 4971 - 4974, 1976.
- 13 - GUPTA, T. K., CARLSON, W.G., **Barrier Voltage and Its Effect on Stability of ZnO Varistor**, Journal of Applied Physics, vol.53, issue 11, p. 7401 - 7409, 1982.
- 14 - KEMENAD, V. J. T. C., EIJNTHOVEN, R. K., **Direct Determination of Barrier Voltage in ZnO Varistor**, Journal Applied Phys., vol. 50, issue (2), p. 938 - 941, 1979.

- 15 - CALLISTER, W.D.JR., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Editora LTC, 5ª Edição, p. 415 - 422, São Paulo, 2000.
- 16 - VARELA, J. A.; LONGO, E.; BARELLI, N.; TANAKA, A.A. S. e MARIANO W. A., **Sinterização do Óxido de Estanho em Várias Atmosferas**, Cerâmica, vol. 31, p.191 – 195, 1985.
- 17 - JARZEBSKI, Z.M. e MARTON, J.P., **Physical Properties of SnO₂ Material**, J. Electrochem. Soc., 1976.
- 18 - MUNNIX, S., SCHMEITS, M., **Electronic Structure of Tin Dioxide Surface**, Physics. Review, vol. B27, issue 12, p.7624 - 7635, 1983.
- 19 - BAUR, V. W., **Über die Verfeinerung der Kristallstruktur – Bestimmung Einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO₂, SnO₂, GeO₂ und MgF₂**, Acta Crystallographica., vol. 9, p.515 - 520, 1956.
- 20 - WEST, A. R., **Solid State Chemistry and Its Application**, New York: Wiley, 1984.
- 21 - SVANE, A. E ANTONICK, E., **Electronic Structure of Rutile SnO₂, GeO₂ e TeO₂**, Journal of Physics Chemistry Solids, vol. 48 (2), p. 171 - 180, 1987.
- 22 - ROBERTSON, J., **Defect Levels of SnO₂**, Physical Review, vol. B30, p. 3520 - 3522, 1984.
- 23 - SEMANCIK, S. FRYBERGER, T. B., **Model Studies of SnO₂ Based Gas Sensor: Vacancy Defects and Pd Additive Effects**, Sensor and Actuators, Chemical , vol.1, issues 1-6, p. 91 - 102, 1990.
- 24 - KOHNKE, E. E., **Electrical And Optical Properties of Natural Stannic Oxide Crystals**, Journal Physical Chemical Solids, Vol. 23, p. 1557 - 1562, 1962.
- 25 - VARELA, J. A.; LONGO, E.; BARELLI, N.; TANAKA, A. A. S. e MARIANO W. A., **Sinterização do Óxido de Estanho em Várias Atmosferas**, Cerâmica, vol. 31, p. 191-195, 1985.
- 26 - MCALEN, J. F., MOSELEY, P. T. NORRIS, J. O. W., WILLIAMS, D. E., **Tin Oxide Based Gas Sensor**, Materials Chemistry and Physics, vol. 17, issue 6, p. 577-583, 1987.
- 27 - VARELA, J. A., WHITTEMORE, O. J. , LONGO, E., **Pore Size Evolution Sintering of Ceramic Oxide**, Ceramic International, vol. 16, issue 3, p. 177 - 189, 1990.
- 28 - KIMURA, T., INADA, S., YAMAGUCHI, T., **Microstructure Development in SnO₂ With and Without Additives**, Journal of Materials Science, vol. 24, p.220 - 226,1989.

- 29 - PARIA, M. K., MAITI, H. S., **Electrical Conductivity of Polycrystalline Tin Dioxide and Its Solution With ZnO**, Journal of Materials Science, vol.18, p. 2101 - 2107, 1983.
- 30 - UEMATSU, K., KATO, Z., UCHIDA, N. e SAITO, K., **Electrical Conductivity of Antimony Doped Tin Dioxide Prepared by Hot Isostatic Pressing**, Journal American Ceramic Society, vol. 70 (7), p. 142 - 143, 1987.
- 31 - LEE, J. H., PARK, S. J., HIROTA, K., **Temperature Dependence of Electrical Conductivity in Polycrystalline Tin Oxide**, Journal American Ceramic Society, vol. 73, issue 9, p. 2771 - 2774, 1990.
- 32 - LEITE, E. R, CERRI, J. A., LONGO, E. VARELA, J. A., **Sintering of Undoped SnO₂**, Cerâmica, Vol49, p. 87-91, 2003.
- 33 - LEITE, E. R, CERRI, J. A., LONGO, E. VARELA, J. A., PASKOCIMA, C. A., **Sintering of Ultrafine Undoped SnO₂ Powder**. Journal of the European Ceramic Society, vol. 21, p. 669-675, 2001.
- 34 - GOODMAN, J. T., GREEG, S. J., **The Production of Active Solids by Thermal Decomposition. Part XI. The Heat Treatment of Precipitated Stannic Oxide**. Journal American Ceramic Society, 1960.
- 35 - JOSS, H. D., **Initial Stage Sintering of Tin Oxide**, Master-Thesis, University of Washington, 1975.
- 36 - KRÖGER, F. A., VINK, H. J., **Solid State Physics**, Academic Press Inc., Book Review, New York , vol. 5, p.236, 1957.
- 37 - PARDOEN, B., DUVIGNEAUD, P. H., PLUMAT, **Effect of Impurities on the Sintering of SnO₂**, Silic Ind., vol. 43, p.73, 1978.
- 38 - TAKAHASHI, J.; YAMAI, I. e SAITO, H., **Effect of Nb₂O₅ Additive on the Sintering of SnO₂**, Journal Ceramics Society Japan, vol. 83, p. 362 - 366, 1975.
- 39 - UEMATSU, K.; MIZUTANY, N. e KATO, M., **Electrical Property of High Purity Tin Dioxide Doped With Antimony**, Journal of Materials Science, vol. 22 (3), p. 915 - 918, 1987.
- 40 - GOUVÊA, D., **Sinterização e Propriedade Elétrica do SnO₂ Dopado Com Nb₂O₅**, Dissertação de Mestrado, UNESP/Araraquara, 1989.
- 41 - ANTUNES, S. R. M., **Contribuição ao Estudo da Síntese, Catálise e Influência do Nióbio em SnO₂**, Tese de Doutorado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, UFSCar/São Carlos, 1993.
- 42 - PARIA, M. K. e MAITI, H. S., **Electrical Conductivity of Polycrystalline Tin Dioxide and Its Solid Solution With ZnO**, Journal of Materials Science, vol.

18, p. 2101 - 2107, 1982.

- 43 - PENNISI, L. – **Una Panoramica Sui Ceramiche Avanzati, con Particolare Riferimento ai Semiconduttori a Base di Diossido di Stagno**, Giornate di Studio su Aspetti Innovativi Della Tecnologia Cerâmica, 71, 1987.
- 44 - Li, C., WANG, J., SU, W., CHEN, H., ZHONG, W., ZHANG, P., **Effect of Mn^{+2} on the Electrical Nonlinearity of (Ni-Nb)-Doped SnO_2 Varistor**, Ceramics International, vol. 27 , p. 665 - 659, 2005.
- 45 - VARELA, J.A, CERRI,J.A., LEITE, E.R., LONGO, E., M. SHAMSUZZOHAC, R.C.,BRADT, C., **Microstructural Evolution During Sintering of CoO Doped SnO_2 Ceramics**, Ceramics International, vol. 25, p. 253 - 256,1999.
- 46 - PARRA, R., VARELA, J.A., ALDÃO, C.M., CASTRO, M.S., **Electrical and Microstructural Properties of (Zn, Nb, Fe) - Doped SnO_2 Varistor System**, Ceramics International, vol. 31, issues 5, p. 737 - 742, 2005.
- 47 - QI PENG, WANG, J.F, SU, W.B., CHEN, H. C., ZANG, G.Z., WANG, C.M., MING, B.Q., **(Er, Co, Nb)-Doped SnO_2 Varistor Ceramics**, Materials Chemistry and Physics, vol. 31, issues 5, p. 578 - 584, 2005.
- 48 - OLIVEIRA, M., M., BUENO, P., R., LONGO, E., VARELA, J.A., **Influence of La_2O_3 , Pr_2O_3 and CeO_2 on The Properties Of SnO_2 Multicomponent Varistor**, Materials Chemistry and Physics, vol. 74, p. 150 - 153, 2002.
- 49 - FILHO, F.M., SIMÕES, A.Z., RIES, A., SILVA, P. I., PERAZOLLI, L., LONGO, E., VARELA, J.A., **Influence of Ta_2O_5 on The Properties of ZnO-And CoO – Doped SnO_2 Varistors**, Ceramics International, vol. 30, p. 2277 - 2281, 2004.
- 50 - FILHO, F.M., SIMOES, A.Z., RIES, A., SOUZA, E. C., PERAZOLLI, L., CILENSE, M., LONGO, E., VARELA, J. A., **Investigation of Electrical Properties of Tantalum Doped SnO_2 Varistor System**, Ceramics International, vol. 31, p. 399 - 404, 2005.
- 51 - WANG, C. M, WANG, J. F., CHEN, H. C., SU, W. B. ZANG, G. Z. QI, P. **Improvement In The Non-linear Electrical Characteristics of The SnO_2 . CoO. Ta_2O_5 Varistor Material With La_2O_3 Additive**, Materials Chemistry and Physics, vol. 92, p. 118 - 122, 2005.
- 52 - GUPTA, T.K. e CARLSON, W.G., **A Grain – Boundary Defect Model for Instability/Stability of a ZnO Varistor**, Journal of Materials Science, vol. 20, p. 3487 - 3900,1985.
- 53 - LEITE, E. R., VARELA, J. A. , LONGO, E., **A New Interpretation for The Degradation Phenomenon of ZnO Varistor**, Journal of Materials Science, vol.27, p.5325 - 5329,1992.
- 54 - BUENO, P. R., PIANARO, A. S., PEREIRA, E. C., BULHÕES, L. O. S., LONGO, E. VARELA, J. A., **Investigation of the Electrical Properties of**

- SnO₂ System Using Impedance Spectroscopy**, Journal Applied Physics, vol. 84, p. 3700 – 3705, 1998.
- 55 - PIANARO, S. A., BUENO, P.R., OLIVI, P., LONGO, E., VARELA, J. A., **Electrical Properties of a SnO₂ - Base Varistor**, Journal of Materials Science, vol. 9, p. 159 - 165, 1998.
- 56 - BUENO, P.R., **Nature of The Schottky-type Barrier of Dense SnO₂ System Displaying Highly Nonohmic Behavior**, Journal Applied Physics, vol. 88, p. 6545 - 6548, 2000.
- 57 - SZE, S. M., **Physics of Semiconductor Devices**, Journal New York, Wiley Interscience, p. 878, 1981.
- 58 - FRENKEL, J., **On Pre-breakdown Phenomena in Insulator and Electronic Semi-Conductor**. Physical Review, vol. 53, p. 647 - 652, 1983.
- 59 - BERNASCONI, J. KLEIN, H. P., KNECHT, B., STRASSLER, S., **Zinc Oxide Based Varistor: A Possible Mechanism**, Solid State Communication, vol. 20, issue 11, p. 1053 - 1056, 1976.
- 60 - RIETVELD, H. M., **Line Profiles of Neutron Powder – Diffraction Peaks for Structure Refinement**, Acta Crystallography, vol. 22, p. 151 - 152, 1967.
- 61 - RIETVELD, H. M., **A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure**, Journal Applied. Crystallography, vol. 2, p. 65 - 71, 1969.
- 62 - MENDELSON, M.I., **Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics**. Journal American. Ceramic Society, vol. 8, p. 443 - 446, 1969.
- 63 - FAYAT, J.; CASTRO, M. S., **Defect Profile and Microstructural Development in SnO₂-Based Varistors**, Journal European Ceramic Society, vol.23, p. 1585 - 1591, 2003.
- 64 - PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; **Electrical Properties of a SnO₂-Based Varistor**, Journal Materials Society, Material Electronic, vol. 9, p. 159 - 165, 1998.
- 65 - KINGERY, W. D. & BOWEN, H. K. & HULMANN, D. R., **Introduction of Ceramics**, 1975.
- 66 - YOUNG, R. A.; WILES, D. B., **Profile Shape Function in Rietveld Refinements**, Journal Applied Crystallography, vol. 15, p. 430 - 438, 1982.
- 67 - YOUNG R. A., SAKTHIEL A., MOSS T. S., PAIVA SANTOS, C. O., **DBWS-9411. An Upgrade of the DBWS. Programs For Rietveld Refinements With Pc An Mainframe Computers**, Journal Applied Crystallography, vol. 28, p. 366 - 367, 1995.

- 68 - IZUMI, F., **A Rietveld - Analysis Program for X-Ray Powder Spectro - Diffractometry**, National Institute for Research in Inorganic Materials, vol. 14, issue 2, p. 106 - 110, 1999.
- 69 - KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E., **X-Ray Diffraction Procedures For: Polycrystalline And Amorphous Materials**, John Wiley & Sons, New York 2ª edição, 1974.
- 70 - YOUNG, R. A., **Pressing the Limits of Rietveld Refinement**, Australian Journal of Physics, vol. 41, p. 297 - 310, 1988.
- 71 - STOKES, A. R., **A numerical Fourier – Analysis Method for the Correction of Widths and Shapes Lines on X – Ray Powder Photographs**, Proceedings of the Physical Society of London, vol. 61, p. 382 - 391, 1948.
- 72 - STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C., **The Diffraction of X Rays by Distorted Crystal Aggregates – I**, Proc. Phys. Soc., v. 56, p. 174 - 181, 1944.
- 73 - HOWARD, C. J.; HILL, R. J.; SUFI, M. A. M., **Quantitative Phase Analysis From Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method**, Journal Applied Crystallography, vol. 20, p. 467 - 474, 1987.
- 74 - PAIVA – SANTOS, C.O., **Caracterização de Materiais Pelo Método de Rietveld com Dados de Difração por Policristais – Aplicações do Método de Rietveld**, Instituto de Química – Unesp, 2003.
- 75 - OLIVEIRA, M.M., SOARES, P. C., BUENO, P.R., LEITE, E. R., LONGO E. , VARELA J. A., **Grain-Boundary Segregation And Precipitates in La₂O₃ And Pr₂O₃ Doped SnO₂ CoO – Based Varistor**, Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, p.1875 - 1880, 2003.
- 76 - MOREIRA, M. L., **Preparação e Caracterização de Varistores de Baixa Tensão a Base de SnO₂**, Tese de Mestrado, UEPG, 2005.
- 77 - ASOKAN, T., FREER, R., **Characterization of Spinel Particles in Zinc Oxide Varistor**, Journal of Materials Science, vol. 25, p. 2447 - 2453, 1990.
- 78 - INADA, M., **Microstructure of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics**, Journal Applied Physics, vol. 17, p. 673 - 677, 1978.
- 79 - KRASEVEC, V., TRONTELJ, M., GOLIC, L., **Transmission Electron Microscope Study of Antimony Doped Zinc Oxide Ceramic**, Journal American Ceramic Society, vol. 74, p. 760 - 766, 1991.
- 80 - KIM, J., KIMURA, T., YAMAGUCHI, T., **Microstructure Development in Sb₂O₃ – Doped ZnO**, Journal of Materials Science, vol. 24, p. 2581 - 2586, 1989.
- 81 - KIM, J., KIMURA, T., YAMAGUCHI, T., **Sintering of Sb₂O₃ – Doped ZnO**, Journal of Materials Science, vol. 24, p. 213 - 219, 1989.

- 82 - KIMURA, T., KAJIYAMA, H., KIM, J., YAMAGUCHI, T., **Effect of Inclusion Size on The Densification of ZnO- $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$** , Journal American Ceramic Society, vol. 72, p. 140 - 141, 1989.
- 83 - Sato Y., Yodogawa M., Yamamoto T., Shibata N., Ikurara Y., **Dopant Segregation Controlled ZnO Single Grain Boundary Varistor**, Applied Physics Letters, vol. 86, p. 1120 – 1123, 2005.