

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E MATERIAIS – PPGE3M
LABORATÓRIO DE BIOMATERIAIS & CERÂMICAS AVANÇADAS – LABIOMAT**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DO TiO_2
DOPADO COM ÓXIDO DE ESTRÔNCIO VISANDO SUA APLICAÇÃO
COMO VARISTORES**

Tiago Delbrücke

Porto Alegre, novembro de 2016

Tiago Delbrücke

Caracterização microestrutural e elétrica do TiO_2 dopado com óxido de estrôncio visando sua aplicação como varistores

Orientador: Dra. Vânia Caldas de Sousa

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - *PPGE3M* - da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - *UFRGS* (área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Porto Alegre, novembro de 2016

Tese de Doutorado sob o título "*Caracterização microestrutural e elétrica do TiO₂ dopado com óxido de estrôncio visando sua aplicação como varistores*", defendido por Tiago Delbrücke e aprovada em Novembro de 2016, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Doutorando: MSc. Tiago Delbrücke

Orientador: Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa

Banca examinadora:

Prof. Dr. Jose Ramon Jurado Egea (CSIC - Espanha)

Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro (UEPG)

Prof. Dr. Sergio da Silva Cava (UFPEl)

Prof. Dr. Altair Sória Pereira (UFRGS)

Dedicatória

Para meus pais, *Ana Noely* e *Celso* e irmãs pelo apoio e amor incondicional.
A *Ana Cândida* pelo companheirismo e paciência.

Vitae do candidato

Engenheiro Mecânico pela *UNIJUI* (2010).

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela *UFPEL* (2012).

A dúvida é o princípio da sabedoria.

Aristóteles

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos para:

– a professora doutora, Vânia Caldas de Sousa, por ser antes de orientadora, amiga. Pela confiança, orientação e incentivo;

– ao pesquisador doutor, Jose Ramon Jurado Egea (Pepito), do *ICV* de Madrid / Espanha, pela enorme contribuição e divertidas explicações a respeito do trabalho e da vida;

– ao professor doutor, Sidnei Antônio Pianaro, da *UEPG* pela paciência nas explicações e contribuições no trabalho;

– ao professor doutor, Sergio da Silva Cava, da *UFPEL*, que me orientou no mestrado e me incentivou a ingressar no doutorado;

– aos alunos de iniciação científica Carolina Trento e Leandro Segat Perini, pelas suas contribuições na execução das atividades laboratoriais;

– a colega Nathália Oderich Muniz, pelo auxílio no *MEV* e intermináveis discussões políticas (estamos vivendo o processo de impeachment da presidente *Dilma*);

– aos colegas de *LABIOMAT*, pelo incentivo e apoio nos momentos complicados, aqueles em que a medida da errada e se quer largar tudo!;

– ao André Guimarães e Maria Manuela, da *Metrohm*, pelo auxílio na "doma" do potenciômetro para realização das medidas de impedância;

– a minha companheira, Ana Cândida, pelo apoio e grande incentivo;

– aos meus pais, Celso Delbrücke e Ana Noely Delbrücke, que com muita luta e perseverança, criaram e educaram os três filhos. Eles foram, são e sempre serão a minha referência;

– ao *PPGE3M*;

– a *CAPES*, pelo suporte financeiro.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a influência da adição do SrO no comportamento varistor do TiO_2 . As concentrações utilizadas de SrO foram: 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 mol %. O processamento empregado foi o método convencional de mistura de óxidos, onde os reagentes foram submetidos ao moinho de bolas para homogeneização, utilizando PVA como agente plastificante. A sinterização, em forno convencional ocorreu nas temperaturas de 1200, 1300 e 1400°C durante 1 h com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. Pelas imagens de MEV foi possível observar a evolução microestrutural das amostras com o aumento da temperatura de sinterização. Relacionando análises de MEV , densidade e dilatométrica, foi possível se chegar a uma temperatura de sinterização considerada ideal para aplicação em sistemas varistores de 1400°C. Nas micrografias das amostras sinterizadas a 1400°C foi possível observar uma microestrutura com características morfológicas adequadas para varistores. Juntamente com a análise de EDS , acoplada ao MEV e mapeamento de raios X , identificou-se a presença de Sr na região do contorno de grão das amostras contendo 0,50 e 1,00 mol %, sendo que com a concentração de 1,00 mol % o Sr mostrou-se distribuído de maneira mais uniforme na região do contorno de grão. Para concentrações superiores a 1,00 mol %, ocorre a precipitação do Sr além do contorno de grão, a análise de EDS e mapeamento de raios X aponta além do Sr o O , indicando a formação de $SrTiO_3$. As medidas elétricas em corrente contínua realizadas em temperatura ambiente apontam um melhor coeficiente não linear de 5,50 para composição contendo 1,00 mol % de SrO . Para o modelamento da barreira de potencial tipo *Schottky* foram realizadas medidas em CC (25 - 200°C), onde encontrou-se uma melhor relação altura/largura de barreira para a composição contendo 1,00 mol % de SrO , sendo proposto um modelo de barreira de potencial. Com as medidas em corrente alternada, foi possível identificar e mensurar a contribuição do grão e do contorno de grão. Também foi realizado tratamento em atmosfera oxidante, onde foi possível obter uma considerável melhora nas propriedades varistoras, $\alpha = 8,54$, com a adsorção de O_2 no contorno de grão.

Palavras-chave: varistores, TiO_2 , SrO , barreiras de potencial, microestrutura.

Abstract

In this work the influence of *SrO* in Varistor behavior of *TiO₂* is assessed. The used concentrations were *SrO*: 0.50, 1.00, 1.50 and 2.00 mol %. The applied process used conventional method of mixing oxides, where the reactants were subjected to a ball mill for homogenization using *PVA* as a plasticizer. The sintering was performed in conventional oven temperatures at the temperatures of 1200, 1300 and 1400°C for 1 h with heating and cooling rate of 5°C/min. From the *SEM* images, it is possible to identify the microstructural evolution of samples while the sintering temperature increases. Using *SEM* analysis, density and dilatometry, it is possible to obtain the optimal sintering temperature applied for varistors of 1400°C. In micrographs of the sintered samples at 1400°C it is identified a microstructure with suitable morphological characteristics for varistors. By the *EDS* analysis coupled to *SEM X-ray* mapping, is identified the presence of *Sr* in the grain boundary region samples containing 0.50 and 1.00 mol %, and the concentration of 1.00 mol % *Sr* appears to be more evenly distributed in the grain boundary region. For concentrations higher than 1.00 mol %, the precipitation of *Sr* occurs beyond the grain boundaries, and the analysis of *EDS X-ray* mapping show points beyond *Sr* and *O*, indicating the formation of *SrTiO₃*. The electrical measurements in *DC* held at room temperature showed an optical non linear coefficient of 5.50 for the composition containing 1.00 mol % of *SrO*. For the potential barrier modeling type *Schottky*, measures were carried out in *DC* (25 - 200°C) where a better height/width barrier was found with the composition containing 1.00 mol % of *SrO*, being proposed a potential barrier model. In alternating current measurements, it was possible to identify and evaluate the grain and grain boundary contribution. It was also performed treatment in an oxidizing atmosphere, where it was possible to obtain a considerable improvement in the varistor properties, $\alpha = 8.54$, with adsorption of *O₂* in the grain boundary.

Keywords: varistors, *TiO₂*, *SrO*, potential barriers, microstructure

Publicações

DELBRÜCKE, TIAGO; SCHMIDT, IGOR ; CAVA, SERGIO ; SOUSA, VANIA CALDAS .
Electrical Properties of a TiO_2 - SrO Varistor System. *Advanced Materials Research (Online)*, v. 975, p. 168-172, 2014.

DELBRÜCKE, T. ; SCHMIDT, I. ; JURADO, J. R. ; CAVA, S. ; SOUSA, V. C. . The potential barrier determination of strontium doped titanium oxide varistor. In: 58^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves. 58^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014. p. 2013-2022.

DELBRÜCKE, T. ; SCHMIDT, I. ; CAVA, S. ; SOUSA, V. C. . Electrical properties of TiO_2 - SrO varistor system. In: 6th International Conference on electroceramics, 2013, João Pessoa. Program book, 2013. v. 6.

DELBRÜCKE, T.; PIANARO, S. A.; SCHMIDT, I.; CAVA, S.; JURADO, J. R.; SOUSA, V. C.
Effect of SrO on the electrical barrier formation and microstructure of TiO_2 varistors. *Materials Chemistry and Physics*, v. 184, p. 91-100.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de símbolos e abreviações	p. 16
1 Introdução	p. 17
2 Objetivos	p. 20
2.1 Objetivo geral	p. 20
2.2 Objetivos específicos	p. 20
3 Revisão bibliográfica	p. 21
3.1 Varistores	p. 21
3.1.1 Generalidades e aplicações	p. 21
3.1.2 Curva característica de um varistor	p. 22
3.1.3 Barreiras de potencial	p. 24
3.2 Óxido de titânio	p. 28
3.2.1 Propriedades elétricas do TiO_2	p. 29
3.2.2 Varistores de TiO_2	p. 31
4 Metodologia	p. 37
4.1 Processamento	p. 38
4.2 Caracterização	p. 39
4.2.1 Caracterização física	p. 39

4.2.1.1	Difração de Raios X	p. 39
4.2.1.2	Determinação da densidade pelo método de Arquimedes	p. 39
4.2.1.3	Retração térmica linear	p. 39
4.2.1.4	Microscopia eletrônica de varredura	p. 39
4.2.2	Caracterização elétrica	p. 40
4.2.2.1	Medidas em corrente contínua a temperatura ambiente	p. 40
4.2.2.2	Medidas em corrente contínua em função da temperatura	p. 41
4.2.2.3	Medidas em corrente alternada	p. 41
5	Resultados	p. 43
5.1	Propriedades microestruturais dos varistores	p. 43
5.1.1	Estudo do processo de densificação e sinterização das amostras	p. 43
5.1.2	Evolução microestrutural durante o processo de sinterização	p. 47
5.2	Características elétricas dos varistores	p. 55
5.2.1	Medidas elétricas em corrente contínua	p. 55
5.2.2	Medidas elétricas em corrente alternada	p. 63
5.3	Efeito do tratamento térmico em atmosfera oxidante	p. 70
5.3.1	Influência na Microestrutura	p. 70
5.3.2	Contribuição para as Características Elétricas	p. 72
5.3.2.1	Medidas elétricas em corrente contínua	p. 72
5.3.2.2	Medidas Elétricas em Corrente Alternada	p. 75
6	Conclusões	p. 78
7	Sugestões de trabalhos futuros	p. 80
	Referências Bibliográficas	p. 81

Lista de Figuras

3.1	Exemplo de circuito elétrico protegido por varistor.	p. 22
3.2	Representação esquemática da curva característica de um varistor.	p. 23
3.3	Barreira de potencial no contorno de grão. ϕ_b - altura da barreira e d - largura da camada da depleção.	p. 25
3.4	Modelo de barreira de potencial proposto por <i>Gupta</i> e colaboradores.	p. 26
3.5	Diagrama esquemático da barreira de potencial do sistema varistor de SnO_2 : (a) microestrutura do sistema varistor de SnO_2 ; (b) ampliação da região em que se localiza a barreira de potencial; (c) ampliação da região de contorno de grão, demonstrando espécies de oxigênio adsorvidos e a variação da altura e largura da barreira de potencial e absorção de espécies de oxigênio sem tratamento em atmosfera de O_2 e (d) com tratamento em atmosfera de O_2 . . .	p. 27
3.6	Estruturas cristalinas da anatásio e rutilo.	p. 29
3.7	Modelo de barreira de potencial proposto por <i>Li</i> e colaboradores.	p. 32
4.1	Fluxograma para obtenção e caracterização dos sistemas varistores a base de TiO_2 dopados com SrO	p. 37
5.1	Retração linear em função da temperatura das amostras obtidas. (a) TS0,00, (b) TS0,50, TS1,00, TS1,50 e TS2,00.	p. 43
5.2	<i>DRX</i> das amostras sinterizadas a: (a) 1200°C, (b) 1300°C e (c) 1400°C.	p. 45
5.3	Densidade relativa (%) x concentração de SrO (%).	p. 47
5.4	Micrografias obtidas por <i>MEV</i> das amostras sinterizadas a 1200°C. (a) TS0,00, (b)TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.	p. 48
5.5	Micrografias obtidas por <i>MEV</i> das amostras sinterizadas a 1300°C. (a) TS0,00, (b)TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.	p. 49
5.6	Micrografias obtidas por <i>MEV</i> das amostras sinterizadas a 1400°C. (a) TS0,00, (b)TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.	p. 50

5.7	Diagrama de fases do $SrTiO_3 - TiO_2$	p. 52
5.8	MEV/EDS das amostras sinterizadas a 1400°C. (a) TS1,00 e (b)TS2,00. . . .	p. 53
5.9	Mapeamento de raios X. (a) TS1,00 e (b)TS2,00.	p. 54
5.10	Efeito da temperatura de sinterização no comportamento do campo elétrico em função da densidade de corrente nos sistemas a base de TiO_2 . As temperaturas de sinterização utilizadas foram: (a) 1200°C, (b) 1300°C e (c) 1400°C.	p. 56
5.11	Influência da temperatura sobre a condução elétrica dos sistemas sinterizados a 1400°C. (a) TS0,00, (b)TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.	p. 58
5.12	Extrapolação dos pontos das curvas paralelas de $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para os valores de $E = 0$ para os sistemas varistores em diferentes temperaturas. (a) TS0,00, (b)TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.	p. 60
5.13	$\ln J$ em função de $1/T$ para os sistemas varistores em diferentes temperaturas. (a) TS0,00, (b)TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.	p. 61
5.14	Modelo de defeito atômico proposto para os sistemas: (a) TS0,00, (b) TS1,00 e (c) TS2,00.	p. 62
5.15	EIS das amostras sinterizadas a 1200°C. (a) TS0,00, (b) TS0,50, (c)TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.	p. 64
5.16	EIS das amostras sinterizadas a 1300°C. (a) TS0,00, (b) TS0,50, (c)TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.	p. 65
5.17	EIS das amostras sinterizadas a 1400°C. (a) TS0,00, (b) TS0,50, (c)TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.	p. 66
5.18	Condutividade dos sistemas em função da temperatura de sinterização: (a) 1200°C, (b) 1300°C e (c) 1400°C.	p. 67
5.19	Energia de ativação calculada através da curva de Arrhenius para as amostras sinterizadas a 1400°C.	p. 69
5.20	Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante na microestrutura dos sistemas varistores. (a) TS0,50, (b) TS1,00, (c) TS1,50 e (d) TS2,00. . . .	p. 71
5.21	Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante sobre a densidade de corrente em função do campo elétrico para os sistemas varistores. (a) sem o tratamento em atmosfera oxidante e (b) com o tratamento em atmosfera oxidante.	p. 72

5.22	Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante sobre o coeficiente não linear e o campo elétrico de ruptura.	p. 73
5.23	influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante no modelo de defeito atômico proposto para o sistema contendo 1,00 mol % de <i>SrO</i> . (a) sem tratamento e (b) com tratamento.	p. 74
5.24	Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante nos espectros de impedância dos sistemas varistores. (a) TS0,50, (b) TS1,00, (c) TS1,50 e (d) TS2,00.	p. 76
5.25	Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante na condutividade dos sistemas varistores.	p. 77
5.26	Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante na energia de ativação calculada através da curva de Arrhenius os sistemas varistores.	p. 77

Lista de Tabelas

- 3.1 Histórico contendo principais resultados (coeficiente não linear α e tensão de ruptura E_r) de trabalhos realizados utilizando TiO_2 como matriz para sistemas varistores. p. 31
- 4.1 Reagentes que foram utilizados na obtenção sistemas varistores. p. 38
- 4.2 Composições estudadas para a obtenção dos sistemas varistores. p. 38
- 5.1 Efeito da concentração do dopante na absorção de água ($AA(\%)$), porosidade aparente $PA(\%)$, densidade aparente (D_A) e na densidade relativa (D_R) nas amostras sinterizadas a $1200^\circ C$ p. 46
- 5.2 Efeito da concentração do dopante na absorção de água ($AA(\%)$), porosidade aparente $PA(\%)$, densidade aparente (D_A) e na densidade relativa (D_R) nas amostras sinterizadas a $1300^\circ C$ p. 46
- 5.3 Efeito da concentração do dopante na absorção de água ($AA(\%)$), porosidade aparente $PA(\%)$, densidade aparente (D_A) e na densidade relativa (D_R) nas amostras sinterizadas a $1400^\circ C$ p. 46
- 5.4 Efeito da temperatura de sinterização no tamanho médio de grãos (TM) das amostras obtidas. p. 51
- 5.5 Influência da adição de SrO no coeficiente não linear (α), campo elétrico de ruptura (E_b), altura da barreira de potencial (ϕ_b), coeficiente β (β), voltagem por barreira (V_b) e corrente de fuga (I_f) para os sistemas sinterizados a $1200^\circ C$. p. 57
- 5.6 Influência da adição de SrO no coeficiente não linear (α), campo elétrico de ruptura (E_b), altura da barreira de potencial (ϕ_b), coeficiente β (β), voltagem por barreira (V_b) e corrente de fuga (I_f) para os sistemas sinterizados a $1300^\circ C$. p. 57
- 5.7 Influência da adição de SrO no coeficiente não linear (α), campo elétrico de ruptura (E_b), altura da barreira de potencial (ϕ_b), constante β (β), tensão por barreira (V_b) e corrente de fuga (I_f) para os sistemas sinterizados a $1400^\circ C$. . p. 57
- 5.8 Valores de pseudo - capacitância (Q) e seus fenômenos. p. 63

5.9 Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante sobre a altura da barreira de potencial ϕ_b (eV), constante β (eV.V^{-1/2}.cm^{-1/2}), volts por barreira V_b (V/b) e corrente de fuga I_f (mA/cm²). p. 73

Lista de símbolos e abreviações

SrO	Óxido de Estrôncio
TiO₂	Óxido de Titânio
SrTiO₃	Titanato de Estrôncio
PVA	Álcool Polivinílico
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
VDR	Voltage Dependent Resistor - Varistores
α	Coefficiente Não Linear
I_f	Corrente de Fuga
E_r	Tensão de Ruptura
V_b	Tensão por Barreira
I	Corrente
V	Tensão Elétrica
J	Densidade de Corrente
E	Campo Elétrico Aplicado
CC	Corrente Contínua
AC	Corrente Alternada
ϕ_b	Altura da Barreira de Potencial
ω	Largura da Barreira de Potencial
E_a	Energia de Ativação

1 *Introdução*

A presente tese tem como foco principal o estudo da influência das propriedades microestruturais e elétricas nas características varistoras do óxido de titânio (TiO_2), quando dopado com óxido de estrôncio (SrO). Para melhor entender, torna-se necessário, a compreensão dos varistores, mais precisamente dos varistores de TiO_2 e os fatores que o levam a possuir características varistoras.

O desenvolvimento de dispositivos para a proteção de equipamentos eletroeletrônicos de uso residencial e industrial, tem despertado interesse na pesquisa tecnológica para o desenvolvimento de novos materiais de estado sólido com propriedades diferenciadas com a finalidade de suportar elevadas variações de potencial elétrico, que têm origem nos surtos ou transientes das redes de distribuição e transmissão de energia elétrica [1, 2]. Os varistores são exemplos destes materiais, que são produzidos a partir de sistemas multicomponentes de óxidos semicondutores policristalinos, quando processados para tal finalidade, com propriedades não lineares, em resposta às solicitações elétricas [3, 4]. Varistores são semicondutores eletrocerâmicos que apresentam características de tensão-corrente não linear [5], atuando como isolante até uma determinada tensão, a partir da qual, torna-se condutor.

O mais antigo varistor utilizado foi baseado em sistemas cerâmicos de SiC [6, 7]. Depois em 1969, *Matsuoka* e colaboradores anunciaram o desenvolvimento de varistores com base em composições de ZnO , o que era uma melhoria sucessiva [8]. A partir deste sistema varistor inicial, os varistores à base de ZnO vêm sendo tradicionalmente pesquisados e empregados comercialmente, em substituição aos varistores de SiC [1].

Além dos varistores de ZnO e SiC , existem vários outros tipos de sistemas varistores, tais como varistores de SnO_2 e WO_3 , por exemplo [2, 9]. Um óxido que vêm chamando atenção, por apresentar propriedades muito semelhantes às do SnO_2 e que apresenta potencial de aplicação tecnológica como varistor de baixa tensão é o TiO_2 . Varistores de TiO_2 têm sido estudados desde 1982 por *Yan & Rhodes* [10], onde relataram que cerâmicas de TiO_2 , quando dopadas com Nb e Ba possuem propriedades varistoras.

A adição de diferentes óxidos como dopantes nas cerâmicas varistoras, acarreta em uma profunda modificação nas suas propriedades elétricas e microestruturais. Estes dopantes podem modificar a microestrutura [11–13] e influenciar diretamente na formação dos contornos de grão por meio da mudança na forma da barreira de potencial [14, 15].

As propriedades elétricas dos sistemas varistores são influenciadas pela formação das barreiras de potencial localizadas nos contornos dos grãos. As barreiras de potencial são formadas pela adição de óxidos, os quais geram defeitos cristalinos, segregando nas regiões de contorno, por difusão durante o processo de sinterização. A presença destas barreiras promove ao material grande capacidade de absorção de energia elétrica e o seu escoamento quando submetido a surtos de tensão elétrica, podendo fazê-los repetidamente sem ser destruído [16].

Para um material possuir um bom comportamento varistor, esta barreira de potencial formada na região do contorno de grão deve ser alta e eficaz, de modo que os elétrons (portadores de carga) sejam “impedidos” de passar pela região do contorno de grão quando um campo elétrico menor que o campo de ruptura for aplicado. Para campos elétricos maiores que o campo elétrico de ruptura, há uma deformação na barreira de potencial e o material passa a ser um bom condutor elétrico. Quando este campo elétrico for retirado, as barreiras de potencial tornam-se novamente eficazes, e o material volta a ser um isolante elétrico [17].

Melhorar o desempenho elétrico e características microestruturais de varistores tem sido um dos objetivos principais de várias pesquisas [18–24], pensando nisto, pesquisadores fazem o uso de aditivos, tais como: SiC , ZnO , TiO_2 , SnO_2 , CuO , SrO , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , entre outros. A adição destes diferentes óxidos nas cerâmicas varistoras acarreta em uma profunda modificação nas suas propriedades microestruturais, através da formação de uma solução sólida ou segregação de uma camada pobre em elétrons próxima aos contornos de grão, originando as barreiras de potencial. Tornando, desta forma, as propriedades elétricas das cerâmicas varistoras depende dos aditivos utilizados [14, 15]. Esta dependência está relacionada com a formação de fases cristalinas e a distribuição dos dopantes na microestrutura.

A obtenção de um varistor à base de óxido de titânio depende da influência dos dopantes utilizados na microestrutura e nas propriedades elétricas. Desta forma, o estudo que compreende microestrutura, mecanismo de formação das fases, processo de condução elétrica e defeitos estruturais gerados pela adição dos dopantes, é fundamental para a obtenção de um sistema varistor de qualidade. Vários estudos têm sido realizados com o objetivo de verificar o efeito de diversos dopantes sobre as propriedades descritas, porém, a grande parte destes estudos, são relativos aos sistemas varistores multicomponentes [22–32]. A pesquisa envolvendo sistemas binários simplificados é pequena, e até o momento, poucos trabalhos são encontrados, e estão

relacionados com o uso do Al_2O_3 [33] e do WO_3 [34].

Trabalhos realizados por *Kang* [22, 23] e *Meng* [28], mostram que o *SrO* possui grande influência sobre as propriedades varistoras do TiO_2 . As características varistoras, como mencionadas anteriormente, estão diretamente ligadas às barreiras de potencial nos contornos dos grãos, que são geradas através da introdução de defeitos em sua estrutura cristalina. A adição de *SrO* mostra-se importante para a inserção de defeitos na estrutura cristalina do TiO_2 . Considerando-se o raio iônico do Sr^{2+} (0.113 nm) sendo maior do que o raio iônico do Ti^{4+} (0,061 nm) [35], formando desta maneira uma solução sólida limitada na região do contorno do grão. A formação de solução sólida na rede cristalina do TiO_2 deve aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio, favorecendo a formação das barreiras de potencial. Por outro lado, o aumento da concentração deste óxido na composição deve provocar alterações microestruturais importantes, até o presente momento não considerados na literatura.

Neste contexto, o objetivo principal desta tese é obter um sistema varistor binário de TiO_2 , para isto, foi utilizado como dopante o *SrO*. O presente estudo compreendeu a influência da adição do *SrO* nas propriedades microestruturais e elétricas do TiO_2 . Foi realizada uma análise dos mecanismos de condução de corrente elétrica através do contorno de grão juntamente com um modelamento de barreira de potencial e sua conseqüente influência nas características não lineares do TiO_2 .

2 *Objetivos*

2.1 **Objetivo geral**

Visando a obtenção de sistemas varistores com elevado coeficiente de não linearidade, serão desenvolvidas novas composições varistoras à base de TiO_2 . Assim, propõem-se investigar fatores determinantes que governam as propriedades elétricas destes materiais eletrocerâmicos como, por exemplo, a temperatura de sinterização e composição. Será, por fim, analisado o papel específico do dopante SrO sobre as propriedades microestruturais e elétricas do TiO_2 , bem como a sua otimização.

2.2 **Objetivos específicos**

Para a obtenção dos resultados esperados, devem-se alcançar os seguintes objetivos específicos:

1. Determinar a microestrutura otimizada via investigação do processo de sinterização dos pós;
2. Otimização das propriedades elétricas (α , E_r , I_f e V_b) em função da quantidade do dopante SrO no TiO_2 ;
3. Determinar o mecanismo de condução dos sistemas $TiO_2 - SrO$;
4. Investigar as contribuições do grão e do contorno de grão sobre as propriedades varistoras;
5. Investigar o efeito da atmosfera oxidante nas propriedades elétricas de um sistema varistor $TiO_2 - SrO$ otimizado;
6. Correlacionar microestrutura \times propriedades elétricas \times mecanismos de condução.

3 *Revisão bibliográfica*

3.1 Varistores

3.1.1 Generalidades e aplicações

Os recentes avanços tecnológicos no setor industrial eletroeletrônico permitiram o desenvolvimento de equipamentos mais sofisticados, que, conseqüentemente, contribuíram para a melhoria do conforto e da segurança em instalações residenciais e industriais. Mas, a intensa utilização destes equipamentos, dentre outros, trouxe conseqüências para a qualidade do suprimento da energia elétrica devido à grande presença de cargas não lineares na sua constituição [36,37].

As descargas atmosféricas, devido à alta corrente elétrica propagada entre nuvens e solos, induzem tensões significativas em condutores e nas redes de transmissão, o que pode ocasionar falha na distribuição e danos aos equipamentos eletrônicos ou elétricos ligados à rede. A proteção contra descargas atmosféricas pode ser generalizada em duas partes, a proteção contra a própria descarga e a proteção contra as tensões induzidas. Os pára-raios são os dispositivos mais comuns de proteção contra as descargas, eles protegem a estrutura da construção onde estão instalados. A proteção contra as tensões induzidas é feita por dispositivos específicos, como por exemplo, os sistemas varistores [37].

Os materiais que possuem a relação corrente-tensão linear são resistores lineares ou ôhmicos. Por outro lado, os materiais que possuem comportamento não linear entre corrente e tensão são chamados de resistores variáveis, resistores não ôhmicos ou varistores (*VDR - Voltage Dependent Resistor*). Os varistores cerâmicos são dispositivos eletrônicos, cuja função é restringir sobre voltagens transitórias, sem serem destruídos [26], atuando como isolante até uma determinada tensão (tensão de ruptura elétrica), a partir da qual, torna-se condutor [5].

Convencionalmente, 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, atuando na proteção contra

surtos de tensão gerados por descargas atmosféricas e descargas eletrostáticas acumuladas [38]. A Figura 3.1 demonstra um esquema de circuito elétrico contendo varistor.

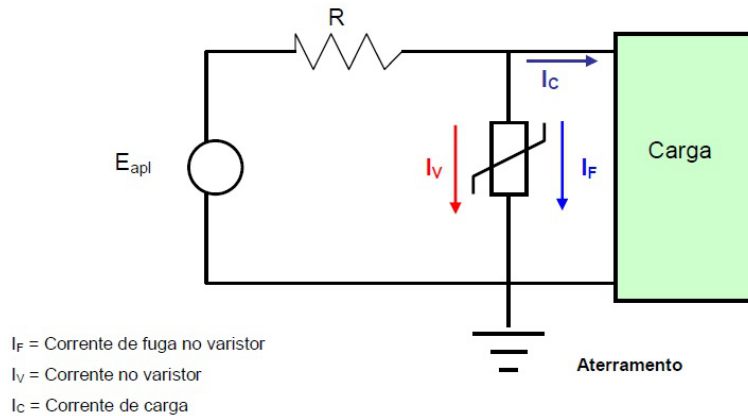


Figura 3.1: Exemplo de circuito elétrico protegido por varistor.
(adaptada [39])

Os Varistores são utilizados como um supressor de tensão transiente ou contra surtos de tensão, para melhorar a confiabilidade de circuitos de tensão sensível. Neste caso, o varistor fornece uma resposta instantânea quando em sobre tensão, comportando-se como condutor, dando vazão à corrente elétrica excessiva. Após o surto, a tensão retorna ao seu patamar normal de operação e o varistor volta a se comportar como um isolante [40].

3.1.2 Curva característica de um varistor

A característica elétrica de um varistor, como já mencionado é a sua relação não linear entre corrente (I) e tensão elétrica (V) governada pela Equação empírica 3.1, onde J é a densidade de corrente (mA/cm^2), E_r é o campo elétrico aplicado (V/cm), K é uma constante dependente da microestrutura, relacionada com a resistência elétrica do material e α é um número adimensional que exprime o grau de não linearidade [41].

$$J = K.E_r^\alpha \quad (3.1)$$

O fator de qualidade do varistor é o coeficiente não linear (α), outros parâmetros importantes são a tensão de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f) e resistividade. Um varistor ideal apresenta alta capacidade de absorção de energia, alto valor de coeficiente de não linearidade, baixa corrente de fuga, elevada tensão de ruptura, rápida resposta frente a transientes de tensão e elevada resistividade na região do contorno de grão.

A curva característica de um varistor é representada pela relação entre a densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado, apresenta quatro regiões, as quais estão demonstradas na Figura 3.2.

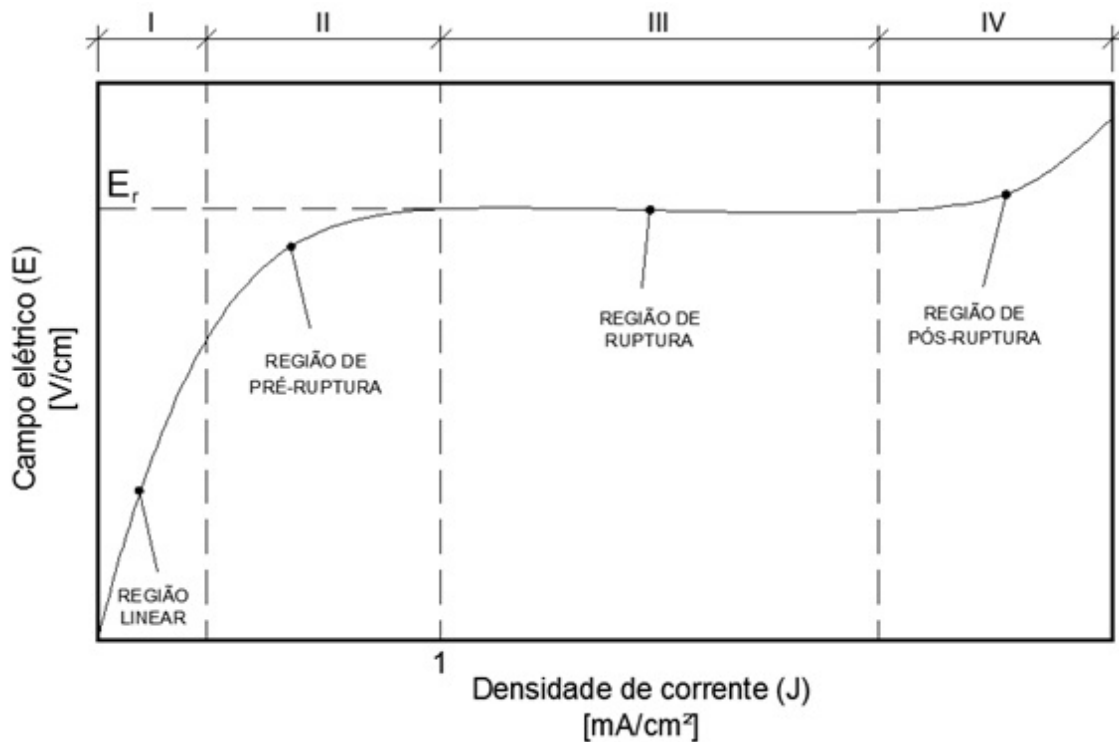


Figura 3.2: Representação esquemática da curva característica de um varistor.
(adaptada [42])

A região *I*, conhecida como região linear ou ôhmica, é caracterizada em baixas densidades de corrente e exibe comportamento linear entre a densidade de corrente e o campo elétrico aplicado, corresponde à região de atuação do varistor na ausência de sobre tensões. A elevada resistência desta região se deve ao contorno de grão, que apresenta uma resistividade maior que a resistividade do próprio grão [42].

A região *II*, chamada de região de pré-ruptura, representa a transição da região linear para a região não linear do varistor, sendo a condução elétrica dependente da temperatura. Com o aumento do campo elétrico aplicado, esta região apresenta um aumento do coeficiente não linear [5].

Por outro lado, a região *III*, denominada região de ruptura, com elevado coeficiente não linear, onde a densidade de corrente elétrica aumenta consideravelmente para pequenas mudanças no campo elétrico aplicado e a condução elétrica é independente da temperatura. O ponto em que o campo elétrico aplicado gera aumento brusco de 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 [43]. O aumento brusco da corrente ocorre devido a uma perda temporária de eficiência da barreira de potencial, fazendo com que elétrons encontrem uma resistência baixa na região do contorno do grão, favorecendo assim, uma condução entre os grãos. Nesta condição, o material apresenta uma alta condutividade elétrica. 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 grãos até um determinado campo elétrico pré-estabelecido a ser atingido, quando então, a barreira de potencial é vencida por todos os elétrons [5]. O coeficiente não linear α , expresso na Equação 3.2 é obtido pela regressão linear, em escala logarítmica, de pontos arbitrários obtidos a partir de 1 mA/cm^2 (região III), é nesse valor de densidade de corrente que é convencionalmente definida a tensão de ruptura, E_r [42].

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad (3.2)$$

A região IV, conhecida como região de retorno ou pós-ruptura, onde tem alta densidade de corrente e a característica novamente é linear, mas com a tensão aumentando mais rapidamente com a corrente que na região não linear. Esta região é altamente afetada pela temperatura [42]. A resistência nesta região é controlada pela resistividade do grão [44].

3.1.3 Barreiras de potencial

À medida que se entende melhor o processo de formação da barreira de potencial e, sabendo que esta possui influência nas propriedades elétricas dos varistores, pode-se entender melhor quais são as variáveis do processamento que influenciam sua formação e, portanto, obter varistores com maior eficiência. As propriedades varistoras estão diretamente ligadas às barreiras de potencial criadas nas regiões intergranulares. É possível modelar e estabelecer mecanismos responsáveis pela propriedade elétrica de um sistema varistor, compreendendo a formação da barreira de potencial, o mecanismo de condução eletrônica pela barreira, a dependência com a formação de defeitos estruturais e eletrônicos, a relação entre altura e largura com temperatura e tensão aplicada, e a relação de condutividade/resistividade [37, 45].

Com o objetivo de alcançar o equilíbrio termodinâmico, elétrons fluem até igualar o valor da energia livre de *Gibbs* por elétron em todos os lugares. Desta maneira, elétrons fluem para a região do contorno de grão onde serão presos pelos defeitos ocasionados pelos dopantes. No

estado de equilíbrio, a energia química recebida pelo elétron que ocupa um estado, é igual a energia eletrostática utilizada pelo deslocamento do elétron do interior do grão até a região do contorno de grão. O resultado deste equilíbrio é que os elétrons presos atuam como uma camada de carga negativa no contorno do grão e deixam para trás uma camada de doadores positivamente carregados em ambos os lados do contorno do grão, criando um campo eletrostático com uma barreira de potencial no contorno do grão [37,46].

A altura da barreira de potencial está relacionada com a tensão elétrica aplicada e da distribuição de energia de estados de interface. Ou seja, a altura da barreira de potencial diminui com o aumento da condutividade do contorno de grão, então, se a condutividade for muito elevada neste local, a quebra da barreira de potencial vai acontecer. Por outro lado, se a condutividade do contorno de grão é muito baixa, a barreira de potencial passa a ter efetividade. Como resultado destes fatores, há um nível ótimo da dopagem [47].

O princípio da barreira de potencial pode ser entendido com base no experimento hipotético realizado por *Pike* [47], que observou a formação do contorno de grão, unindo dois semicondutores de grãos idênticos com camada interveniente de material de contorno de grão, Figura 3.3.

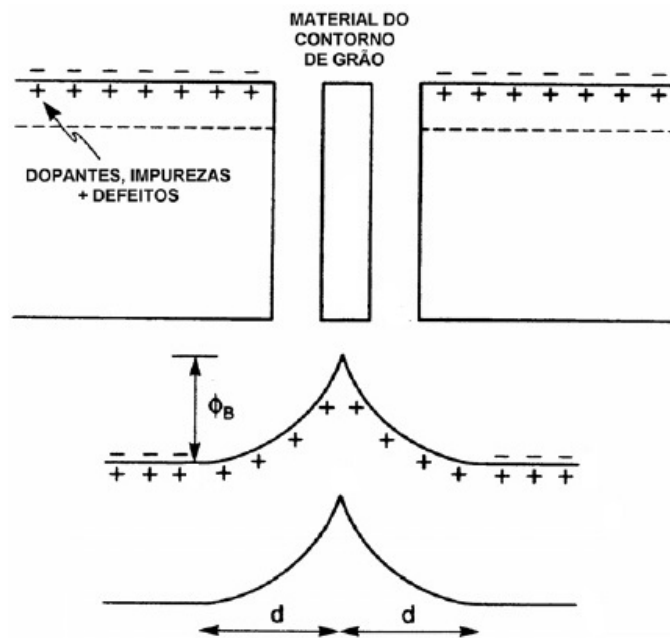


Figura 3.3: Barreira de potencial no contorno de grão. ϕ_b - altura da barreira e d - largura da camada da depleção.

(adaptada [37])

As primeiras pesquisas envolvendo modelos de barreiras de potencial foram propostos para o sistema varistor baseado em ZnO por *Gupta* e colaboradores [16], onde é proposto que a barreira de potencial formada na região do contorno de grão de varistores a base de ZnO é tipo *Schottky*. Neste modelo, há uma densidade de cargas negativas aprisionadas no contorno de grão, formada por vacâncias de Zn , que é contrabalanceada por uma camada de depleção positivamente carregada, Figura 3.4.

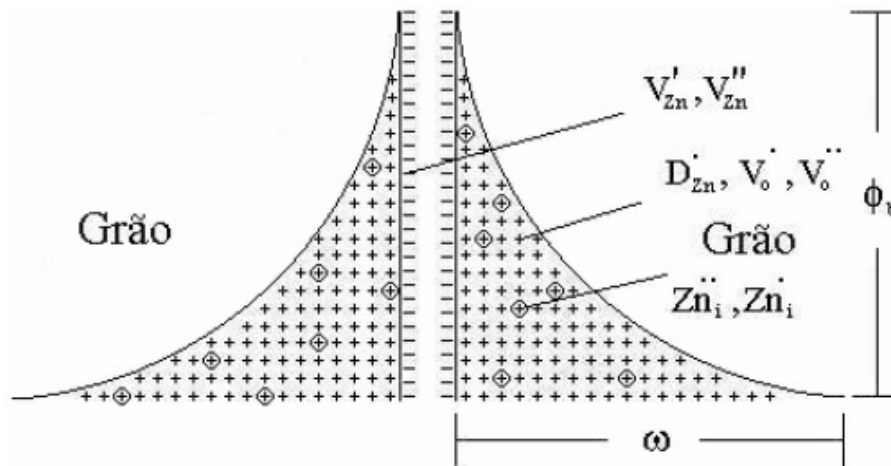


Figura 3.4: Modelo de barreira de potencial proposto por *Gupta* e colaboradores.
(adaptada [16])

A barreira de potencial é afetada diretamente pelos tratamentos em atmosfera oxidante, melhorando suas propriedades elétricas relacionadas com uma maior altura e eficiência das barreiras de potencial. Essa maior eficiência foi relacionada com espécies de oxigênio (O_2 , O' e O'') adsorvidas na região do contorno de grão [1].

Sousa e colaboradores [48] realizaram um trabalho sobre a influência da atmosfera oxidante as propriedades elétricas em sistemas varistores de TiO_2-SnO_2 , onde chegaram a conclusão de que o tratamento térmico em atmosfera oxidante altera a barreira de potencial, proporcionando desta maneira, uma melhor resposta varistora ao material. Na Figura 3.5 pode-se observar claramente a influência do tratamento térmico em atmosfera sobre a altura e largura da barreira de potencial do SnO_2 , associando esta influência com espécies de oxigênio (O_2 , O_2' , O' e O'').

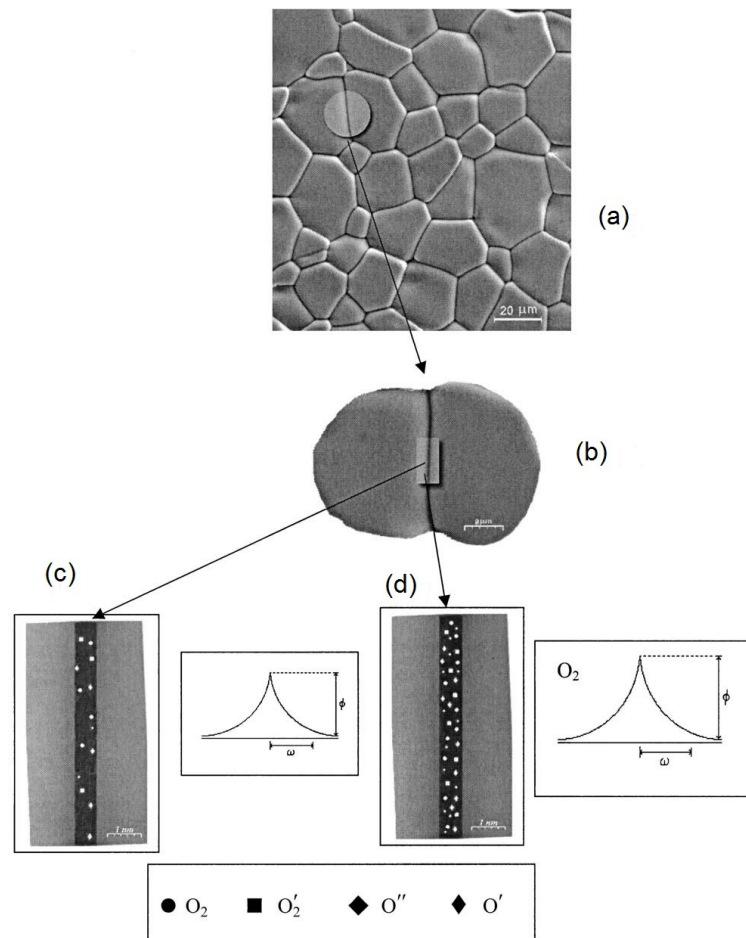


Figura 3.5: Diagrama esquemático da barreira de potencial do sistema varistor de SnO_2 : (a) microestrutura do sistema varistor de SnO_2 ; (b) ampliação da região em que se localiza a barreira de potencial; (c) ampliação da região de contorno de grão, demonstrando espécies de oxigênio adsorvidos e a variação da altura e largura da barreira de potencial e absorção de espécies de oxigênio sem tratamento em atmosfera de O_2 e (d) com tratamento em atmosfera de O_2 . (adaptada [48])

Estudos utilizando atmosfera oxidante em sistemas varistores têm sido realizados, mostrando a melhora nas propriedades varistoras do material [48–50]. *Oliveira* e colaboradores [50] verificaram a influência da atmosfera de oxigênio na recuperação não linear de varistores à base de SnO_2 , mostrando que o oxigênio adsorvido no contorno de grão é fundamental para a característica varistora. Em pesquisa realizada com varistores a base de ZnO e SnO_2 , chegou-se a conclusão de que a altura da barreira de potencial está diretamente ligada ao excesso de oxigênio nas interfaces entre os grãos. Este enriquecimento de oxigênio foi influenciado pelo processamento térmico utilizado [1, 51, 52].

3.2 Óxido de titânio

A descoberta do titânio se deu no ano de 1791, por *William Gregor*, quando realizava experimentos de tratamento da ilmenita com ácido sulfúrico e ácido clorídrico concentrado. O nome titânio tem origem na palavra grega titanés, que na mitologia grega, é um dos filhos de Urano (Céu) e Gaia (Terra). É um metal pouco reativo em temperatura ambiente. Porém, quando aquecido, forma compostos estáveis, duros e refratários. O titânio é resistente à maioria dos ácidos orgânicos, ao ácido clorídrico e sulfúrico diluídos, a gases e soluções contendo cloro. A forma do titânio (IV) corresponde ao seu estado de oxidação mais estável [53].

Óxido de titânio (TiO_2) é um material muito atrativo devido às suas múltiplas aplicações. TiO_2 pode ser usado, por exemplo, como foto catalisador [54], como suporte catalítico [55], sensores [56], células foto voltaicas [57], aplicações como aditivos na indústria de alimentos [58], em produtos cosméticos e farmacêuticos, com destaque para a aplicação em cremes solares para a absorção dos raios *UV* [59]. Outro destaque da aplicação do TiO_2 é na área de dispositivos semicondutores, sendo utilizado em sistemas varistores [26].

TiO_2 é encontrado sob diversas formas cristalinas, sendo as mais conhecidas o rutilo, anatásio e brookita. A fase rutilo é a que possui maior estabilidade termodinâmica em altas temperaturas. Por outro lado, anatásio e brookita são obtidas a baixas temperaturas. A transformação das fases de anatásio para rutilo é esperada para temperaturas acima de $800^\circ C$ e é irreversível. A temperatura de transição das fases pode ser afetada por vários fatores como, por exemplo, a concentração de defeitos no bulk e na superfície [60].

Formalmente, o TiO_2 é constituído de íons de Ti^{4+} no centro de um octaedro formado por seis íons O^{2-} . Os íons de oxigênio (O^{2-}) e titânio (Ti^{4+}) que constituem os cristais de anatásio e rutilo têm raios iônicos de 0,140 e 0,061 nm, respectivamente, para número de coordenação igual a 6 [35]. Cada átomo de oxigênio tem três titânios vizinhos, pertencendo a três octaedros diferentes. As estruturas do rutilo e da anatásio diferem pela distorção nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio. Um maior empacotamento pode ser observado na estrutura tipo rutilo quando comparada as demais estruturas do dióxido de titânio, na qual cada octaedro está ligado diretamente a outro por dois átomos de oxigênio, como mostrado na Figura 3.6. Esta diferença entre as duas estruturas cristalográficas implica em um índice de retração mais alto, maior estabilidade e maior densidade da forma rutilo [61].

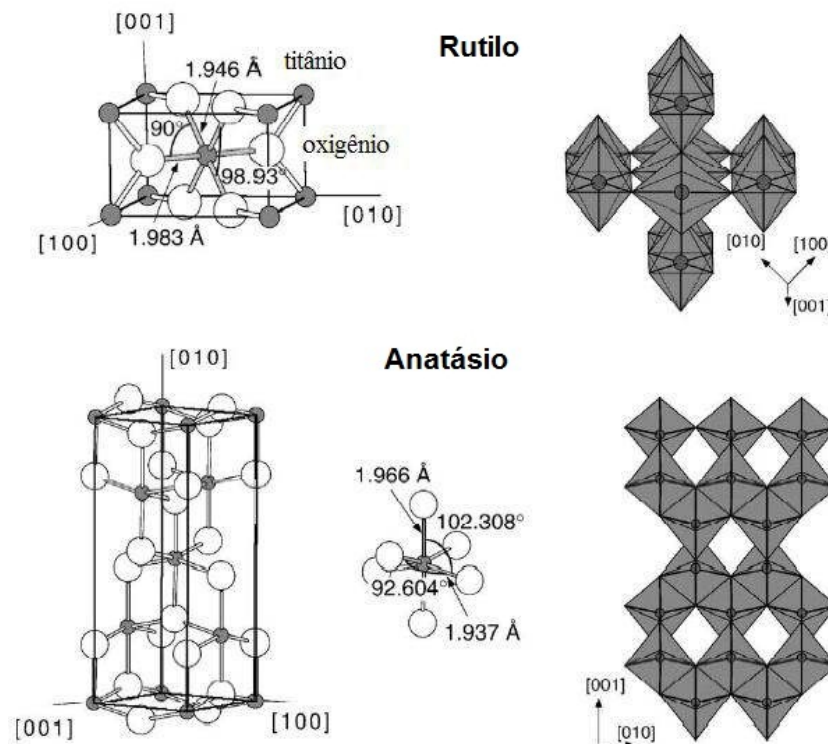


Figura 3.6: Estruturas cristalinas da anatásio e rutilo.

(adaptada [61])

3.2.1 Propriedades elétricas do TiO_2

A maior parte do conhecimento obtido sobre as propriedades elétricas do TiO_2 foi a partir de dados experimentais envolvendo características elétricas em amostras de rutilo. Este material exibe propriedades semicondutoras tipo n e pouco se tem conhecimento sobre as propriedades do material tipo p [62]. As propriedades elétricas da fase anatásio ainda são pouco conhecidas e existem muitas controvérsias na literatura. A fase anatásio tem atraído grande interesse dos pesquisadores pela vasta aplicação do material na forma nanoestruturada [63].

Os semicondutores intrínsecos, no seu zero absoluto são isolantes, pois a banda de valência encontra-se completamente preenchida por elétrons, enquanto que a banda de condução permanece vazia. Neste caso, portadores de carga podem ser criados através dos seguintes mecanismos: excitações térmica, ótica ou elétrica. Durante estes processos, elétrons são removidos da banda de valência (deixando portadores de carga positiva, chamados de buracos) e adicionados à banda de condução (gerando portadores de carga negativa, que são os elétrons) [64].

A condutividade de um sólido pode ser aumentada devido à utilização de agentes dopantes. A adição de agentes dopantes caracteriza-se pela introdução de defeitos eletrônicos, através da

adição de impurezas. Estas impurezas contribuem para a densificação de portadores de carga do semicondutor, e podem ser chamadas de doadoras ou receptoras dependendo da valência do átomo dopante em relação à matriz utilizada [65].

Defeitos de outra natureza também podem dar origem a alterações nas propriedades elétricas dos sólidos. Ainda que, sólidos cristalinos possuam estruturas cristalinas ordenadas, nem sempre eles apresentam um arranjo atômico perfeito. Imperfeições na rede são comuns e exercem influência sobre as propriedades dos materiais. Os defeitos mais importantes presentes nos óxidos são os chamados defeitos pontuais e caracterizam-se pela ausência (vacâncias) ou excesso (intersticiais, substitucionais) de átomos em relação à configuração normal da estrutura cristalina [64–67].

As vacâncias formadas pela ausência, tanto de cátions, como de ânions são designadas como defeitos de *Schottky* [67]. Esta desordem da rede aumenta as taxas de difusão de átomos no interior dos sólidos cristalinos. A criação de um par entre uma vacância e um átomo intersticial (defeito de *Frenkel*) é considerada como sendo simplesmente um deslocamento de átomos ou íons de seus sítios da rede para posições intersticiais, sendo que o balanço eletrônico total é mantido no interior do cristal [64]. Por outro lado, a substituição de um átomo da matriz, consiste em um tipo de defeito pontual, que por sua vez, é controlado por dois aspectos, o geométrico e o eletrônico.

A inserção de agentes dopantes em óxidos metálicos tem sido empregada amplamente com os mais diversos dopantes, a fim de proporcionar melhores propriedades tais como: densificação, tamanho de grão e condutividade [65].

A formação de defeitos pontuais em um sólido iônico pode ser gerada por: equilíbrio termodinâmico (*Schottky* e *Frenkel*), substituição química, processos de oxidação-redução e por radiação energética. Os defeitos intrínsecos estão presentes em um óxido iônico em temperaturas superiores ao zero absoluto [35].

O TiO_2 , é conhecido por ser um óxido não-estequiométrico com elevados índices de deficiência de oxigênio. A sua fórmula correta é TiO_{2-x} , onde x é dependente da concentração de defeitos na rede. Este material suporta uma elevada concentração de defeitos, como por exemplo, vacâncias de oxigênio, $V_O^{\bullet\bullet}$, titânio intersticial, $Ti_i^{\bullet\bullet}$, vacâncias de titânio, $V_{Ti}^{\prime\prime\prime}$, além de defeitos eletrônicos e defeitos extrínsecos, como metais de transição e terras raras [68].

As características elétricas do óxido de titânio são dependentes da concentração destes defeitos. Mas, o entendimento da produção destes defeitos, a maneira de como interagem com a rede e entre si, apresentam muitas dúvidas, sendo necessárias confirmações experimentais para correlacioná-los corretamente com suas propriedades macroscópicas e aplicações [61]. As

vacâncias de oxigênio, titânio intersticial e elétrons são produzidos durante este tratamento de acordo com a Equação 3.3 [69].



A química de defeitos e propriedades correlatas em amostras reduzidas de TiO_{2-x} é relativamente bem descrita na literatura para o rutilo em termos de amplos dados experimentais de medidas elétricas [70]. Porém, não existe confirmação experimental da existência de vacâncias de oxigênio e titânio no *bulk* do TiO_2 . Resultados de estudos da superfície do dióxido de titânio sugerem que vacâncias de oxigênio são formadas em tratamentos redutores em temperaturas acima de $700^\circ C$ [71]. A criação de V_O na superfície introduz um nível dentro do *gap* com energia em torno de 1 eV abaixo da banda de condução [72]. Defeito como oxigênio intersticial é altamente improvável devido à alta energia necessária para a sua formação [73].

3.2.2 Varistores de TiO_2

A Tabela 3.1 mostra um histórico de trabalhos encontrados na literatura sobre sistemas varistores que utilizam como base o TiO_2 .

Tabela 3.1: Histórico contendo principais resultados (coeficiente não linear α e tensão de ruptura E_r) de trabalhos realizados utilizando TiO_2 como matriz para sistemas varistores.

Ano	Autor	Sistema	α	E_r (V/cm)
1990	Pennewiss [33]	$TiO_2 - Al_2O_3$	7,00	100
2001	Li [25]	$TiO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5$	6,90	88
2002	Sousa [26]	$TiO_2 - Ta_2O_5 - MnO_2 - Cr_2O_3$	11,00	110
2003	Su [34]	$TiO_2 - WO_3$	9,60	445
2004	Bomio [27]	$TiO_2 - Ta_2O_5 - MnO_2 - BaO - Bi_2O_3$	5,00	29
2005	Meng [28]	$TiO_2 - SrCO_3 - Bi_2O_3 - SiO_2 - Ta_2O_5$	4,16	120
2008	LuO [30]	$TiO_2 - Ta_2O_5 - SiO_2 - CaCO_3$	4,80	-
2010	Sousa [31]	$TiO_2 - Ta_2O_5 - CoO$	6,10	79
2013	Neto [24]	$TiO_2 - Cr_2O_3 - Nb_2O_5$	15,30	9,71
2015	Gong [32]	$TiO_2 - Nb_2O_5 - MnO_2$	5,07	50
2015	Kang [22]	$TiO_2 - Ge - GeO_2 - Ta_2O_5 - BaCO_3$	12,10	208
2016	Kang [23]	$TiO_2 - Nb_2O_5 - SrCO_3 - Ge - GeO_2$	11,60	138

As primeiras pesquisa na área de varistores de TiO_2 , usando Nb e Ba , foram realizadas em 1982 por Yan & Rhodes [10] onde foi obtido valores de coeficientes não lineares para estes varistores na ordem de 3 e 4. Por outro lado, Pennewiss & Hoffmann [33], foram os precursores em utilizar TiO_2 como base para sistemas varistores de baixa tensão no ano de 1990, utilizando como dopante Al , com uma concentração de 0,10 mol %, obtiveram $\alpha = 7$.

Li e colaboradores [25] em estudo envolvendo Y_2O_3 e Nb_2O_5 como agentes dopantes em matriz de TiO_2 , chegaram a uma composição otimizada de 99,30% TiO_2 - 0,60% Y_2O_3 - 0,10% Nb_2O_5 , obtendo com esta composição um coeficiente não linear de 6,9 com tensão de ruptura de 88 V/cm, utilizando uma temperatura de sinterização de 1400°C. Os autores chegaram à conclusão de que as propriedades varistores desta composição estão ligadas à concentração do Nb_2O_5 . Variando-se a concentração de Nb_2O_5 , percebeu-se a sua ligação com a resistividade. As amostras dopadas com 0,10 mol % de Nb_2O_5 , em comparação com outras amostras, exibem maior resistividade em baixas frequências e baixa resistividade em altas frequências. O fenômeno pode ser explicado pela substituição de Ti^{4+} por Nb^{5+} , provocando uma diminuição da resistividade do grão e facilitando a formação de uma barreira de potencial mais efetiva. Quando a concentração de Nb_2O_5 é superior a 0,10 mol %, o excesso segrega nas interfaces, desempenhando um efeito inverso sobre as propriedades elétricas das amostras.

A Figura 3.7 [25] apresenta o modelo de barreira de potencial proposto pelos autores, onde é possível observar que os doadores de carga positiva ($V_{\ddot{O}}, V_{\ddot{O}}eNb_{Ti}$) se prolongam em ambos os lados do contorno de grão, sendo compensados pela carga negativa dos aceitadores ($V_{Ti}''''', V_{Ti}''', Y_{Ti}'eTi_{Ti}^x$) junto às interfaces do contorno do grão, que formam as camadas de depleção. Uma das características da camada de depleção é a distribuição assimétrica dos íons internamente em relação aos íons externos, que leva à formação de uma barreira de potencial para o transporte elétrico, sendo responsável pelas características não lineares. O oxigênio também pode ser responsável pela formação da barreira *Schottky* se, considerarmos que o oxigênio pode ser adsorvido no contorno de grão e reagir com os defeitos negativos.

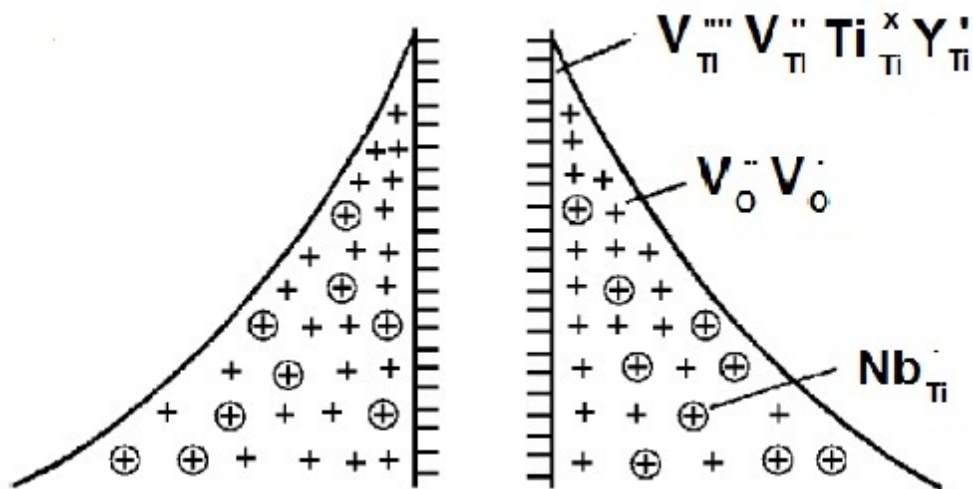


Figura 3.7: Modelo de barreira de potencial proposto por Li e colaboradores.

(adaptada [25])

Sousa e colaboradores [26] desenvolveram varistores de baixa tensão utilizando Ta_2O_5 , MnO_2 e Cr_2O_3 como dopantes em TiO_2 e sinterização a $1400^\circ C$. Inicialmente foram encontrados para o sistema 99,71% TiO_2 - 0,25% Ta_2O_5 - 0,02% MnO_2 - 0,025% Cr_2O_3 valores de $\alpha = 8,23$ e $E_r = 34 V/cm$. Após este sistema passar por um tratamento térmico em atmosfera oxidante, houve significativa alteração nos resultados obtidos inicialmente, $\alpha = 11$ e $E_r = 110 V/cm$. Os autores chegaram à conclusão de que estes resultados indicam que a utilização de óxidos com valência +5, como óxido de tântalo, tendem a diminuir a resistividade da rede do TiO_2 , atuando, neste caso, como doador. E também que há espécies de O_2 adsorvidas na região do contorno de grão. A influência do íon Cr , localizado em uma vacância gerada pelo íon Ti no aumento da adsorção de O' e O'_2 na interface do contorno de grão, doando elétrons para o O_2 adsorvido no contorno de grão, promoveu, desta maneira, a diminuição da condutividade na região do contorno de grão. O óxido de Mn foi utilizado para favorecer a densificação.

Su e colaboradores [34] desenvolveram um novo sistema varistor à base de TiO_2 dopado com WO_3 . Chegou-se ao sistema 99,75% TiO_2 - 0,25% WO_3 , onde o coeficiente não linear é de 9,6 com um campo elétrico de ruptura de $445 V/cm$. O WO_3 se dissolve facilmente na rede do TiO_2 , diminuindo desta maneira, a sua resistividade. A presença do WO_3 gera íons de oxigênio em abundância, que são adsorvidos na região do contorno de grão, favorecendo a formação da barreira de potencial.

Bomio e colaboradores [27] estudaram o efeito da adição de BaO (0,025-0,05 mol%) e Bi_2O_3 (0,025-0,05 mol%) para o sistema $TiO_2 - Ta_2O_5 - MnO_2 BaO - Bi_2O_3$. A composição 99,68% TiO_2 - 0,25% Ta_2O_5 - 0,02% MnO_2 - 0,025% BaO - 0,025% Bi_2O_3 utilizando temperatura de sinterização de $1400^\circ C$, obteve as melhores características varistoras, coeficiente não linear de 5 e tensão de ruptura de $30 V/cm$. Os autores atribuem os resultados à precipitação de uma segunda fase no contorno de grão, Ba , Bi e Ta , favorecendo, uma barreira de potencial mais efetiva, propiciando boas propriedades varistoras.

Meng e colaboradores [28] investigaram a influência da temperatura de sinterização nas características varistoras do sistema 99,025% TiO_2 - 0,30% $SrCO_3$ - 0,30% Bi_2O_3 - 0,30% SiO_2 - 0,075% Ta_2O_5 . Várias temperaturas de sinterização foram utilizadas (1200, 1250, 1300, 1350 e $1400^\circ C$), a temperatura que apresentou melhores resultados foi a de $1400^\circ C$, coeficiente não linear de 4,16 e tensão de ruptura de $120 V/cm$. A resistência do grão diminuiu e do contorno de grão aumentou com o aumento da temperatura de sinterização. Sob altas temperaturas de sinterização ($1400^\circ C$) são geradas vacância de titânio e oxigênio. O íon Ta^{5+} possui raio iônico similar ao íon Ti^{4+} , atuando como doador quando dissolvido na estrutura do TiO_2 . Já, o raio iônico do Sr^{2+} (0,113 nm) é superior ao raio iônico do Ti^{4+} (0,061 nm), fazendo com que o Sr^{2+} substitua o Ti^{4+} na estrutura do TiO_2 . A dissolução do íon Sr nos grãos do TiO_2 cria

vacâncias de oxigênio, e cargas negativas na substituição do Sr^{2+} pelo Ti^{4+} . O papel do *Bi* é similar ao do *Sr*, porém o *Bi* evapora facilmente em altas temperaturas, mas em combinação com o *Sr* tende a segregar no contorno de grão. *Si* atuou como agente densificante. De acordo com os autores, a teoria dos defeitos para este sistema apresentada, é responsável pelo aumento da concentração dos aceitadores, construindo assim, uma barreira de potencial efetiva, dando origem às características varistoras obtidas.

Luo e colaboradores [30] realizaram um estudo variando a concentração de Ta_2O_5 no sistema varistor $TiO_2 - CaCO_3 - SiO_2$ e chegaram aos melhores resultados ($\alpha = 4,8$) com a composição 98,6% TiO_2 - 0,8% Ta_2O_5 - 0,2% $CaCO_3$ - 0,4% SiO_2 utilizando temperatura de sinterização de 1350°C. A dissolução do *Ta* nos grão do TiO_2 irá introduzir elétrons livres e defeitos de cargas positiva, fazendo com que a concentração de elétrons livres nos grãos de TiO_2 aumente, diminuindo sua resistividade. Por outro lado a dissolução do *Ca* na estrutura do TiO_2 irá criar vacâncias de oxigênio e defeitos de cargas negativas. O raio iônico do *Ca* (0,1 nm) é maior que o raio iônico do *Ti* (0,061 nm), fazendo com que ele segregue no contorno de grão. Segundo os autores, o conjunto destas ações dos dopantes utilizados irá contribuir para a formação de uma barreira de potencial efetiva, favorecendo as características varistoras do material.

Sousa e colaboradores [31], realizaram um estudo utilizando TiO_2 dopado com *CoO* e Ta_2O_5 e chegaram ao sistema 99,73% TiO_2 - 0,25% Ta_2O_5 - 0,02% *CoO*, onde obtiveram α de 6,1 com E_r de 79 V/cm utilizando temperatura de sinterização de 1400°C. O *CoO* atua como agente densificante. Já o Ta_2O_5 atua como doador quando dissolvido na estrutura do TiO_2 , levando à criação de camadas de depleção nos limites de grão, formando uma barreira potencial de transporte eletrônico, o que favorece o comportamento varistor.

Neto e colaboradores [24] avaliaram a influência da adição do Nb_2O_5 no sistema $TiO_2 - Cr_2O_3$, onde chegaram a uma composição otimizada de 99,70% TiO_2 - 0,05% Cr_2O_3 - 0,25% Nb_2O_5 com resultados de $\alpha = 15,3$ e $E_r = 9,71$ V/cm utilizando temperatura de sinterização de 1400°C. Segundo os autores, a formação das barreiras de potencial resulta da segregação de fase do Nb_2O_5 no contorno de grão e pela geração de defeitos de cargas negativas causadas pela adição de Cr_2O_3 .

Gong e colaboradores [32] realizaram um estudo sobre a influência da adição do MnO_2 no sistema varistor $TiO_2 - Nb_2O_5$, foram utilizadas várias composições de MnO_2 (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6 mol %). A composição com as melhores características varistoras ($\alpha = 5,07$ e $E_r = 50$ V/cm) foi a com 0,3 mol % de MnO_2 , 98,3% TiO_2 - 1,4% Nb_2O_5 - 0,3% MnO_2 , utilizando temperatura de sinterização de 1380°C. O raio iônico do *Mn* (0,083 nm) é maior que o raio iônico do *Ti* (0,061 nm), fazendo com que o MnO_2 segregue na região do contorno de grão,

favorecendo a formação de uma barreira de potencial efetiva, devido às vacâncias de oxigênio geradas pela substituição do *Mn* pelo *Ti* na estrutura do TiO_2 . A dissolução do *Nb* na estrutura do TiO_2 produz elétrons de condução, diminuindo a resistividade do grão, atuando, desta forma, como um excelente doador.

Kang e colaboradores [22] estudaram a influência da adição do *Ge* e do GeO_2 no sistema varistor $TiO_2 - Ta_2O_5 - BaCO_3$, foi encontrado o sistema otimizado 97,9% TiO_2 - 0,4% *Ge* - 1,2% GeO_2 - 0,3% Ta_2O_5 - 0,2% $BaCO_3$ com melhores características varistoras ($\alpha = 12,1$ e $E_r = 208 V/cm$), utilizando temperatura de sinterização de 1280°C. Segundo os autores, o *Ge* irá reagir com o GeO_2 , formando $2GeO$. Ge^{4+} e Ge^{2+} coexistem devido ao excesso de GeO_2 . O Ge^{4+} irá se difundir na estrutura do TiO_2 e formar solução sólida, por possuir mesma valência que o Ti^{4+} e raio iônico (0,053 nm) inferior ao do *Ti* (0,061 nm), diminuindo a resistividade do grão. Por sua vez, o Ge^{2+} possui raio iônico superior ao do *Ti* (0,073 nm), segregando no contorno de grão. Além disso, o *Ge* e o GeO_2 possuem baixo ponto de fusão, 940 e 1115°C respectivamente, ocasionando uma sinterização via fase líquida, favorecendo a segregação e melhor distribuição no contorno de grão de íons de raio iônico superiores ao do Ti^{4+} , neste caso o Ba^{2+} (0,14 nm), além de promover um crescimento mais uniforme de grão.

Kang e colaboradores [23] seguiram trabalhando com o *Ge* e do GeO_2 adicionados em sistemas varistores tendo como base o TiO_2 , porem desta vez, no sistema $TiO_2 - Nb_2O_5 - SrCO_3$. Obtiveram um sistema varistor otimizado 98,7% TiO_2 - 0,1% Nb_2O_5 - 0,2% $SrCO_3$ - 0,25% *Ge* - 0,75% GeO_2 com melhores propriedades elétricas ($\alpha = 11,6$ e $E_r = 138$) utilizando temperatura de sinterização de 1260°C. O estudo é similar com o realizado anteriormente pelos autores [22], porem desta vez, utilizando Nb_2O_5 e $SrCO_3$ ao invés de Ta_2O_5 e $BaCO_3$. Neste caso, o Nb_2O_5 irá atuar no sentido de diminuir a resistividade do grão. Como explicado anteriormente, o baixo ponto de fusão do *Ge* e do GeO_2 irá propiciar uma sinterização via fase líquida, favorecendo a segregação e melhor distribuição no contorno de grão íons de raio iônico superiores ao do Ti^{4+} , neste caso o Sr^{2+} (0,113 nm), além de promover um crescimento mais uniforme de grão. O Sr^{2+} irá criar vacâncias de oxigênio, e cargas negativas na região do contorno de grão, atuando como um excelente aceitador.

Analisando estes estudos realizados utilizando o TiO_2 como matriz para sistemas varistores com os mais diversos dopantes, percebe-se a escassez de estudos voltados à produção de sistemas varistores binários, tendo o TiO_2 como base. As pesquisas voltam-se aos sistemas multicomponentes. Os autores concordam que o sucesso do sistema varistor está na obtenção de uma barreira de potencial efetiva. Ao analisar estes estudos, chega-se à conclusão de que os sistemas que possuem as melhores propriedades varistoras, são aqueles em que os dopantes têm o raio iônico superior ao do seu material base, neste caso, TiO_2 . Segundo os autores, estes

óxidos segregam na região do contorno do grão favorecendo a formação de uma barreira de potencial efetiva. Percebe-se também que o Sr^{2+} , além de segregar na região do contorno do grão, cria vacâncias de oxigênio e cargas negativas nesta região, atuando como um excelente aceitador. Este fato vai de encontro com o objetivo principal desta tese em utilizar o SrO como dopante.

4 Metodologia

A rota de processamento que foi utilizada para a obtenção e caracterização dos sistemas varistores a base de TiO_2 dopados com SrO descrita nesta seção está demonstrada no fluxograma da Figura 4.1. O item 4.1 descreve o processamento dos óxidos, onde é detalhado o processo de mistura, secagem, desaglomeração, prensagem, sinterização e tratamento térmico em atmosfera oxidante. O item 4.2, descreve as técnicas que foram utilizadas para a caracterização microestrutural e elétrica dos sistemas varistores obtidos.

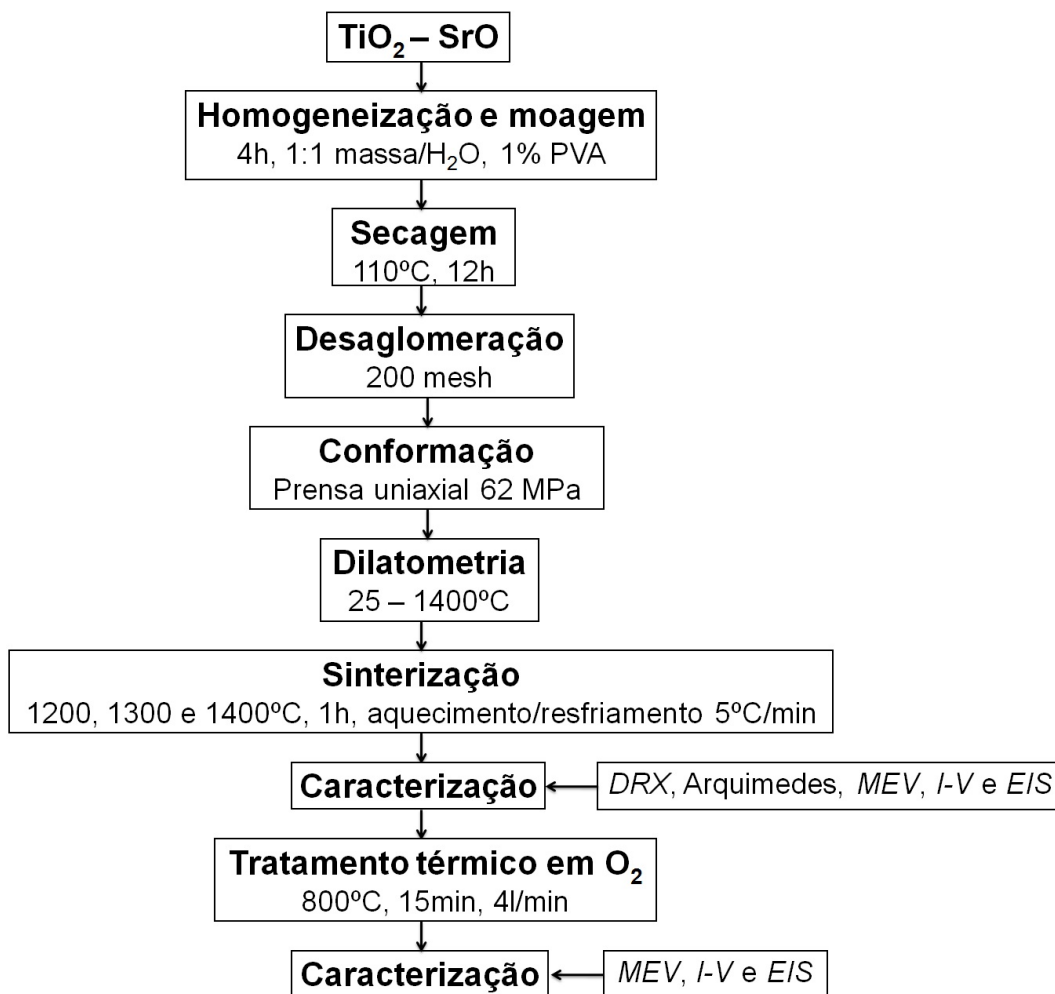


Figura 4.1: Fluxograma para obtenção e caracterização dos sistemas varistores a base de TiO_2 dopados com SrO .

Os reagentes que foram utilizados para obtenção dos sistemas varistores a base de TiO_2 dopados com SrO foram de grau *PA.*, conforme Tabela 4.1. As impurezas contidas no TiO_2 ($As = 0.0001$, $Fe = 0.001$, $Pb = 0.001$ e $Sb = 0.005$) são inexpressivas.

Tabela 4.1: Reagentes que foram utilizados na obtenção sistemas varistores.

Reagente	Fórmula molecular	P.M. ($g.mol^{-1}$)	Pureza (%)	Fabricante
Dióxido de titânio	TiO_2	79,90	98	Vetec
Óxido de estrôncio	SrO	103,62	99,9	Aldrich

4.1 Processamento

Os pós cerâmicos utilizados neste trabalho, foram estequiometricamente calculados em percentagem molar, conforme a Tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2: Composições estudadas para a obtenção dos sistemas varistores.

Sistema	TiO_2 (% Molar)	SrO (% Molar)
TiO_2	100,00	-
TiO_2-SrO	99,50	0,50
TiO_2-SrO	99,00	1,00
TiO_2-SrO	98,50	1,50
TiO_2-SrO	98,00	2,00

Os pós foram homogeneizados e moídos em moinho de bolas durante 4 horas, via úmido (água destilada), utilizando como agente ligante Álcool Polivinílico (*PVA*). Como agente de moagem, foram utilizadas bolas de zircônia. Após moagem e homogeneização, houve a secagem em estufa a $110^\circ C$ durante 12 h. Os pós, depois de secos, foram desaglomerados em peneiras de malha 200 *mesh* (abertura de 74 *mm*), prensados uniaxialmente com uma pressão de 62 *MPa* em moldes de metal para obter amostras na forma de discos com diâmetro de 10 *mm* e 1,5 *mm* de espessura.

O processo de sinterização ocorreu em um forno de alta temperatura (*MAITEC*) ao ar com temperaturas de 1200, 1300 e $1400^\circ C$, a uma taxa de aquecimento e resfriamento de $5^\circ C/min$, com tempo de permanência na temperatura máxima de 1 h. Para o tratamento em atmosfera oxidante (O_2) foi utilizado uma temperatura de $800^\circ C$ por 15 minutos com fluxo de O_2 a uma vazão de 4 litros por minuto, de acordo com dados experimentais obtidos por Sousa e colaboradores em trabalho desenvolvido utilizando TiO_2 [74].

4.2 Caracterização

A caracterização dos sistemas varistores foi dividida em duas etapas: Propriedades físicas e Propriedades elétricas.

4.2.1 Caracterização física

4.2.1.1 Difração de Raios X

Para determinar as fases presentes, os corpos de prova cilíndricos foram analisados por difração de Raios X (DRX), utilizando um difratômetro modelo *X'pert MPD (PHILIPS)* com radiação $CuK\alpha$ a 40 kV e 40 mA a uma taxa de varredura de $4^\circ/min$, 2θ variando de 10 a 60° , em temperatura ambiente.

4.2.1.2 Determinação da densidade pelo método de Arquimedes

A densidade aparente das amostras, após sinterização, foi analisada pelo Método de Arquimedes, de acordo com o padrão internacional (*ISO18754*), medindo-se o peso seco, peso úmido das amostras e peso imerso em água, obtendo-se assim, a densidade aparente a partir da razão entre a porosidade aparente e absorção de água.

4.2.1.3 Retração térmica linear

Para se determinar a melhor temperatura de sinterização, fez necessário um estudo relacionando a microestrutura com a retração térmica linear. A retração linear em função da temperatura ($d(L/L_0)/dT$) dos sistemas varistores foram analisadas em um dilatômetro óptico modelo *HSM ODHT1400 (Expert System Solutions)*. As amostras na forma de discos ($\phi = 5\text{ mm}$, $L = 12\text{ mm}$), foram aquecidas a uma taxa de $10^\circ C/min$ até uma temperatura de $1500^\circ C$.

4.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a morfologia e o tamanho dos grãos bem como a presença de fases cristalinas e porosidade presentes na microestrutura. Para a realização desta etapa, foi necessário o preparo da amostra para a revelação dos contornos dos grãos. As amostras foram lixadas com lixas de diferentes granulometrias (300, 600 e 1200) e polidas com pasta de alumina (3,0 e $1\ \mu m$) e diamante (1 e $1/4\ \mu m$), seguidas de ataque térmico $50^\circ C$ abaixo da temperatura de sinterização.

Para análise micrográfica, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo *JSM-6060 (JEOL)*. A identificação dos elementos químicos presentes nos grãos e contornos de grãos foi feita pela técnica Espectrometria por Dispersão de Energia de Raios X (*EDS*), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. A técnica de mapeamento de elétrons também foi realizada.

O tamanho médio de grãos foi calculado pelo Método dos Interceptos proposto por *Mendelson* [75], utilizando-se a Equação 4.1. Onde: D é o tamanho médio de grão, L é o comprimento (mm) da linha teste e N é o número de grãos interceptados pela linha teste.

$$D = \frac{1,558.L}{N} \quad (4.1)$$

4.2.2 Caracterização elétrica

Para a caracterização elétrica, as amostras foram metalizadas através da deposição de tinta prata sobre as faces, formando um filme fino. Após metalização, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a $700^{\circ}C$ por 20 minutos para evaporação do solvente presente na solução da tinta e prata melhor aderência da prata à amostra, garantindo a fixação dos eletrodos. A aplicação do filme de prata é importante também, para que a tensão aplicada na cerâmica se espalhe em toda a superfície da amostra de forma homogênea sem que haja região de maior concentração de fluxo de corrente.

4.2.2.1 Medidas em corrente contínua a temperatura ambiente

As medidas elétricas em corrente contínua (*CC*) de diferença de potencial aplicada em função da corrente, foram realizadas com uma fonte de tensão estabilizada (*KEITHLEY modelo 237*). Através dessas medidas foi possível saber se o material apresentava comportamento não ôhmico e também obter os valores do campo elétrico de ruptura (E_r), coeficiente de não linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b).

Por definição, o cálculo de α se da a partir da regressão linear da curva em escala logarítmica a partir de 1 mA/cm^2 . O valor de E_r é o valor do campo elétrico quando a densidade de corrente que atravessa a amostra é de 1 mA/cm^2 . A I_f dos sistemas é definida como a corrente que atravessa a amostra a uma tensão que é equivalente a 80 % do valor da tensão de ruptura. E para o cálculo de V_b levou-se em consideração o tamanho médio de grãos e o campo elétrico de ruptura.

4.2.2.2 Medidas em corrente contínua em função da temperatura

As medidas de corrente elétrica e tensão elétrica em *CC* em função da temperatura, foram realizadas em função da temperatura, utilizando uma fonte de tensão estabilizada (*KEITHLEY modelo 237*). As temperaturas adotadas variaram de 25 a 200°C, com intervalo de 25°C.

Admitindo-se que a condução de corrente segue o modelo de emissões tipo *Schottky*, foi determinada a altura da barreira de potencial (ϕ_b) e a constante β por intermédio da Equação 4.2, que rege esse modelo. Onde: A^* é a constante de *Richardson*, T a temperatura absoluta, ϕ_b a altura da barreira de potencial, E é o campo elétrico aplicado, k constante de Boltzmann e β uma constante que é inversamente proporcional à largura da barreira de potencial (ω).

$$J = A^* \cdot T^2 \cdot E \frac{-(\phi_b - \beta \sqrt{E})}{k \cdot T} \quad (4.2)$$

Onde β é uma constante que está relacionada com a largura da barreira de potencial, segundo Equação 4.3.

$$\beta = \frac{1}{\omega} \quad (4.3)$$

Aplicando-se o logaritmo natural na Equação 4.2, tem-se:

$$\ln J = \ln A + 2 \cdot \ln T - \frac{\phi_b}{k \cdot T} + \frac{\beta \cdot \sqrt{E}}{k \cdot T} \quad (4.4)$$

A partir da Equação 4.4 foi construído gráfico $\log J$ em função de \sqrt{E} para se determinar constante β que é inversamente proporcional à largura da barreira de potencial (ω). Para se calcular a altura da barreira de potencial (ϕ_b) foram utilizadas as curvas de $\log J$ em função de $1/T$.

4.2.2.3 Medidas em corrente alternada

As medidas elétricas pela técnica de espectroscopia de impedância foram realizadas através de um potenciostato modelo *PGSTAT 302N (AUTOLAB)* nas temperaturas de 25-350°C. O intervalo de frequências utilizado foi de 100Hz a 10MHz. Os resultados foram analisados pelo programa de análise de impedância *NOVA*.

Os valores das energias de ativação (E_a) foram calculados pela equação de Arrhenius, Equação 4.5, em que R é a resistência obtida pelos espectros de impedância, A_0 é a constante pré -

exponencial, E_a é a energia de ativação, K é a constante de *Boltzmann* e T a temperatura da medida.

$$\ln R = \ln A_0 + \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.5)$$

5 Resultados

5.1 Propriedades microestruturais dos varistores

5.1.1 Estudo do processo de densificação e sinterização das amostras

A taxa de retração linear ($d(dL/d_0)/dT$) em função da temperatura, para diferentes concentrações de SrO está presente na Figura 5.1. Como pode ser visto, o TiO_2 sem adição de SrO , Figura 5.1a, possui variáveis no processo de densificação, correspondentes a 3 picos. O primeiro, $1100^\circ C$, está associado à fase inicial de densificação do TiO_2 na fase rutilo. No segundo, $1250^\circ C$, pico intermediário, está relacionado com o mecanismo de transição de volume superficial [76]. E finalmente, o terceiro, $1380^\circ C$, onde é possível perceber a fase final de densificação.

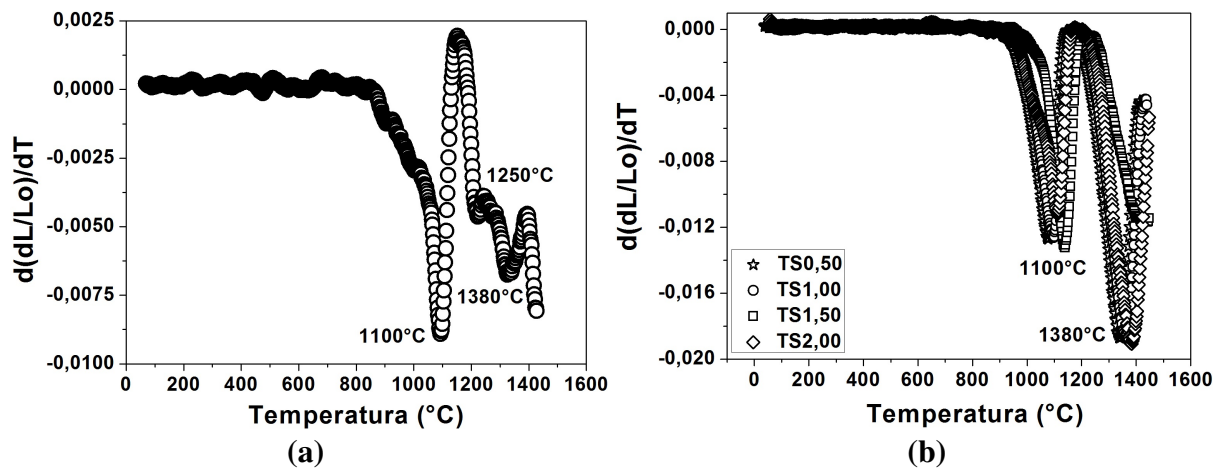


Figura 5.1: Retração linear em função da temperatura das amostras obtidas. (a) TS0,00, (b) TS0,50, TS1,00, TS1,50 e TS2,00.

Já, com a adição de SrO , Figura 5.1b, percebe-se duas zonas de máxima retração: uma a uma temperatura inferior, perto de $1100^\circ C$ e o outra, a $1380^\circ C$, onde ocorrem as maiores taxas de densificação. O primeiro destes dois mecanismos de densificação, que atuam a temperaturas em torno de $1100^\circ C$, é semelhante ao mesmo mecanismo que atua no material contendo TiO_2 sem adição de dopantes. A taxa máxima retração ocorreu em cerca de $1400^\circ C$ em todas as

amostras. Quando o TiO_2 é dopado por SrO , picos intermediários tendem a desaparecer, em que pode-se concluir que o transporte de material superficial através do volume do material é inibido nas amostras dopadas por SrO .

O efeito do dopante no processo de sinterização está sendo governado pela geração de vacâncias de oxigênio e estrôncio. Para baixas temperaturas, 800 – 1100°C, o processo de difusão superficial é observado com uma retração de 70%. E uma retração de 90% é observada em 1400°C, que é atribuída aos movimentos de contorno de grão ou etapas de difusões volumétricas [77–79].

De acordo com o modelo de defeitos pontuais, a incorporação de SrO em excesso, exige a formação de estrôncio e oxigênio intersticiais (Sr_i' e O_i'') ou vacâncias titânio e oxigênio (V_{Ti}'' e $V_{\dot{O}}$). Considerando a dificuldade na introdução de íons grandes, tais como Sr , na estrutura do Ti e a vacâncias de titânio, a incorporação de Sr em excesso não seria muito favorável. A Figura 5.1 mostra a presença de apenas dois picos de retração linear, devido ao movimento do contorno de grão superficial durante o processo de densificação e as vacâncias de oxigênio [80].

Tomando como base as temperaturas observadas pelo ensaio de dilatométrica, as amostras foram submetidas à sinterização em 3 temperaturas diferentes: 1200, 1300 e 1400°C durante 1 h. A Figura 5.2 mostra os padrões de difração de Raios X das amostras após sinterização a 1200, 1300 e 1400°C.

Cada *DRX* revelou a presença de uma única fase, que corresponde à fase cristalina rutilo (*JCPDS 01-073-1232*). A formação do TiO_2 rutilo se inicia em temperaturas de sinterização superiores a 800°C e é um processo irreversível [60]. Devido as baixas concentrações de SrO (0.00 – 2.00%), outras fases cristalinas não foram observadas nos difratogramas, provavelmente por estar abaixo do limite de detecção do difratômetro.

Os dados de dilatométrica foram analisados em conjunto com os cálculos das densidades, usando o método de Arquimedes (Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3). A Tabela 5.3 mostra que, em geral, a densidade permanece constante em aproximadamente 92,00% da densidade teórica do TiO_2 que é de 4,23 g/cm³ para temperatura de sinterização de 1400°C. Os resultados do estudo do processo de sinterização indicam que a temperatura de 1400°C é a condição ideal para se obter TiO_2 dopado com SrO com elevadas taxas de densificação.

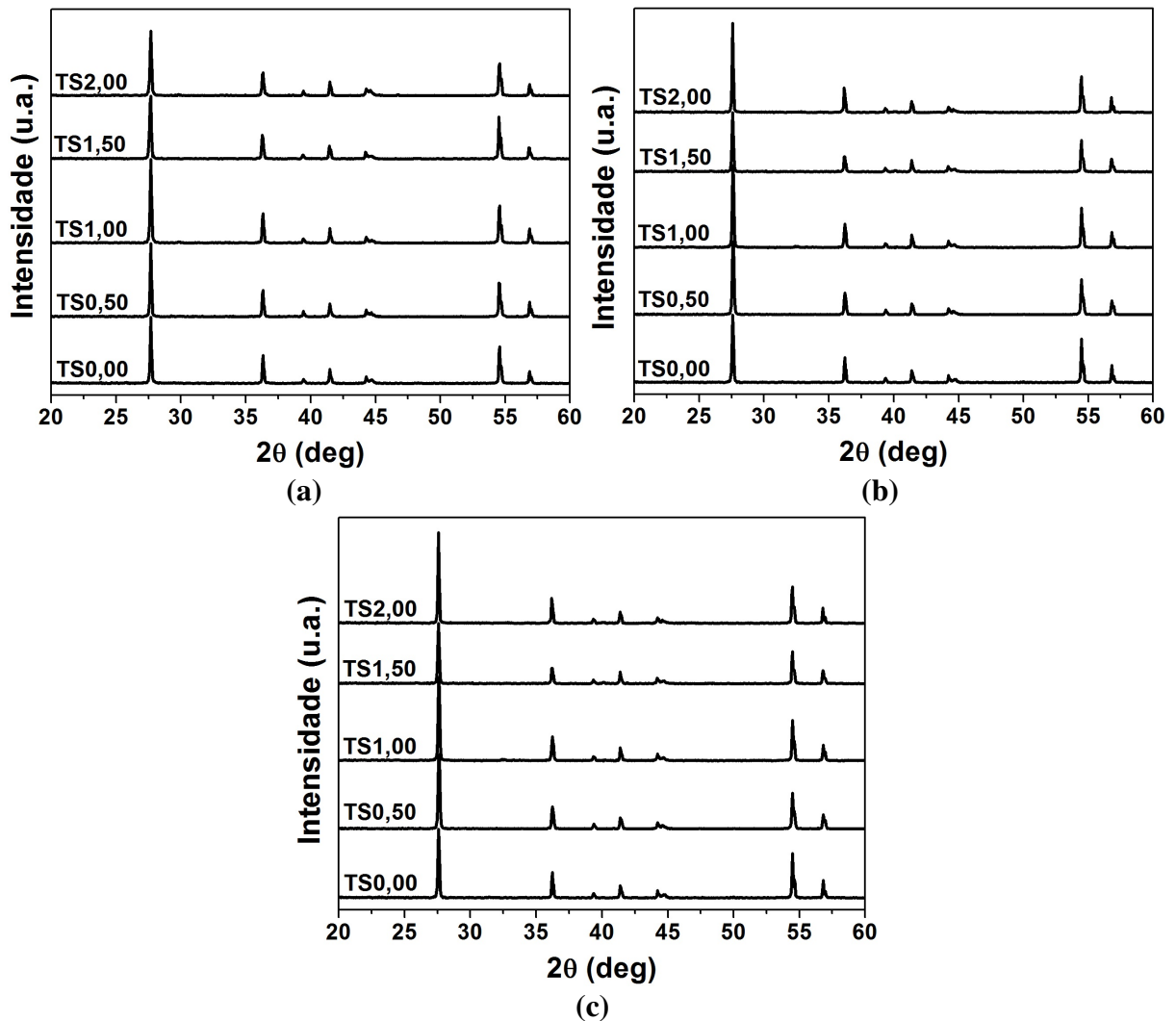


Figura 5.2: DRX das amostras sinterizadas a: (a) 1200°C, (b) 1300°C e (c) 1400°C.

Nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 pode – se observar a evolução do processo de densificação nas 3 temperaturas de sinterização utilizadas (1200, 1300 e 1400°C), melhor visualizado na Figura 5.3. Neste trabalho, foi obtida uma densidade relativa de cerca de 92,50%, utilizando temperatura de sinterização de 1400°C (ver Tabela 5.3). Este valor está relacionado com o processo de densificação ilustrado acima. Resultados semelhantes foram relatados por outros autores [26, 74], onde sistemas com base em TiO_2 , sinterizados em temperaturas superiores a 1200°C promovem taxas de densificação mais elevadas, sugerindo uma interação entre os dopantes, que gerou vacâncias de oxigênio.

Tabela 5.1: Efeito da concentração do dopante na absorção de água ($AA(\%)$), porosidade aparente $PA(\%)$, densidade aparente (D_A) e na densidade relativa (D_R) nas amostras sinterizadas a $1200^\circ C$.

Sistema	$AA(\%)$	$PA(\%)$	$D_A(g/cm^3)$	$D_R(\%)$
TSO,00	$14,23 \pm 0,57$	$36,68 \pm 0,12$	$2,60 \pm 0,06$	$62,00 \pm 1,30$
TSO,50	$17,40 \pm 0,20$	$41,90 \pm 0,18$	$2,41 \pm 0,02$	$57,00 \pm 0,55$
TS1,00	$16,16 \pm 0,25$	$39,80 \pm 0,20$	$2,46 \pm 0,04$	$58,30 \pm 1,04$
TS1,50	$15,27 \pm 0,30$	$37,83 \pm 0,22$	$2,47 \pm 0,03$	$58,60 \pm 0,88$
TS2,00	$14,23 \pm 0,24$	$37,38 \pm 0,23$	$2,64 \pm 0,05$	$62,50 \pm 1,20$

Tabela 5.2: Efeito da concentração do dopante na absorção de água ($AA(\%)$), porosidade aparente $PA(\%)$, densidade aparente (D_A) e na densidade relativa (D_R) nas amostras sinterizadas a $1300^\circ C$.

Sistema	$AA(\%)$	$PA(\%)$	$D_A(g/cm^3)$	$D_R(\%)$
TSO,00	$1,04 \pm 0,06$	$3,94 \pm 0,10$	$3,81 \pm 0,07$	$90,00 \pm 1,75$
TSO,50	$3,00 \pm 0,12$	$10,00 \pm 0,52$	$3,52 \pm 0,10$	$83,00 \pm 1,50$
TS1,00	$3,11 \pm 0,18$	$11,00 \pm 0,42$	$3,48 \pm 0,07$	$82,80 \pm 1,79$
TS1,50	$3,25 \pm 0,75$	$12,54 \pm 0,50$	$3,52 \pm 0,07$	$83,00 \pm 1,75$
TS2,00	$3,10 \pm 0,50$	$10,42 \pm 0,55$	$3,78 \pm 0,06$	$89,15 \pm 1,50$

Tabela 5.3: Efeito da concentração do dopante na absorção de água ($AA(\%)$), porosidade aparente $PA(\%)$, densidade aparente (D_A) e na densidade relativa (D_R) nas amostras sinterizadas a $1400^\circ C$.

Sistema	$AA(\%)$	$PA(\%)$	$D_A(g/cm^3)$	$D_R(\%)$
TSO,00	$0,70 \pm 0,05$	$2,70 \pm 0,20$	$3,89 \pm 0,02$	$92,00 \pm 0,53$
TSO,50	$0,70 \pm 0,08$	$2,77 \pm 0,32$	$3,86 \pm 0,04$	$91,50 \pm 0,70$
TS1,00	$0,71 \pm 0,04$	$2,68 \pm 0,25$	$3,90 \pm 0,05$	$92,15 \pm 0,58$
TS1,50	$0,72 \pm 0,06$	$2,75 \pm 0,30$	$3,93 \pm 0,02$	$92,65 \pm 0,66$
TS2,00	$0,75 \pm 0,10$	$2,72 \pm 0,32$	$3,91 \pm 0,06$	$92,40 \pm 0,75$

Observa-se que embora, todas temperaturas de sinterização estudadas, permitam a obtenção da fase cristalina de Rutilo, a sinterização a 1400°C favorece a maior densificação e menor porosidade aparente em relação a todas temperaturas estudadas. Portanto, sinterização a 1400°C durante 1 hora é a condição ideal para se obter TiO_2 dopado com SrO com elevadas taxas de densificação e menor porosidade.

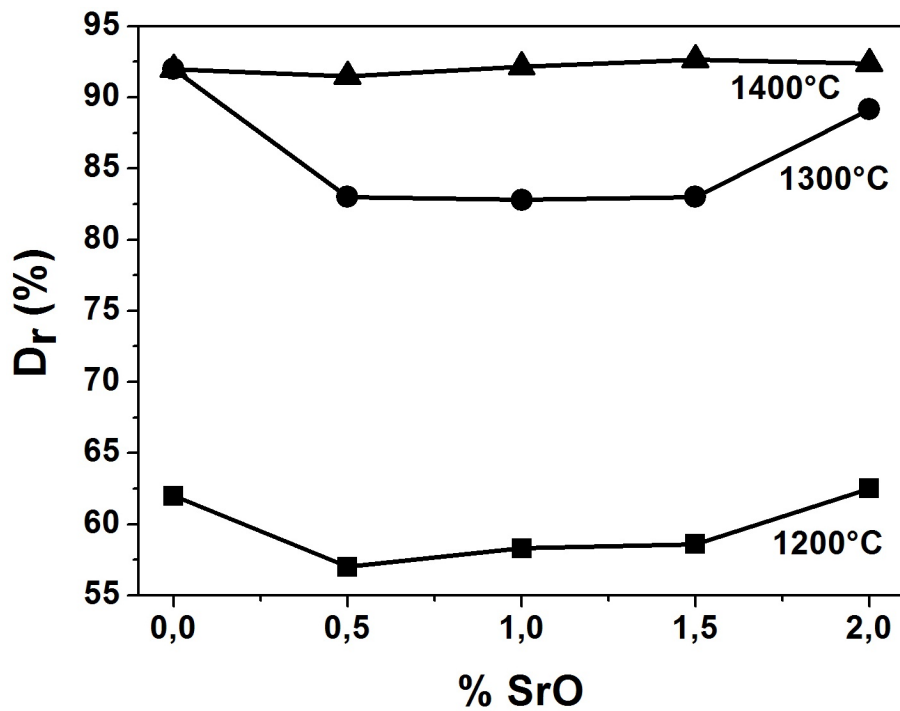


Figura 5.3: Densidade relativa (%) x concentração de SrO (%).

5.1.2 Evolução microestrutural durante o processo de sinterização

Na Figura 5.4 temos as amostras sinterizadas a 1200°C . Pode-se observar microestrutura altamente porosa (ver Tabela 5.1). A amostra sem a adição de SrO , Figura 5.4a, possui microestrutura formada por grãos esféricos. Por outro lado, com a adição de SrO , observa-se um crescimento de grão preferencial (direcionado) do TiO_2 , formando estruturas alongadas, possuindo efeito mais pronunciado a medida que a quantidade de SrO aumenta na composição.

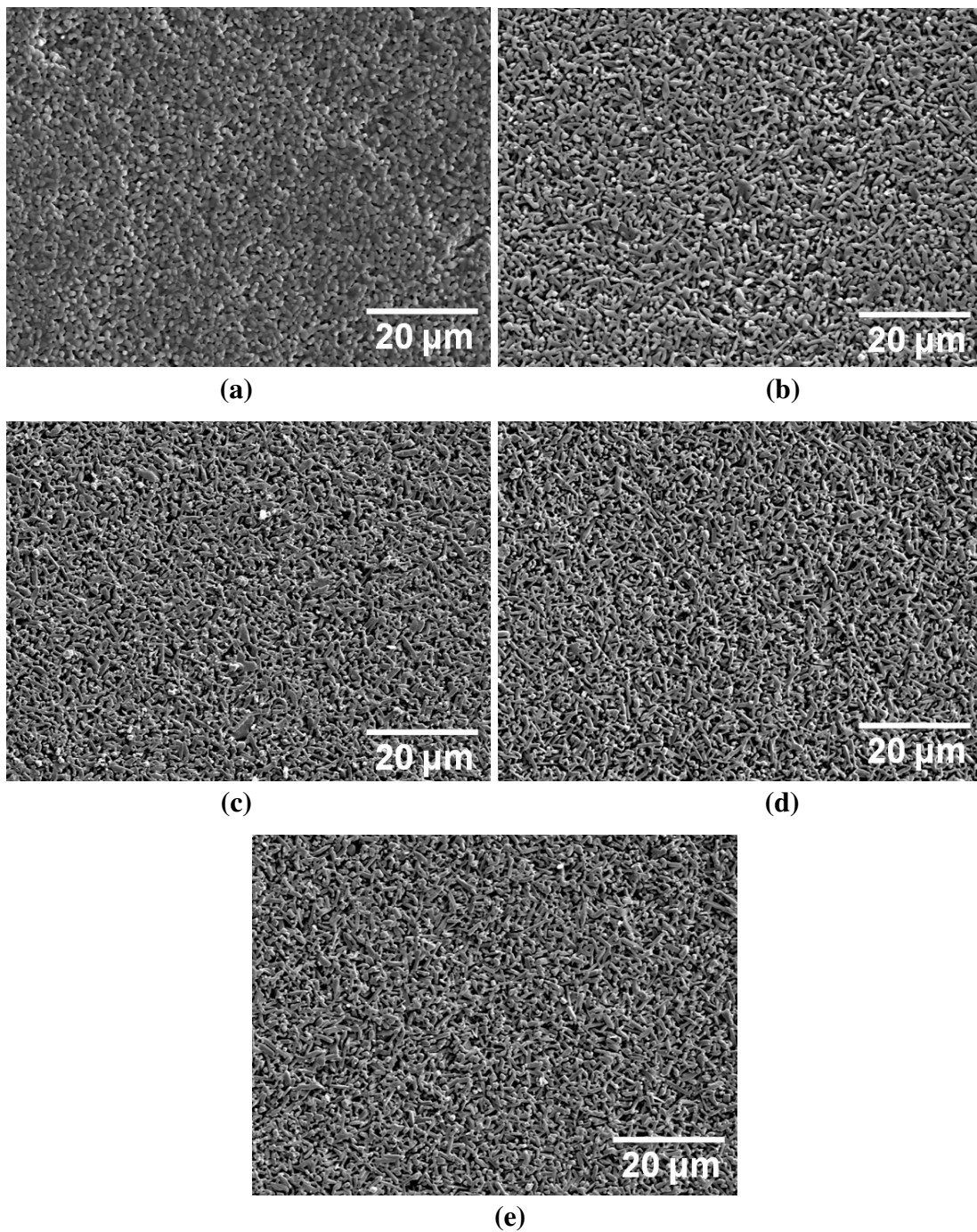


Figura 5.4: Micrografias obtidas por *MEV* das amostras sinterizadas a 1200°C. (a) TS0,00, (b)TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.

Com o aumento da temperatura de sinterização para 1300°C, Figura 5.5, a microestrutura apresenta maior densidade e menor porosidade (ver Tabela 5.2). Na Figura 5.5a, sem a adição de *SrO* a microestrutura é formada por grãos esféricos. Com a adição de *SrO*, ainda há um crescimento de grãos preferencial em relação às amostras sinterizadas a 1200°C. Este crescimento preferencial é diminuído à medida que aumenta a densidade das amostras com a maior

concentração de SrO na composição. A partir de 1,50 mol % de SrO , observa-se a presença de precipitados na microestrutura.

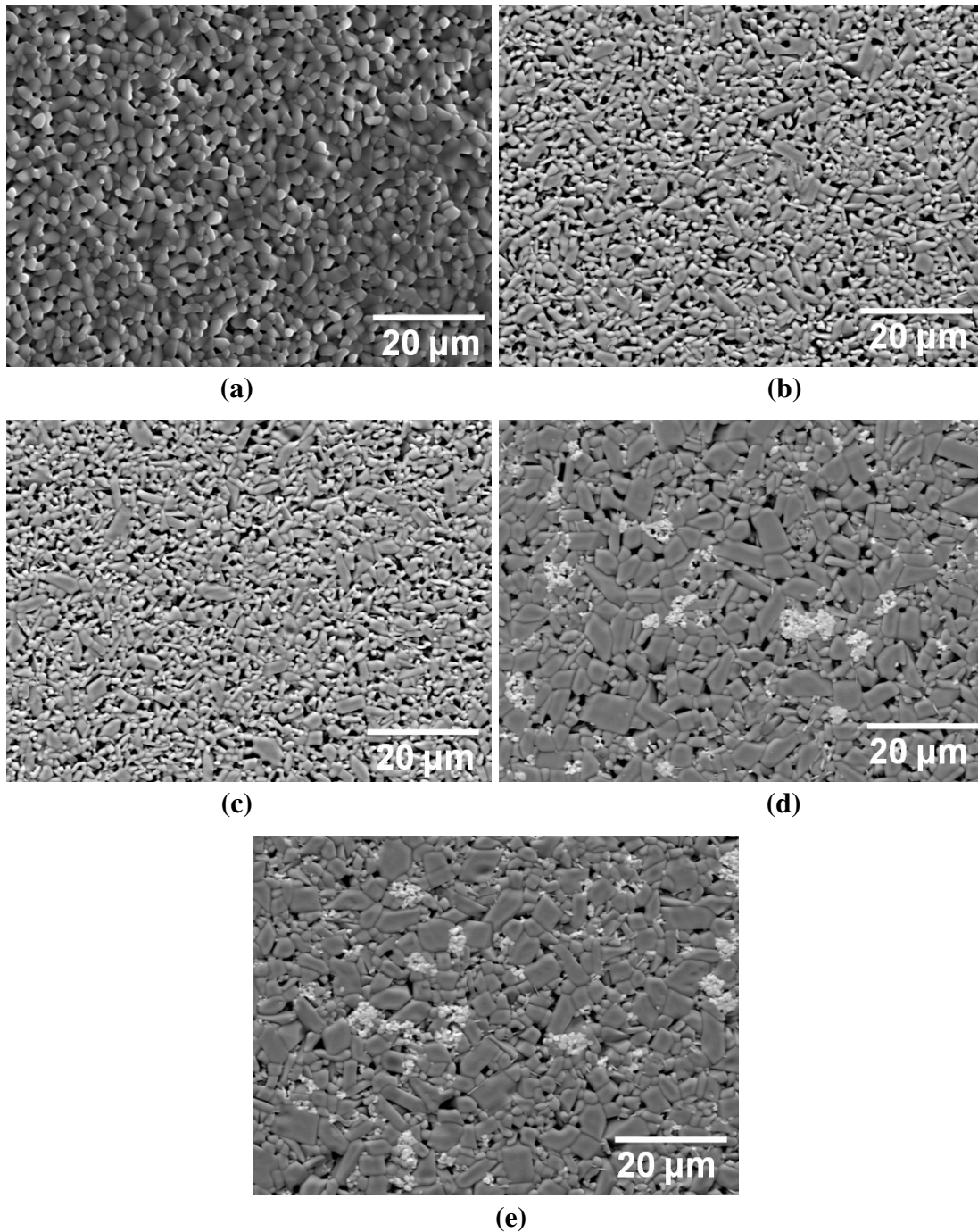


Figura 5.5: Micrografias obtidas por *MEV* das amostras sinterizadas a 1300°C. (a) TS0,00, (b)TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.

Para as amostras sinterizadas a 1400°C, Figura 5.6, o TiO_2 sem o SrO , Figura 5.6a, apresenta microestrutura similar às amostras sinterizadas a 1200 e 1300°C, grãos esféricos. Com a adição de 0,50 e 1,00 mol % de SrO , Figura 5.6b e 5.6c, ainda são observados grãos com cres-

cimento preferencial, porém, não tão evidentes quanto os caracterizados nas temperaturas mais baixas. Nas concentrações de 1,50 e 2,00 mol %, Figura 5.6d e 5.6e, destaca-se um aumento considerável da quantidade de precipitados em relação às amostras sinterizadas a 1300°C , a presença destes cristais em maior concentração distribuídos na microestrutura dificulta o crescimento dos grãos, diminuindo o seu tamanho com a presença dos precipitados conforme pode ser observado nas Figuras 5.6d e 5.6e e na Tabela 5.4.

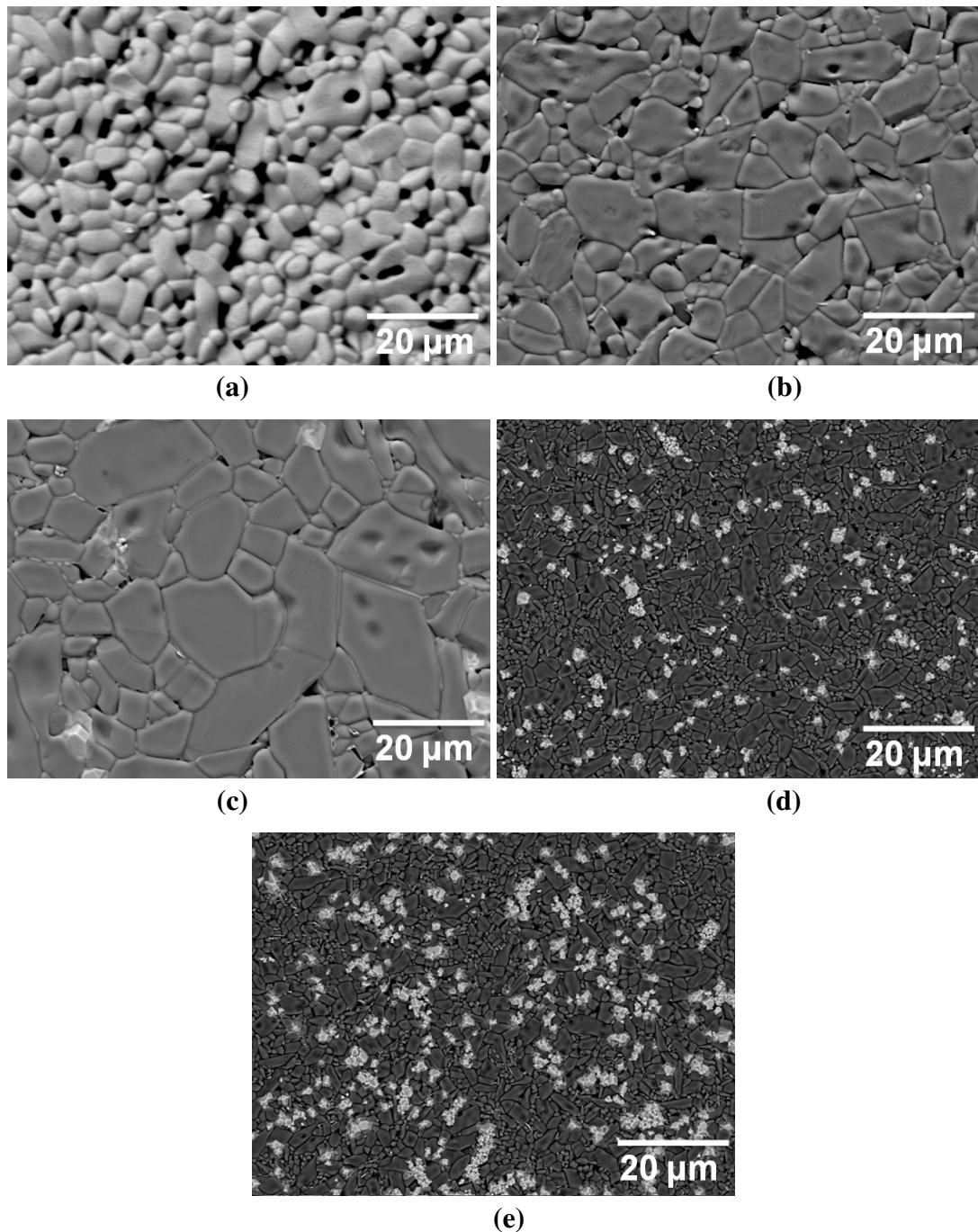


Figura 5.6: Micrografias obtidas por *MEV* das amostras sinterizadas a 1400°C . (a) TS0,00, (b)TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.

Tabela 5.4: Efeito da temperatura de sinterização no tamanho médio de grãos (TM) das amostras obtidas.

Sistema	1200°C	1300°C	1400°C
	$TM (\mu m)$	$TM (\mu m)$	$TM (\mu m)$
TS0,00	0,80	0,50	1,00
TS0,50	1,20	3,00	10,00
TS1,00	1,50	3,00	12,00
TS1,50	1,50	4,50	6,00
TS2,00	1,50	4,00	4,00

Para tentar identificar quais fases estão presentes nestas microestruturas, as amostras sinterizadas a 1400°C nas composições de 1,00 e 2,00 mol % foram analisadas com uma maior magnificação no *MEV*, e a formação de fases secundárias na microestrutura foi comparada com a microestrutura do TiO_2 puro (Figura 5.6a). A formação de um contorno de grão mais efetivo em relação às outras composições é mostrada mais claramente na micrografia da Figura 5.8a com uma concentração de SrO de 1,00 mol %, onde o contorno de grão é coberto por uma segunda fase. A análise de *MEV/EDS* mostra a segregação substancial de estrôncio no contorno do grão, por outro lado, no grão é detectado apenas titânio. A razão entre o estrôncio para intensidades de pico de titânio é semelhante ao do $SrTiO_3$ [80]. Analisando estes resultados juntamente com o diagrama de fases apresentado na Figura 5.7, podemos afirmar, que com a concentração de SrO que está sendo utilizada neste trabalho, há a formação de duas fases, $SrTiO_3$ (titanato de estrôncio) e TiO_2 na forma de rutilo.

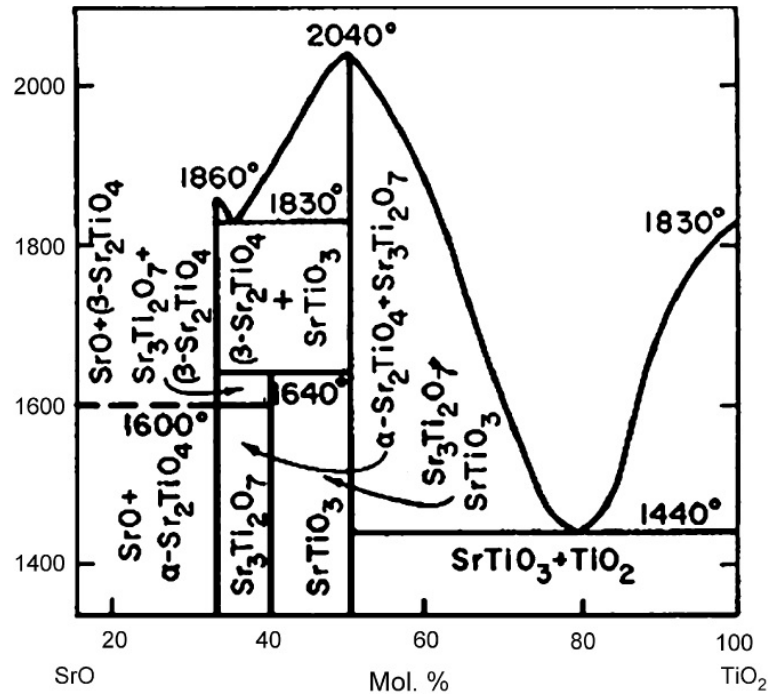


Figura 5.7: Diagrama de fases do $SrTiO_3 - TiO_2$.

(adaptada ([81]))

A adição de concentrações superiores a 1,50 mol % de SrO é descrita na micrografia contendo 2,00 mol % de SrO (Figura 5.8b), onde é evidenciado maiores precipitados nas amostras, que estão presentes também nas amostras sinterizadas à $1300^\circ C$. O *MEV/EDS* aponta a presença de oxigênio, estrôncio e titânio, indicando um aumento da concentração da fase $SrTiO_3$. Estes pequenos precipitados de $SrTiO_3$ possuem uma forma geométrica semelhante à estudada por *Ling* e colaboradores [82]. A formação desta segunda fase pode favorecer as características varistoras do material, conforme caracterização elétrica que será apresentada e discutida no próximo item, porém quando extrapolam a região do contorno de grão, formando os precipitados entre os grãos, tornam estas características deletérias. Apesar do *DRX* apresentado na Figura 5.2, indicando que todas as composições contêm apenas a fase rutilo do TiO_2 , a análise de *MEV/EDS* (Figura 5.8) mostra claramente a existência de fases secundárias precipitadas nos contornos de grão e nos grãos do TiO_2 . O mapeamento de raios X (Figura 5.9) confirma a presença de Sr e O tanto no contorno de grão como na fase precipitada para ambas concentrações.

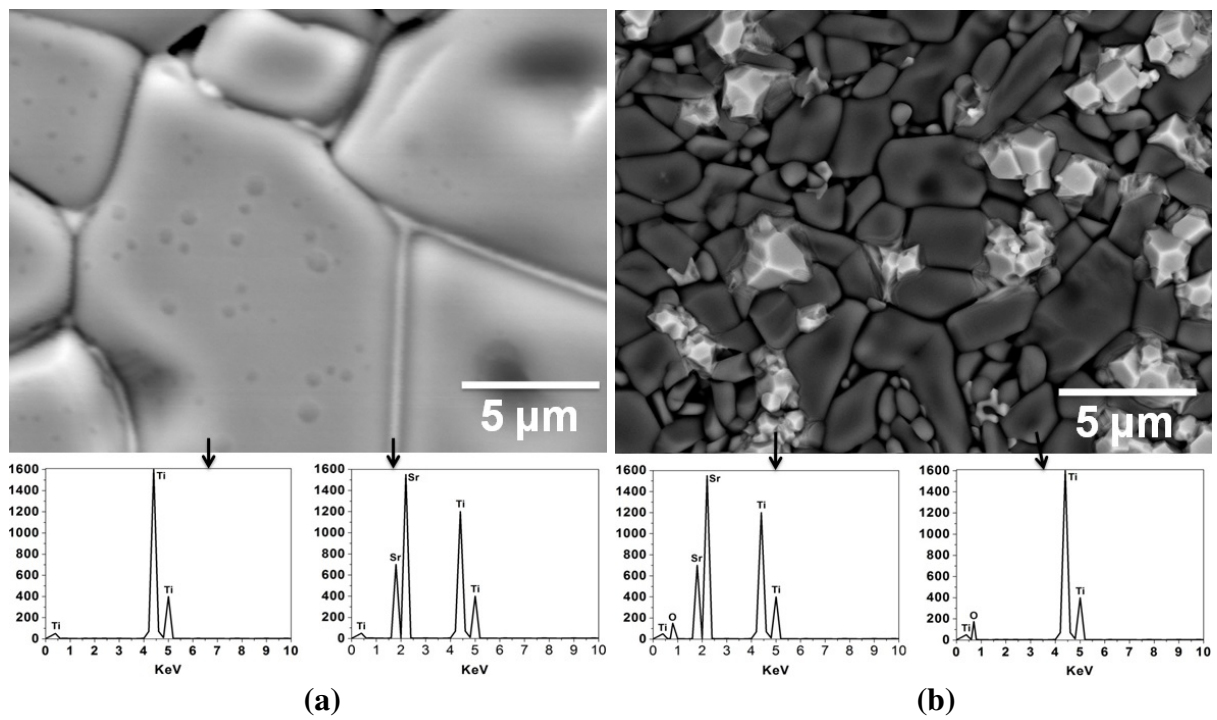


Figura 5.8: *MEV/EDS* das amostras sinterizadas a 1400°C. (a) TS1,00 e (b)TS2,00.

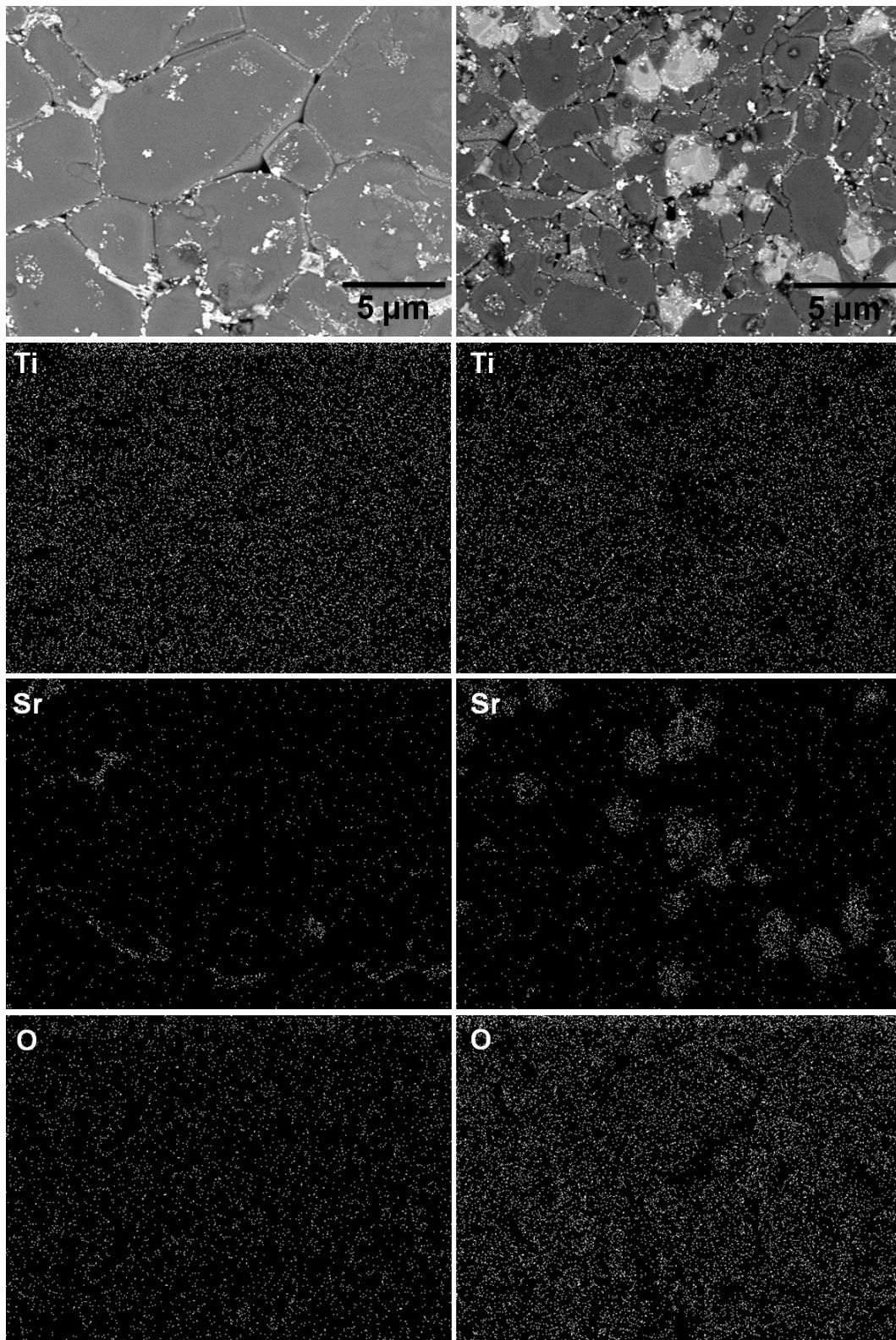


Figura 5.9: Mapeamento de raios X. (a) TS1,00 e (b)TS2,00.

5.2 Características elétricas dos varistores

5.2.1 Medidas elétricas em corrente contínua

No que diz respeito às propriedades elétricas dos varistores, estas estão fortemente relacionadas com a formação de defeitos nos contornos dos grãos durante o processo de sinterização, de acordo com a Equação 5.1 [1, 51, 52, 83]. Como pode ser visto, uma vacância de oxigênio é formada para cada íon metálico em solução sólida (M^{+2}), permitindo a difusão através da rede do TiO_2 , contribuindo para o processo de densificação. SrO também tem sido utilizado como um agente de densificação em estudos envolvendo varistores de SnO_2 [21], favorecendo o processo de densificação do SnO_2 .



De maneira semelhante ao SnO_2 [21], a concentração de estrôncio é tão pequena que é improvável distorcer a estrutura do TiO_2 , possuindo, dessa maneira, tendência dos íons Sr se localizarem nos contornos de grão. Portanto, como aqui observado, o estrôncio pode ser localizado principalmente no contorno do grão.

A Figura 5.10 mostra a influência da temperatura de sinterização no comportamento elétrico não linear dos sistemas de TiO_2 contendo 0,50, 1,00, 1,50 e 2,00 mol % de SrO em comparação com o TiO_2 puro.

Após análise dos resultados referente ao coeficiente não linear (α), campo elétrico de ruptura (E_b), altura da barreira de potencial (ϕ_b), coeficiente β , que tem uma relação inversa à largura da barreira de potencial (ω) [46], voltagem por barreira (V_b) e corrente de fuga (I_f) das amostras sinterizadas a $1200^\circ C$, Figura 5.10a e Tabela 5.5, chega-se a conclusão de que esta temperatura de sinterização utilizada ($1200^\circ C$) é ineficiente para a produção de sistemas varistores independente da concentração de SrO utilizada. Ao associar-se estes resultados com as micrografias da Figura 5.4, pode-se verificar a influência direta da microestrutura do material nas suas propriedades elétricas. A elevada porosidade juntamente com a baixa densidade não favoreceu a formação de contornos de grãos efetivos ($\phi_b \approx 0$).

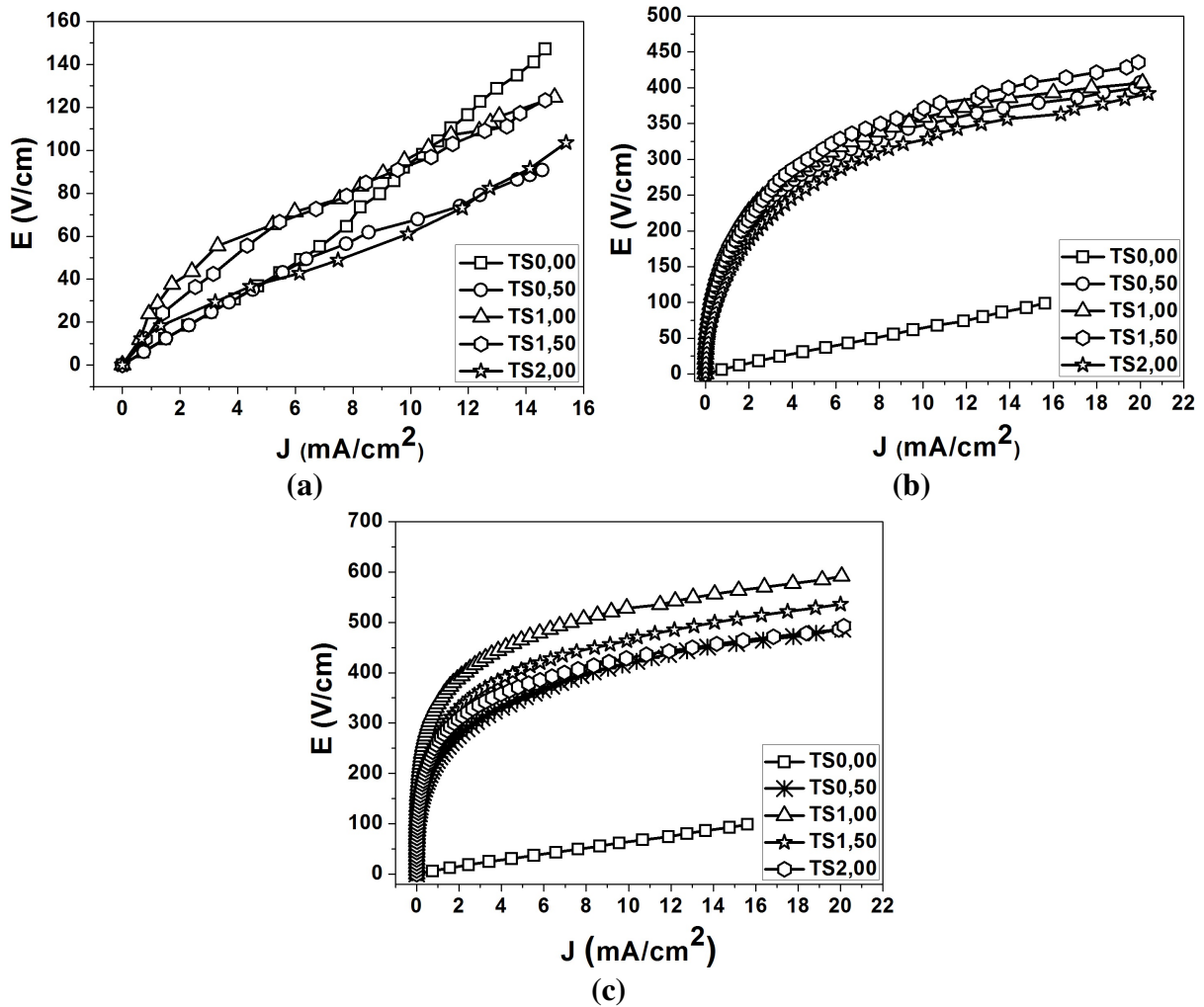


Figura 5.10: Efeito da temperatura de sinterização no comportamento do campo elétrico em função da densidade de corrente nos sistemas a base de TiO_2 . As temperaturas de sinterização utilizadas foram: (a) $1200^\circ C$, (b) $1300^\circ C$ e (c) $1400^\circ C$.

Por outro lado, a não formação de barreiras nos contornos de grãos tende a diminuir quando a temperatura de sinterização passa a ser de $1300^\circ C$. Analisando a Figura 5.10b juntamente com as informações da Tabela 5.6 percebe-se que nas amostras contendo SrO já é possível obter curvas de $E \times J$ com comportamento característico de varistores, que não foi observada nas amostras sinterizadas à $1200^\circ C$. A diminuição da porosidade e aumento na densificação, conforme as micrografias estudadas (Figura 5.5) favorecem a um início de formação de barreira nos contornos dos grãos, estas barreiras, influenciam diretamente no coeficiente não linear, no campo elétrico de ruptura, na voltagem por barreira e na corrente de fuga.

Quando a temperatura de sinterização passa a ser de $1400^\circ C$, observando a Figura 5.10c juntamente com a Tabela 5.7, tem-se a formação de barreiras de potencial mais efetivas (ver as micrografias Figuras 5.6 e 5.8), melhorando significativamente suas propriedades elétricas varistoras. A formação mais efetiva das barreiras de potencial nos contornos dos grãos está di-

retamente relacionada com o aumento da densidade, que por sua vez aumenta significativamente com a adição de *SrO* e a temperatura de sinterização, melhorando as propriedades elétricas.

Tabela 5.5: Influência da adição de *SrO* no coeficiente não linear (α), campo elétrico de rutura (E_b), altura da barreira de potencial (ϕ_b), coeficiente β (β), voltagem por barreira (V_b) e corrente de fuga (I_f) para os sistemas sinterizados a 1200°C.

Sample	α	E_b (V/cm)	ϕ_b (eV)	β (eV.V ^{-1/2} .cm ^{-1/2})	V_b (V/b)	I_f (mA/cm ²)
TS0	-	-	0,01	0,01	0,00098	1,50
TS1	1,16 ± 0,55	12,35 ± 1,70	0,02	0,02	0,0015	1,52
TS2	1,65 ± 0,34	25,60 ± 1,82	0,03	0,03	0,0038	1,71
TS3	1,71 ± 0,88	22,40 ± 1,55	0,05	0,05	0,0033	1,50
TS4	1,25 ± 0,20	18,30 ± 1,90	0,02	0,02	0,0028	1,33

Tabela 5.6: Influência da adição de *SrO* no coeficiente não linear (α), campo elétrico de ruptura (E_b), altura da barreira de potencial (ϕ_b), coeficiente β (β), voltagem por barreira (V_b) e corrente de fuga (I_f) para os sistemas sinterizados a 1300°C.

Sample	α	E_b (V/cm)	ϕ_b (eV)	β (eV.V ^{-1/2} .cm ^{-1/2})	V_b (V/b)	I_f (mA/cm ²)
TS0	-	-	0,01	0,01	0,00057	1,55
TS1	3,20 ± 0,15	155,00 ± 4,00	0,10	0,10	0,047	0,65
TS2	3,54 ± 0,35	180,00 ± 7,00	0,11	0,11	0,054	0,60
TS3	3,10 ± 0,28	164,00 ± 12,00	0,10	0,10	0,074	0,62
TS4	3,00 ± 0,25	140,00 ± 9,00	0,10	0,10	0,056	0,65

Tabela 5.7: Influência da adição de *SrO* no coeficiente não linear (α), campo elétrico de rutura (E_b), altura da barreira de potencial (ϕ_b), constante β (β), tensão por barreira (V_b) e corrente de fuga (I_f) para os sistemas sinterizados a 1400°C.

Sample	α	E_b (V/cm)	ϕ_b (eV)	β (eV.V ^{-1/2} .cm ^{-1/2})	V_b (V/b)	I_f (mA/cm ²)
TS0	1,12 ± 0,55	13,00 ± 7,00	0,01	0,01	0,0013	1,50
TS1	3,92 ± 0,23	233,00 ± 5,00	0,15	0,15	0,23	0,55
TS2	5,50 ± 0,27	345,00 ± 9,00	0,20	0,20	0,41	0,47
TS3	5,00 ± 0,25	265,00 ± 4,00	0,17	0,17	0,16	0,48
TS4	4,90 ± 0,15	257,00 ± 5,00	0,16	0,16	0,10	0,48

A condução elétrica é influenciada principalmente pela temperatura, onde a emissão termiônica é do tipo *Schottky* [84]. Na emissão do tipo *Schottky* os elétrons são emitidos pelas barreiras de potencial que são formadas nos contornos dos grãos dos materiais através da ação do campo elétrico que distorce o diagrama de bandas de energia na interface.

O efeito da temperatura sobre as curvas características *ExJ* dos sistemas é mostrado na Figura 5.11, onde as curvas são representadas graficamente numa escala logarítmica para melhor visualização. A corrente de fuga aumentou cerca de duas ordens de grandeza quando a temperatura da amostra foi elevada de 50 a 200°C.

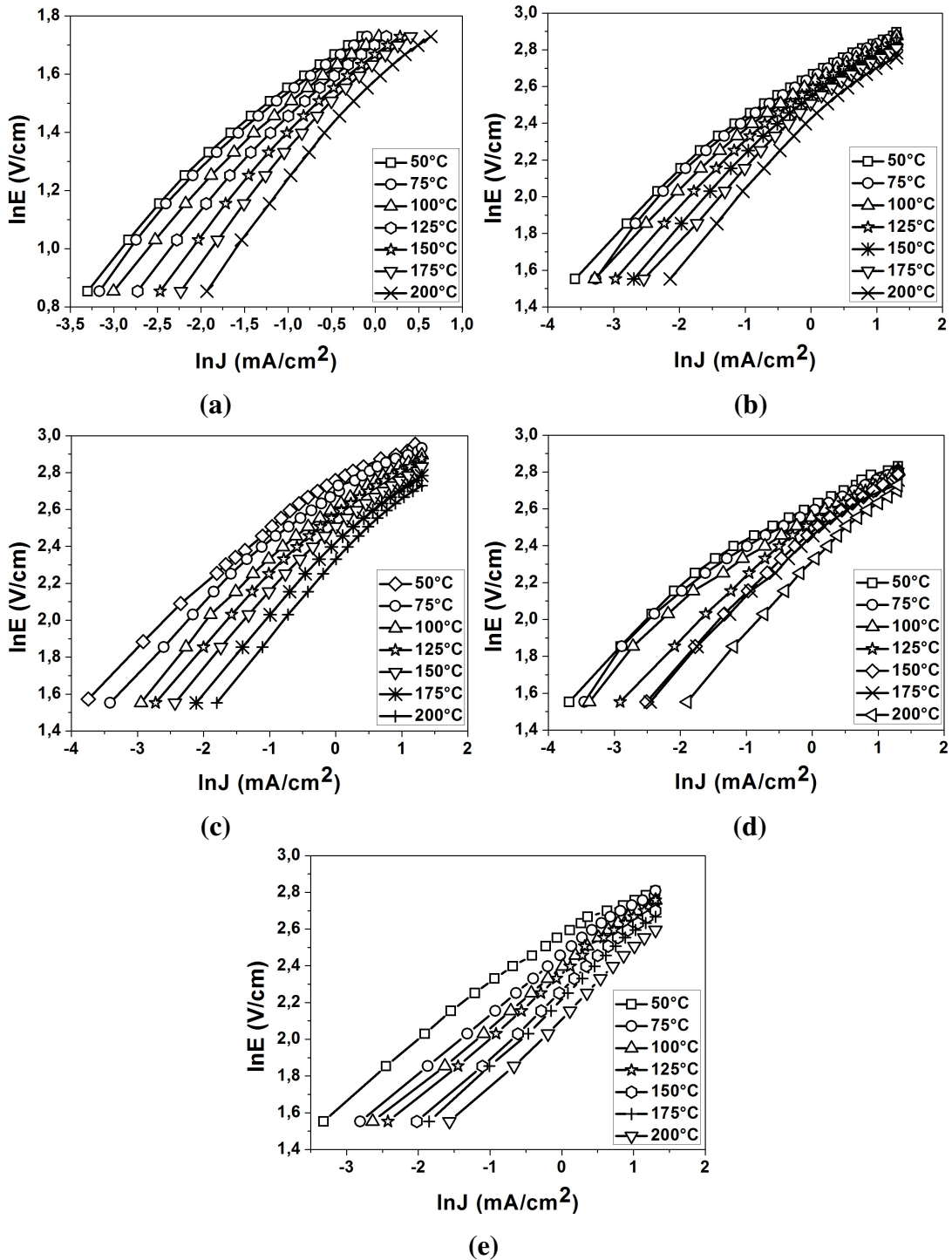


Figura 5.11: Influência da temperatura sobre a condução elétrica dos sistemas sinterizados a 1400°C. (a) TS0,00, (b) TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.

Este comportamento é semelhante aos varistores à base de SnO_2 [46], onde a condução elétrica na região ôhmica foi associada à emissão termiônica do tipo *Schottky* [45]. Para este tipo de mecanismo, a densidade de corrente está relacionada com o campo elétrico e com a temperatura (Equação 4.2). Os resultados apresentados a partir daqui, nesta seção, estão relacionados

somente às amostras sinterizadas a temperatura de 1400°C, pelo fato de possuírem as melhores propriedades varistoras.

Para os cálculos de altura da barreira de potencial e da constante β são apresentadas as curvas de $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ na Figura 5.12 em diversas temperaturas para os sistemas varistores (ver Equação 4.4). Para a construção destas curvas são utilizados dados da região linear e extrapolados para valores de $E = 0$.

Desta forma, pela inclinação da curva calculou-se a altura da barreira de potencial. Na Equação 4.2, o valor de β está relacionado com a largura da barreira de potencial pela Equação 4.3. Os valores de β , calculados para diferentes temperaturas, foram obtidos pelas inclinações das curvas referentes à Figura 5.12.

Observou-se que quando a concentração de dopante aumenta de 0,00 a 1,00 mol %, há um aumento nos valores da altura da barreira de potencial. Este aumento está diretamente relacionado com os valores de α e V_b (tensão/barreira), e a largura da barreira de potencial ($\beta = 1/\omega$) nos contornos dos grãos em comparação com os outros sistemas. O menor valor de corrente de fuga também sugeriu uma maior resistividade do grão. No entanto, com o aumento da concentração do dopante em concentrações superiores a 1,00 mol %, os valores da altura da barreira de potencial diminuem, diminuindo α e V_b , e aumentando a corrente de fuga e a largura da barreira de potencial.

Se considerarmos que $E_r = 1/d$, onde d é o tamanho médio de grãos, tamanhos menores de grãos devem ser associados com maiores valores de E_r .; No entanto, isso não foi observado nos sistemas com concentrações de SrO maiores do que 1,00 mol %. Nestes sistemas, observou-se que, apesar do tamanho de grão menor, os valores de E_r diminuem.; No entanto, valores mais baixos de V_b foram observados. Assim, pode-se concluir que a natureza semicondutora da fase precipitada de $SrTiO_3$ nos contornos de grão foi associada com a natureza altamente isolante dos contornos dos grãos [85–87], reduzindo o número de barreiras elétricas eficazes nos contornos dos grãos, sendo prejudicial para as propriedades elétricas dos sistemas varistores. Quando a relação altura/largura da barreira de potencial diminui, os elétrons saltam sobre a barreira de potencial, reduzindo o coeficiente não linear e aumentando a corrente de fuga.

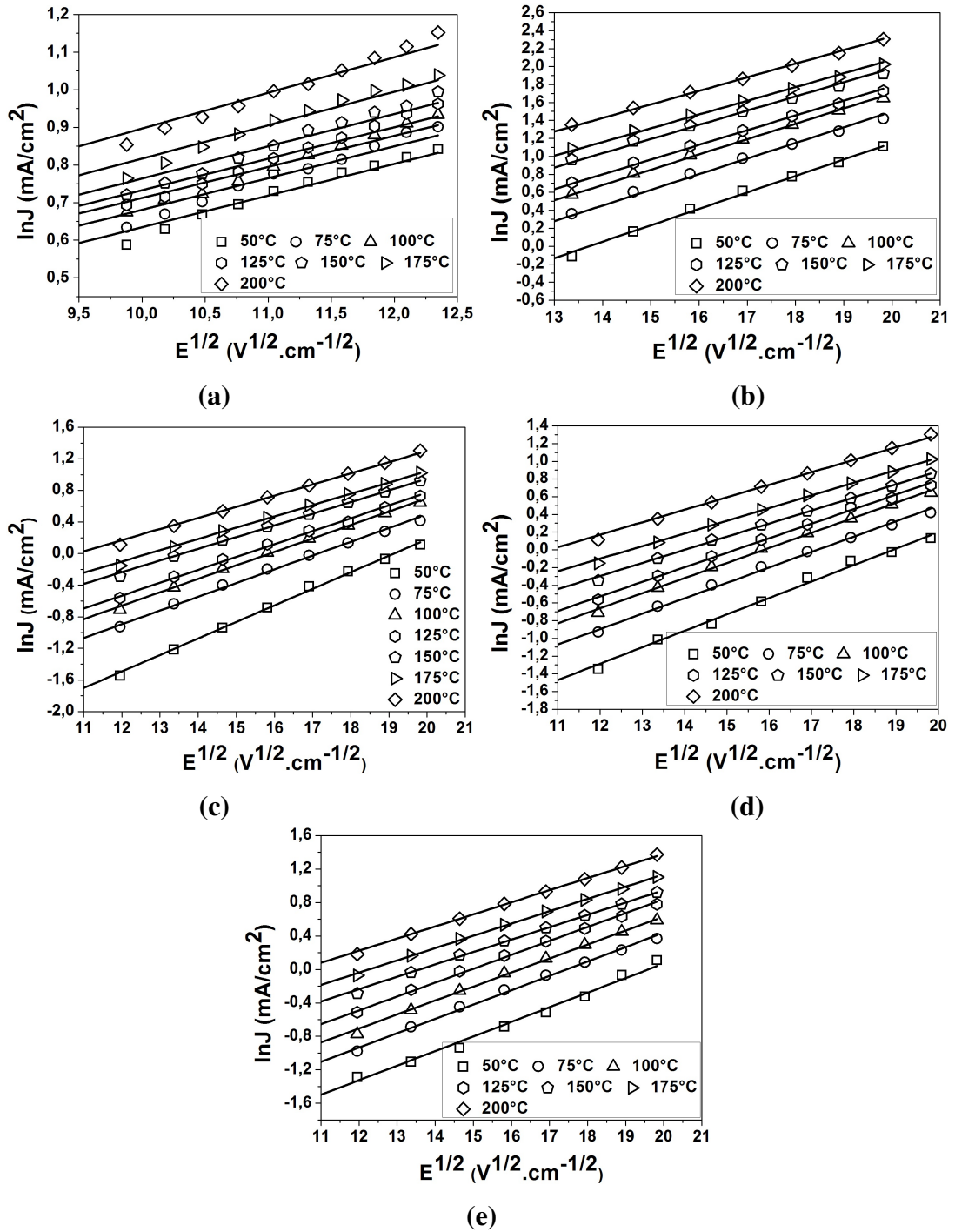


Figura 5.12: Extrapolação dos pontos das curvas paralelas de $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para os valores de $E = 0$ para os sistemas varistores em diferentes temperaturas. (a) TS0,00, (b) TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.

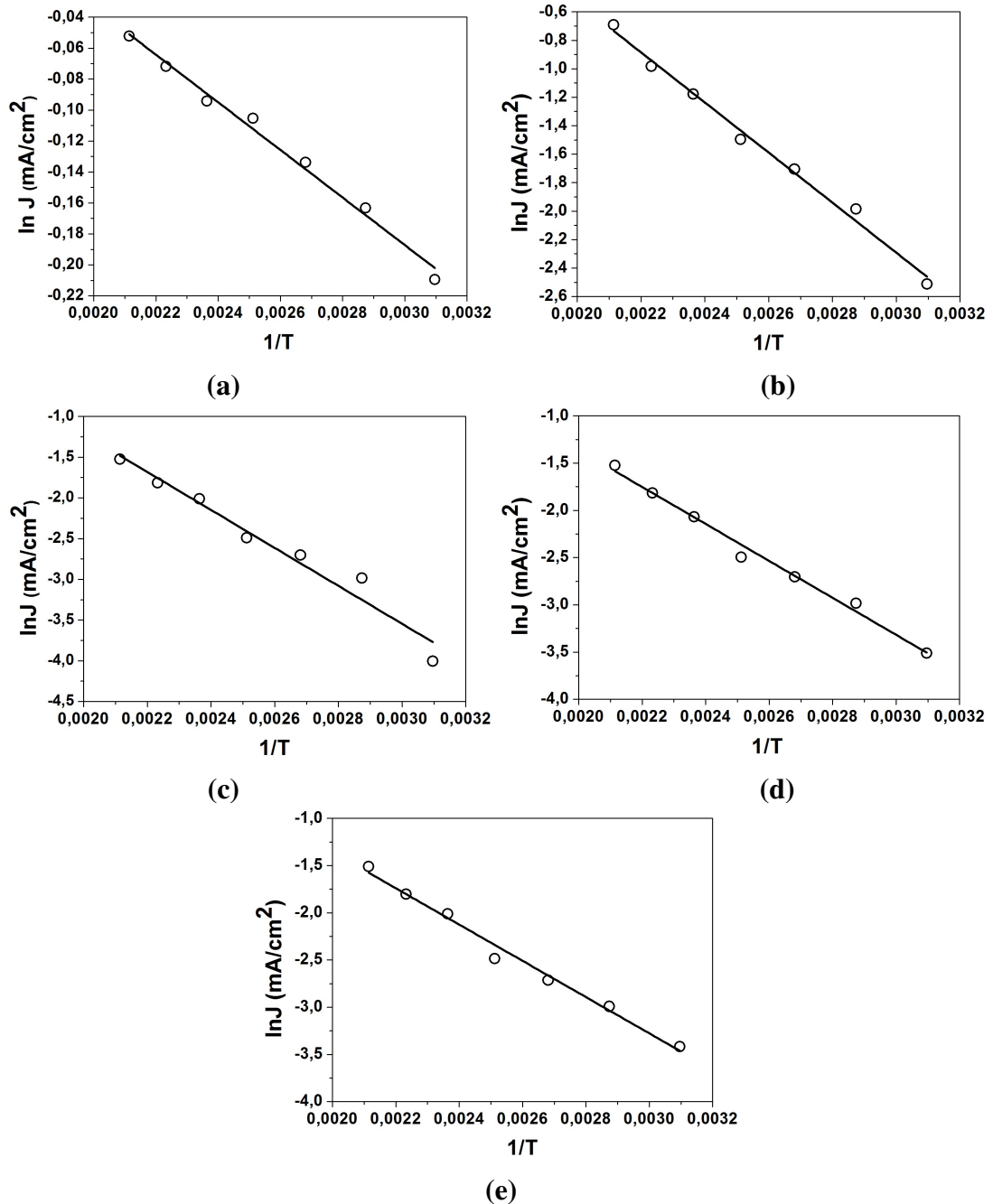


Figura 5.13: $\ln J$ em função de $1/T$ para os sistemas varistores em diferentes temperaturas. (a) TS0,00, (b)TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.

A formação da barreira de potencial é a condição final necessária para a obtenção de um varistor com um bom coeficiente não linear. Os resultados obtidos mostram que a dopagem com SrO a um nível de 1,00 mol %, utilizando uma temperatura de sinterização de 1400°C, permite obter uma barreira otimizada no contorno do grão, com uma boa relação ϕ_b/ω . Os valores das medidas elétricas obtidos para esta concentração de dopante, $\alpha = 5,50$, $\phi_b = 0,20$ eV e $\beta = 0,20$ (V.V^{-1/2}.cm^{-1/2}) (ver Tabela 5.7), resultam provavelmente da formação de barreiras de

potencial mais altas e mais estreitas formadas nos contornos dos grãos.

Um modelo de defeito atômico com base nas barreiras de *Schottky* pode ser proposto para explicar os resultados aqui obtidos. A Figura 5.14 mostra três condições observadas considerando a relação ϕ_b/ω : a) TiO_2 puro; b) TiO_2 dopado com 1,00 mol % de SrO e c) TiO_2 dopado com 2,00 mol % de SrO . Considerando-se que TiO_2 é um semicondutor do tipo *n* com a predominância de vacâncias de oxigênio em altas temperaturas, o TiO_2 sem a adição de dopantes possui uma baixa concentração de defeitos e a relação ϕ_b/ω é muito baixa, resultando em um baixo valor de altura de barreira e um valor elevado de largura de barreira de potencial, Figura 5.14a. Por outro lado, uma condição otimizada foi obtida com a adição de 1,00 mol % no sistema $TiO_2 - SrO$ onde foi obtida uma maior relação ϕ_b/ω , resultando em um valor maior de altura associada com uma baixa largura de barreira de potencial, Figura 5.14b e Tabela 5.7. Quando a adição de SrO é aumentada para 2,00 mol %, Figura 5.14c e Tabela 5.7, esta relação diminuiu, devido à precipitação da fase $SrTiO_3$ sobre a região dos contornos dos grãos. Isto proporciona um caminho alternativo para o fluxo de corrente no sistema varistor, devido à resistividade elétrica inferior desta fase em comparação com a natureza isolante dos contornos de grão.

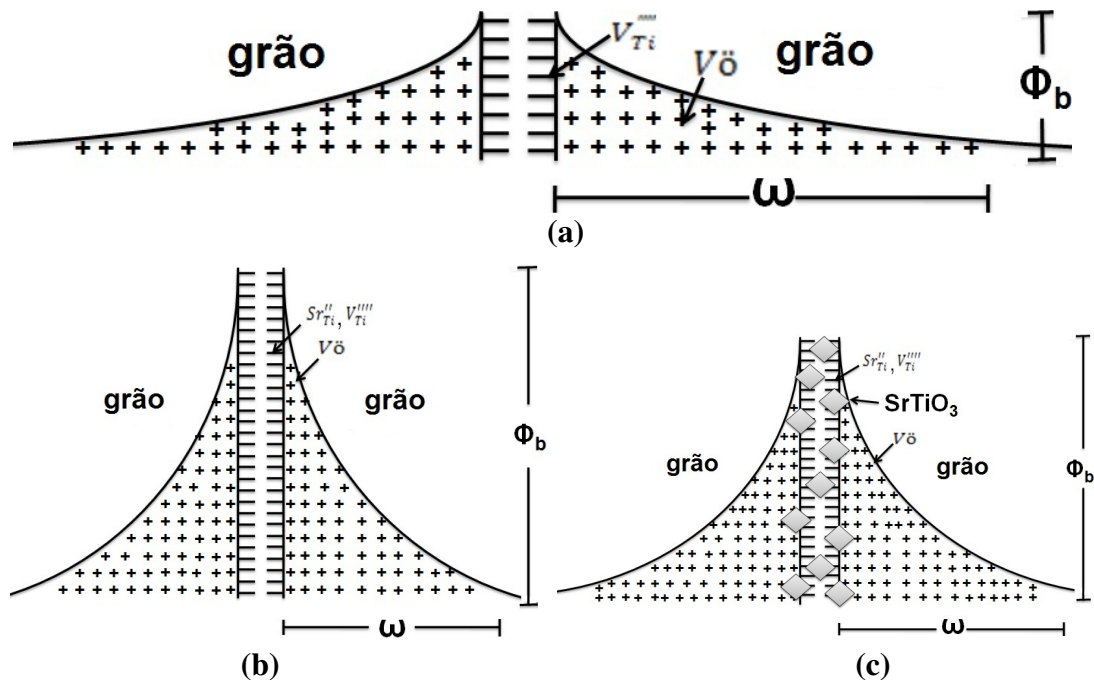


Figura 5.14: Modelo de defeito atômico proposto para os sistemas: (a) TS0,00, (b) TS1,00 e (c) TS2,00.

5.2.2 Medidas elétricas em corrente alternada

Com o objetivo de determinar o mecanismo de condução das espécies móveis ($V\ddot{O}$ and e'), foram realizadas medidas de *EIS* em função da temperatura a $PO_2 = 0.21 \text{ atm}$ (ar).

A forma mais adequada de analisar os dados experimentais em um experimento de impedância é aproximá-los de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores e capacitores ideais e, em alguns casos, também de indutores ideais, os quais facilitam o entendimento dos processos de condução durante a aplicação do estímulo elétrico. Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistemas, em particular em cerâmicas.

Entretanto, os circuitos contêm elementos que apresentam comportamento muito mais complexos. Estes elementos forçam a abandonar o simples conceito de resistência. Para isto, usaremos a Tabela 5.8 (adaptada [88]), onde serão relacionados os valores de pseudo - capacitância (Q) obtidos com a construção do circuito equivalente com seus respectivos fenômenos. Poderemos assim, determinar através das medidas de espectroscopia de impedância e construção do circuito equivalente, qual o fenômeno que está ocorrendo e analisar as contribuições de grão e contorno de grão separadamente.

Tabela 5.8: Valores de pseudo - capacitância (Q) e seus fenômenos.

Q (F)	Fenômeno
10^{-12}	interior de grão
10^{-11}	fases secundárias
$10^{-11} - 10^{-8}$	contorno de grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	interior de grão em ferroelétrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	camadas superficiais
$10^{-7} - 10^{-5}$	interface amostra - eletrodo
10^{-4}	reações eletroquímicas

A Figura 5.15 ilustra os espectros de impedância para as amostras sinterizadas a 1200°C . Verifica-se a presença de um único arco para todas as composições. A microestrutura com elevada porosidade (Figura 5.4) impede a formação de barreiras elétricas nos contornos de grão, não possuindo características varistoras, sendo possível neste caso, somente a visualização de um arco de impedância. Ao analisarmos os valores de Q (10^{-12}) na Tabela 5.8, conclui-se que este arco correspondente a resistência elétrica devido ao grão.

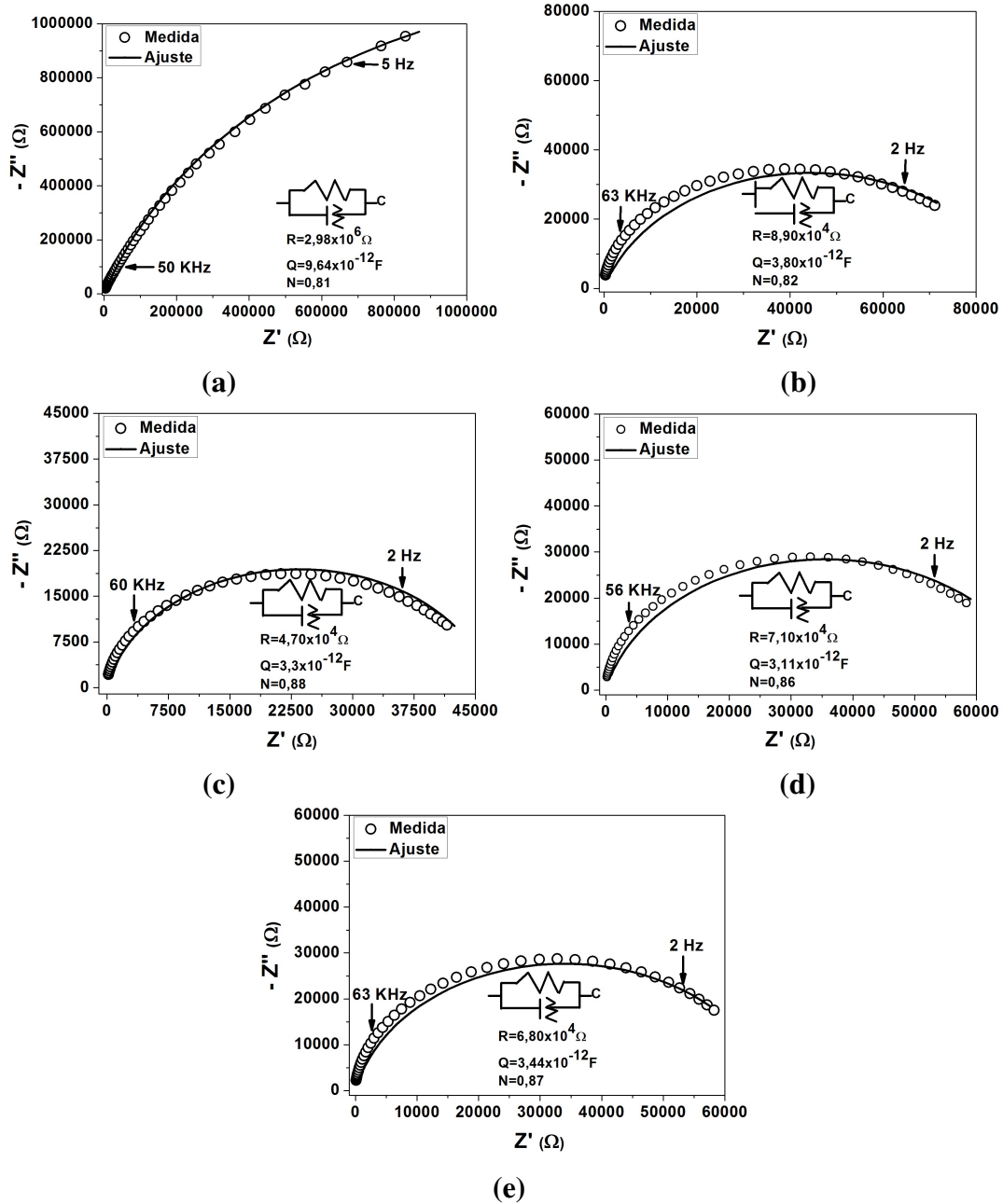


Figura 5.15: *EIS* das amostras sinterizadas a 1200°C . (a) TS0,00, (b) TS0,50, (c)TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.

Os espectros de impedância das amostras sinterizadas a 1300°C estão demonstrados na Figura 5.16. Verifica-se a formação de dois arcos para as amostras com concentrações de *SrO* superiores a 0,50 mol %. Uma melhoria sucessiva na microestrutura dos sistemas em relação às amostras sinterizadas à 1200°C (ver Figura 5.5) permite o início da formação de barreiras de potencial nos contornos de grão. Com os espectros de impedância é possível visualizar a formação destas barreiras, onde o primeiro arco é referente à contribuição do grão ($Q = 10^{-12}$) e o segundo à contribuição do contorno de grão ($Q = 10^{-8}$) ver Tabela 5.8.

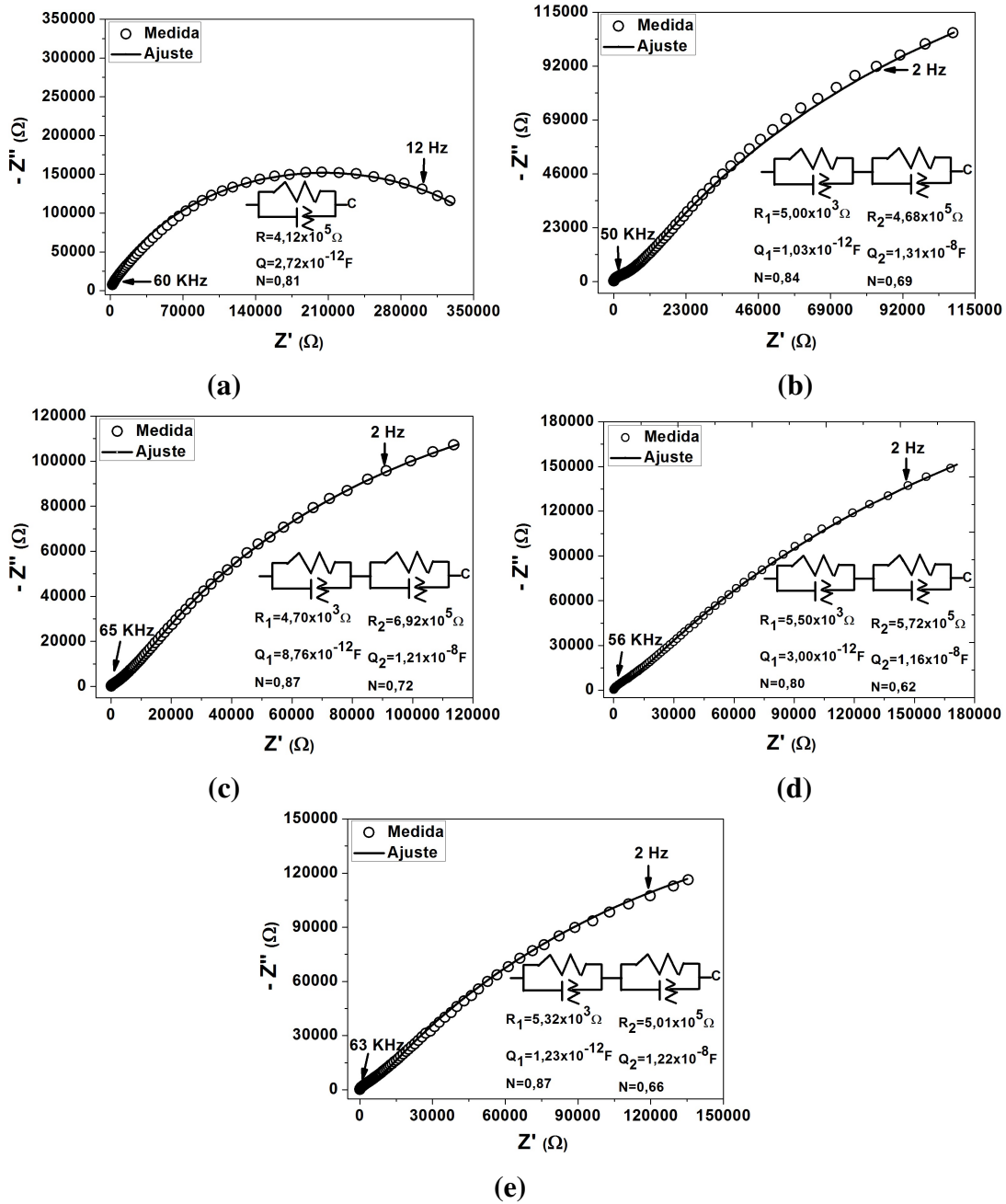


Figura 5.16: *EIS* das amostras sinterizadas a 1300°C . (a) TS0,00, (b) TS0,50, (c)TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.

Como já visto na seção anterior (5.2.1), as melhores propriedades varistoras dos sistemas em estudo são obtidas na temperatura de sinterização de 1400°C , relacionando estes resultados com a sua microestrutura (Figuras 5.6 e 5.8), onde fica evidente a formação de uma barreira de potencial com maior efetividade no contorno de grão. Isto é reproduzido nos espectros de impedância da Figura 5.17, onde é visualizado de maneira mais nítida a contribuição do grão ($Q = 10^{-12}$) e do contorno de grão ($Q = 10^{-8}$) do material (ver Tabela 5.8) em relação às amostras sinterizadas a 1300°C .

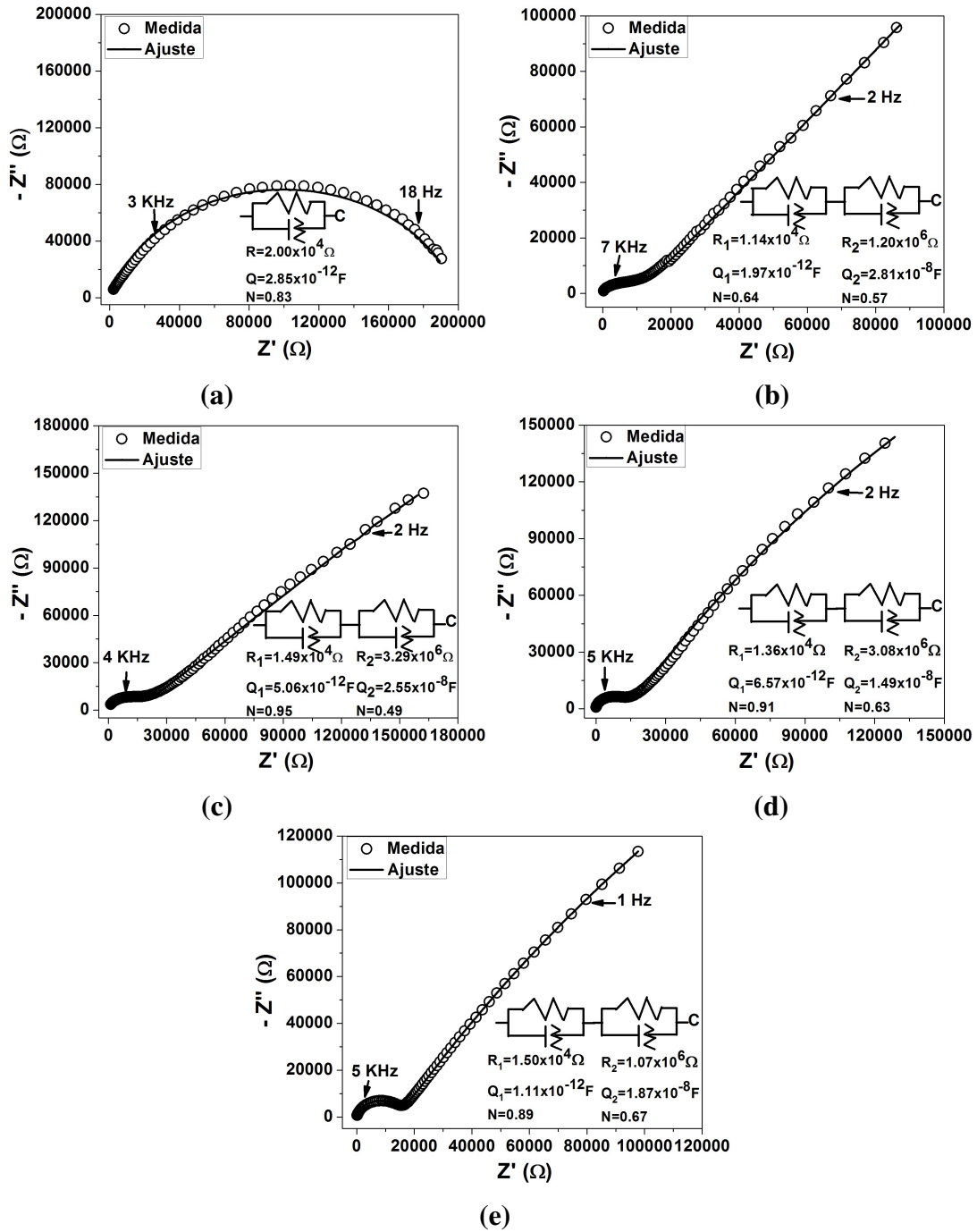


Figura 5.17: EIS das amostras sinterizadas a 1400°C . (a) TS0,00, (b) TS0,50, (c) TS1,00, (d) TS1,50 e (e) TS2,00.

Na Figura 5.18 temos os valores de condutividade em função da concentração do dopante para as amostras sinterizadas a 1200 , 1300 e 1400°C . Para o TiO_2 rutilo a condutividade aumenta à medida que a concentração de SrO aumenta, isto significa aumentar a condutividade do interior do grão acentuadamente (um ordem de grandeza). No que diz respeito à temperatura de sinterização, a condutividade diminui uma ordem de grandeza igualmente para todas as concentrações do dopante quando a temperatura aumenta de 1200 para 1300°C . Quando a tem-

peratura de sinterização aumenta de 1300 para 1400°C há apenas uma mudança significativa na condutividade do titânio livre de dopante, com a adição do dopante, a condutividade permanece semelhante às amostras sinterizadas a 1300°C. Este comportamento explica-se com os defeito químicos acima mencionados, vacâncias de oxigênio e elétrons são gerados e, neste caso, o comportamento do *SrO* como dopante doador. Desta maneira, o *SrO* modifica as espécies móveis estruturais do *TiO₂* rutilo.

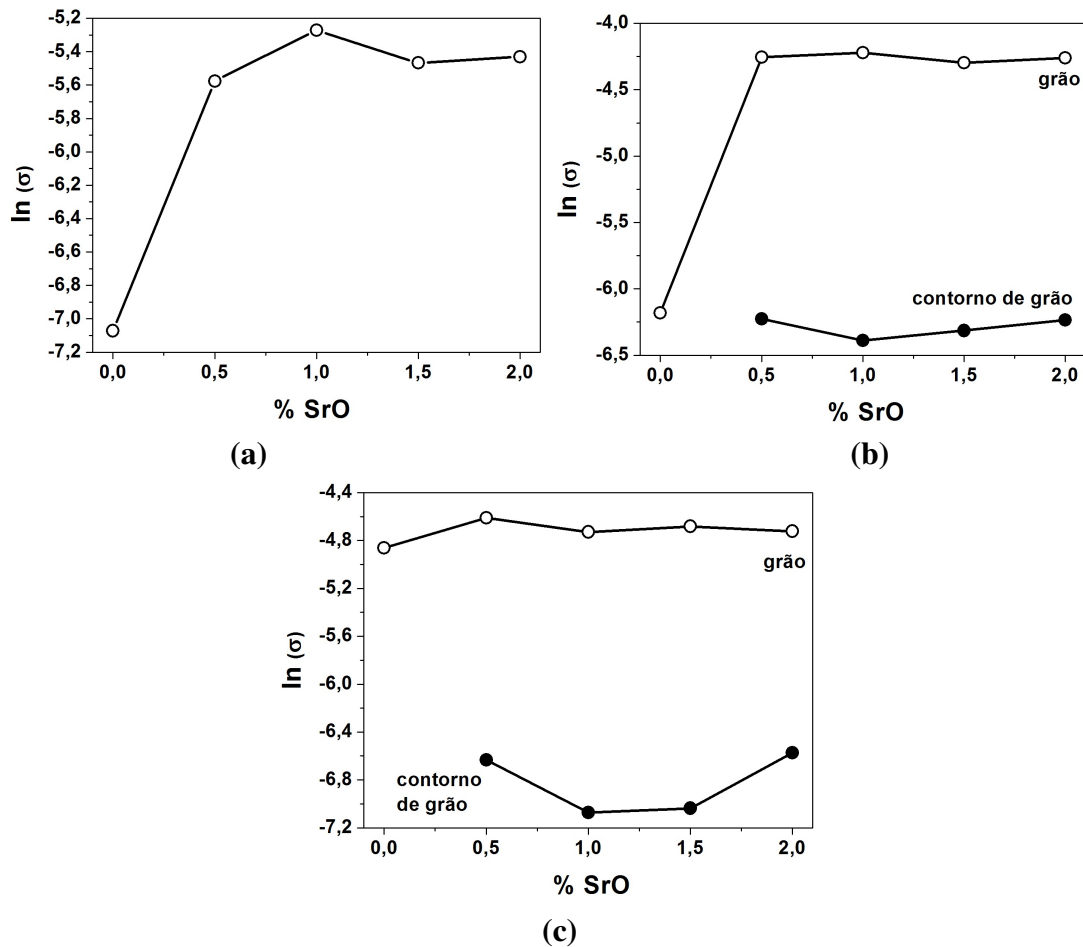


Figura 5.18: Condutividade dos sistemas em função da temperatura de sinterização: (a) 1200°C, (b) 1300°C e (c) 1400°C.

No que diz respeito à condutividade do contorno de grão percebe-se que diminui em torno de 1/2 ordem de grandeza quando a temperatura de sinterização aumenta de 1300 para 1400°C. A condutividade correspondente ao contorno de grão é inferior a 2,50 ordem de grandeza que a condutividade do interior do grão. Este efeito pode contribuir para o comportamento elétrico adequado do varistor apresentado neste trabalho. A partir da concentração de *SrO* de 1,00 mol %, a condutividade do contorno do grão aumenta, consequentemente, diminuindo as propriedades varistoras, devido ao aumento da concentração de oxigênio intersticial no contorno de grão

para a contribuição da formação de $SrTiO_3$. A formação de $SrTiO_3$ é muito pequena, devido a baixa concentração de SrO utilizada, menor de 2.00 mol %, nestas condições a análise de impedância não é capaz de detectar a presença da fase $SrTiO_3$, mas sim, somente o semi círculo associado ao grão e ao contorno de grão.

Observou-se que para as 3 temperaturas de sinterização utilizadas (1200, 1300 e 1400°C) os circuitos equivalentes dos sistemas apresentaram características semelhantes quanto a pseudo-capacitância, $Q = 10^{-12}$ e $Q = 10^{-8}$. Valores estes, que quando associados aos fenômenos descritos na Tabela 5.8, chega-se a conclusão de que os arcos de impedância referem-se ao grão e ao contorno de grão respectivamente.

Os espectros de impedância demonstrados nas Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 associados às medidas de corrente contínua (seção 5.2.1) e ao estudo realizado sobre a microestrutura (seção 5.1.2), demonstram a sucessiva melhora nas propriedades varistoras dos sistemas com o aumento da temperatura de sinterização, sendo a temperatura de sinterização mais apropriada a de 1400°C (discutido anteriormente). A partir de agora será discutido de maneira mais detalhada os resultados de impedância das amostras sinterizadas a 1400°C.

Quando a adição de SrO é igual ou superior a 0,50 mol %, os espectros de impedância apresentam alterações acentuadas, dois arcos são obtidos e, por conseguinte, o efeito de SrO é provavelmente o responsável pela presença de dois circuitos de distribuição (elemento de fase constante Q), o semi círculo de baixa frequência está relacionado com a segregação SrO nos contornos dos grãos. Confirmados pelas micrografias e medidas elétricas acima mencionadas. Assim, a medida que aumenta a concentração de SrO há uma tendência que o SrO permaneça nos contornos dos grãos. (ver Figura 5.8). Sendo assim possível verificar a partir de *MEV* e *EIS* o efeito significativo do teor de SrO na região do contorno do grão.

No que se refere ao circuito equivalente, com adição de SrO igual ou superior a 0,50 mol % (Figura 5.17b) as amostras exibem dois sub-circuitos. Note que é apresentado um semicírculo de alta frequência com uma grande pseudo-capacitância $Q = 1,97 \times 10^{-12} F$ e ângulo de depressão $n = 0,64$, que pode ser devido a formação de espécies eletrônicas (cargas iônicas) e mecanismos de difusão, o arco de baixa frequência, apresenta um valor de $n = 0,57$, com resistência total de $1,20 \times 10^6 \Omega$. Quando a quantidade SrO é aumentada, a condutividade do interior dos grão se mantêm constante em função da concentração do dopante. Esse fato está relacionado com o fato de o SrO não estar na estrutura de óxido de rutilo, mas sim, na região do contorno de grão.

Quando a concentração de SrO é aumentada para 1,00 mol %, a pseudo-capacitância para altas frequências é alterada para $Q = 5,06 \times 10^{-12} F$ e $N = 0,95$. Esta concentração de SrO

diminui a pseudo-capacitância e aumenta a resistência elétrica no arco de alta frequência. Íons *Sr* estão distribuídos nos limites dos grãos, onde a resistência aumentada até $3,29 \times 10^6 \Omega$ no arco de baixa frequência, que está associada à contribuição do contorno do grão.

À medida que aumenta a concentração de *SrO* (a partir de 1,50 mol %), é mantido a pseudo-capacitância e a resistência diminui. Isto é devido à presença da fase de *SrTiO₃* sobre os contornos dos grãos, tornando esta região mais condutora, tornando as propriedades varistoras deletérias.

A Figura 5.19 mostra o gráfico de Arrhenius das energias de ativação calculadas para os sistemas. O *TiO₂* rutilo é semicondutor intrínseco do tipo *n*. Pode-se observar que quando a adição de *SrO* aumenta de 0,50 para 1,00 mol %, a energia de ativação também aumenta, ou seja, o salto eletrônico é bloqueado pela incorporação *SrO* e, em seguida, quando a adição de *SrO* supera a concentração de 1,00 mol %, havendo formação de *SrTiO₃* nos contornos de grão (Figura 5.8), a condutividade do contorno de grão tende a aumentar, consequentemente diminuindo a energia de ativação. Estes valores de energia de ativação vão de encontro com os resultados discutidos nas medidas de corrente contínua (seção 5.2.1).

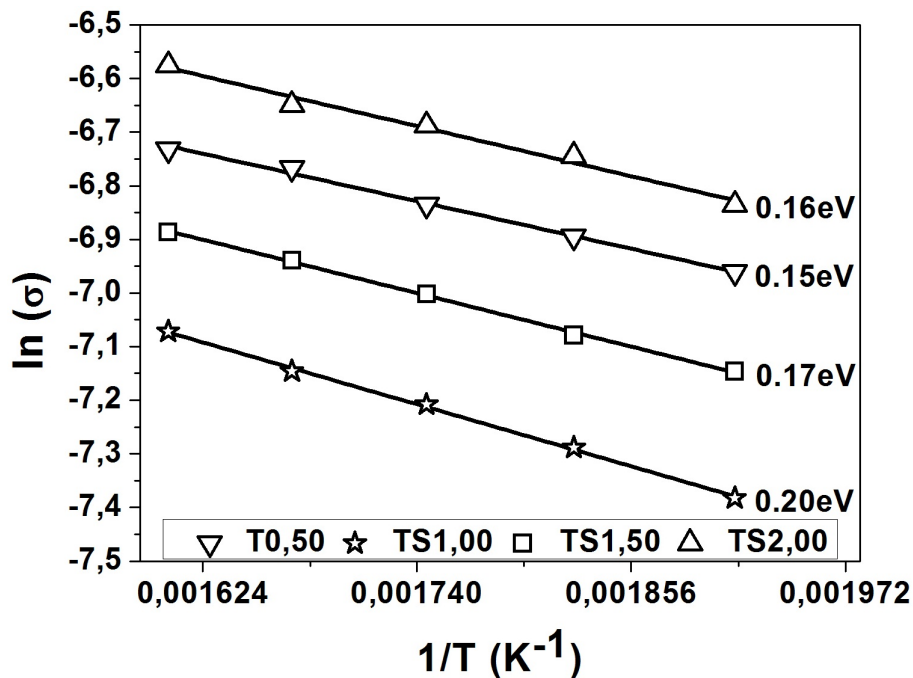


Figura 5.19: Energia de ativação calculada através da curva de Arrhenius para as amostras sinterizadas a 1400°C.

5.3 Efeito do tratamento térmico em atmosfera oxidante

O tratamento térmico em atmosfera oxidante foi realizado nos sistemas varistores sinterizados a 1400°C , conforme procedimento descrito na seção 4.1. Não foram realizadas medidas de Raios X e de densidade dos sistemas após o tratamento térmico em atmosfera oxidante, pois esse tipo de tratamento não altera o arranjo atômico, devido à baixa temperatura utilizada (800°C), ou seja, nenhuma diferença em relação aos difratogramas e a densificação já apresentados seria observada.

5.3.1 Influência na Microestrutura

A Figura 5.20 demonstra as fotomicrografias das amostras contendo de 0,50 a 2,00 mol % de SrO sinterizadas a 1400°C após tratamento térmico em atmosfera oxidante. Percebe-se de modo geral que não houve alteração morfológica. Como é possível observar, não houve nenhuma alteração significativa no tamanho médio de grãos, em alguns casos ocorreu um pequeno aumento ou diminuição, sendo atribuído às diferentes regiões em que foram feitas essas micrografias antes e após tratamento térmico e não a fenômenos físicos e químicos que possam ter ocorrido durante o tratamento térmico.

Na amostra contendo 0,50 mol % de SrO (Figura 5.20a), observam-se pequenas segregações, mas na região marcada de forma ampliada, detecta-se através do EDS , Ti e O nos grãos e nos contornos de grão, Sr , Ti e O . Isto, torna-se mais evidente na Figura 5.20b, que possui uma concentração de 1,00 mol % de SrO , em que o contorno do grão é coberto por uma segunda fase melhor distribuída. A análise de MEV/EDS mostra a segregação substancial de estrôncio juntamente com oxigênio no contorno do grão, onde é detectado apenas a presença de titânio e de oxigênio. A intensidade dos picos de titânio e estrôncio são semelhantes ao padrão de SrTiO_3 [82].

A adição de 1,50 e 2,00 mol % de SrO (Figuras 5.20c e 5.20d) mostra os precipitados maiores e distribuídos pela microestrutura em relação aos apresentados nas amostras com menor concentração de SrO . A região selecionada, sob elevada ampliação, apresenta na análise de MEV/EDS picos característicos de oxigênio, estrôncio e titânio, o que indica que a concentração da fase SrTiO_3 foi aumentada. Estes pequenos precipitados de SrTiO_3 possuem uma forma geométrica de pirâmide hexagonal que se assemelha às demonstradas por *Ling* e colaboradores [82].

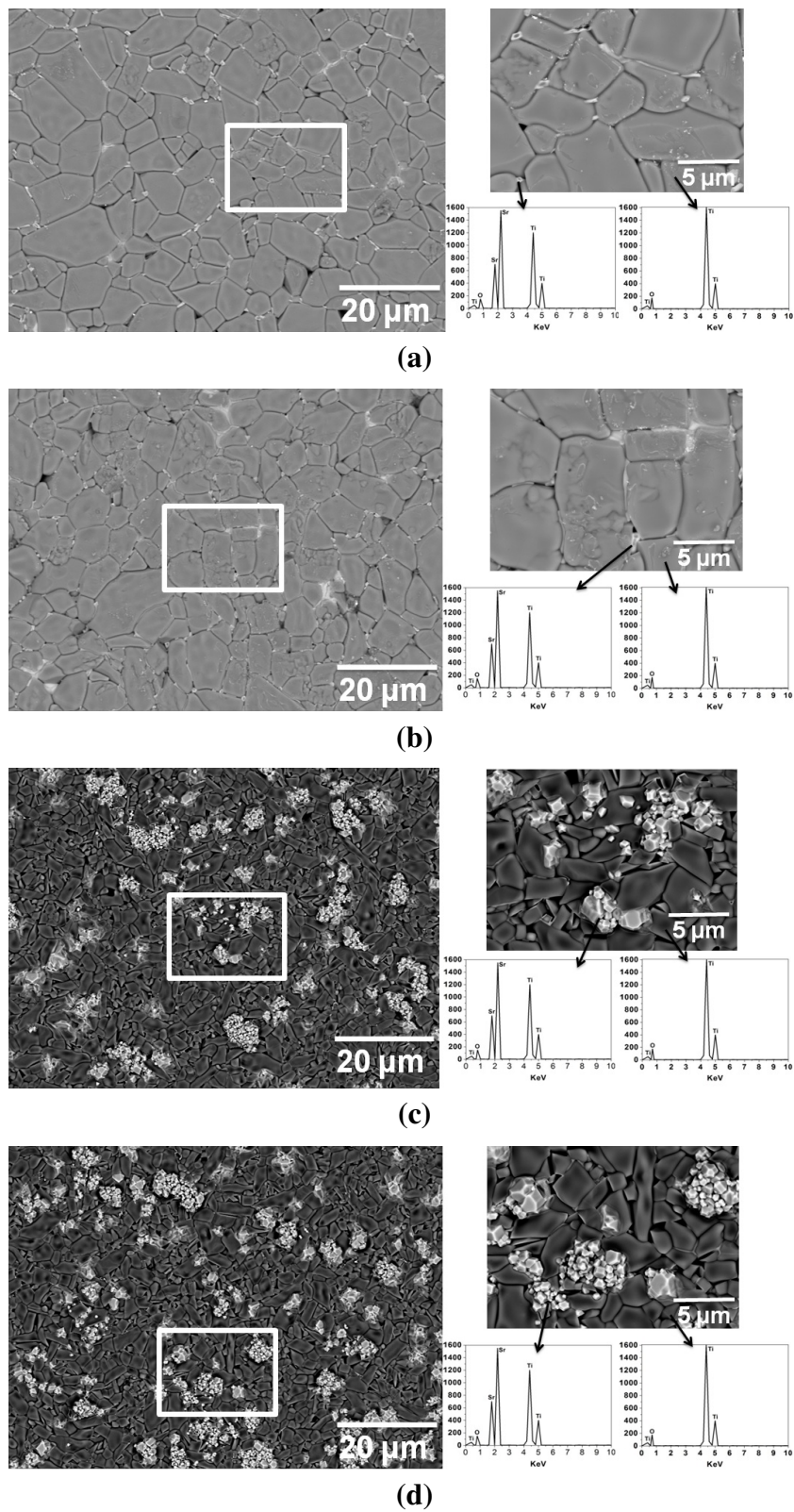


Figura 5.20: Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante na microestrutura dos sistemas varistores. (a) TS0,50, (b) TS1,00, (c) TS1,50 e (d) TS2,00.

5.3.2 Contribuição para as Características Elétricas

Alguns autores já descreveram que acontece uma melhoria considerável nas propriedades elétricas de sistemas varistores após a realização de tratamento térmico em atmosfera oxidante [1,52,74,89]. Essa melhoria é atribuída ao enriquecimento da barreira de potencial com espécies de oxigênio adsorvidas no contorno de grão, aumentando sua efetividade e assim melhorando as propriedades varistoras. Veremos isso nessa seção.

5.3.2.1 Medidas elétricas em corrente contínua

A Figura 5.21 ilustra a densidade de corrente em função do campo elétrico antes e após o tratamento térmico em atmosfera oxidante. Analisando juntamente com a Figura 5.22, percebe-se um aumento significativo no coeficiente não linear e no campo elétrico de ruptura, juntamente com a diminuição da corrente de fuga após o tratamento térmico em atmosfera oxidante.

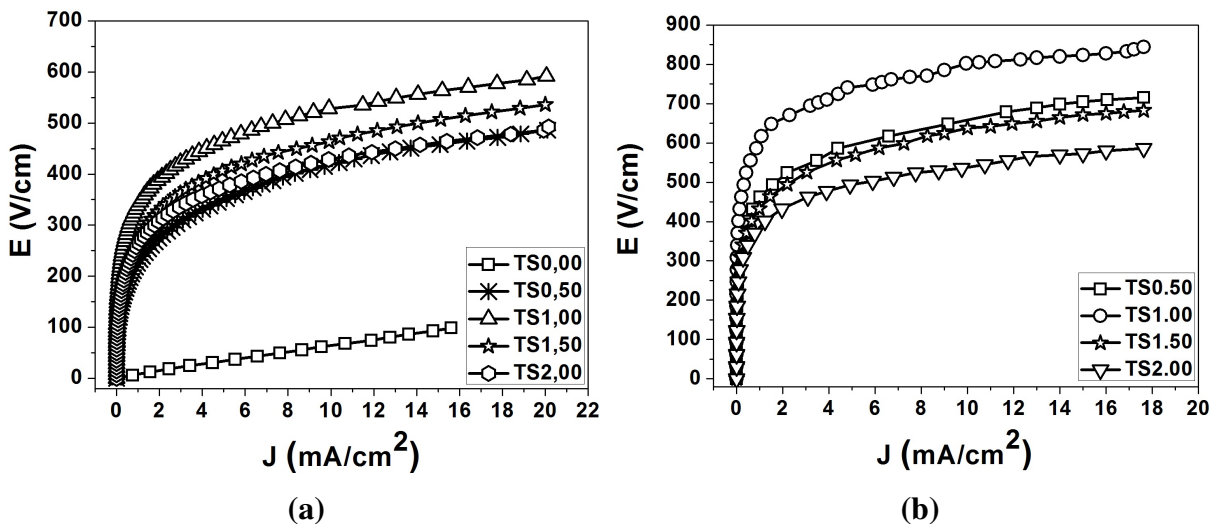


Figura 5.21: Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante sobre a densidade de corrente em função do campo elétrico para os sistemas varistores. (a) sem o tratamento em atmosfera oxidante e (b) com o tratamento em atmosfera oxidante.

Após o tratamento térmico em atmosfera oxidante, o coeficiente não linear aumenta para 6,28 nas amostras com concentração de 0,50 mol % de SrO, atingindo um valor máximo de 8,54 para as amostras com 1,00 mol % de SrO. Em concentrações superiores, 1,50 e 2,00 mol % de SrO, o α diminui gradativamente, 7,06 e 6,43 respectivamente.

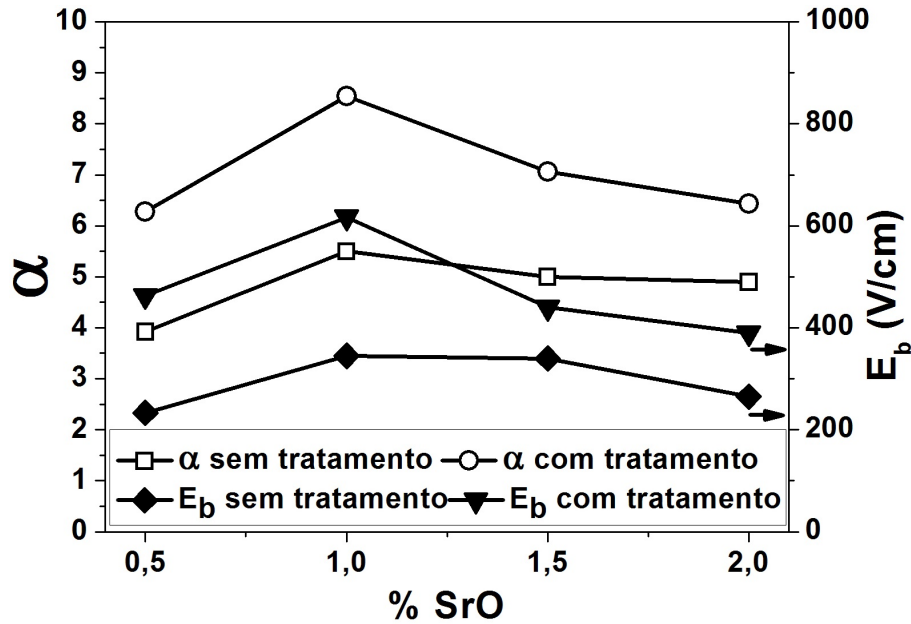


Figura 5.22: Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante sobre o coeficiente não linear e o campo elétrico de ruptura.

Como é possível observar na Tabela 5.9, o valor de corrente de fuga diminuiu após o tratamento térmico em atmosfera oxidante, indicando uma melhoria na efetividade das barreiras de potencial. Os cálculos de altura e barreira de potencial foram feitos utilizando o mesmo método da seção 5.2.1. Nota-se que a altura aumentou e a largura diminuiu, sendo a melhor relação ϕ_b/ω para o sistema contendo 1,00 mol % de *SrO*, juntamente com o maior valor de tensão por barreira, indicando uma barreira de potencial efetiva, indo de encontro com o melhor coeficiente não linear encontrado para este sistema.

Tabela 5.9: Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante sobre a altura da barreira de potencial ϕ_b (eV), constante β (eV.V^{-1/2}.cm^{-1/2}), volts por barreira V_b (V/b) e corrente de fuga I_f (mA/cm²).

Sistema	sem tratamento				com tratamento			
	ϕ_b	β	V_b	I_f	ϕ_b	β	V_b	I_f
TS0,50	0,15	0,15	0,23	0,55	0,22	0,22	0,42	0,31
TS1,00	0,20	0,20	0,41	0,47	0,26	0,26	0,67	0,29
TS1,50	0,17	0,17	0,16	0,48	0,24	0,24	0,24	0,33
TS2,00	0,16	0,16	0,10	0,48	0,23	0,23	0,16	0,30

A Figura 5.23 trás um modelo de defeito atômico para o sistema que obteve as melhores propriedades varistoras, 1,00 mol % de *SrO* após o tratamento térmico em atmosfera oxidante. Em comparação com o modelo proposto para a mesma concentração do dopante antes do tratamento térmico em atmosfera oxidante (Figura 5.14b), esse apresentado aqui, possui uma barreira de potencial no contorno de grão mais efetiva, (mais alta e estreita). Pelas imagens de

MEV (Figura 5.20), observando a análise de EDS, pode-se dizer que o oxigênio foi absorvido na amostra, contém oxigênio no grão e no contorno de grão. O oxigênio presente no contorno de grão já havia antes do tratamento térmico em atmosfera oxidante (ver Figura 5.8), que como já foi visto, corresponde à formação do $SrTiO_3$. A adsorção do oxigênio na interface criou cargas negativas, tornando a amostra mais resistiva, as Equações 5.2 e 5.3 abaixo explicam este fenômeno.

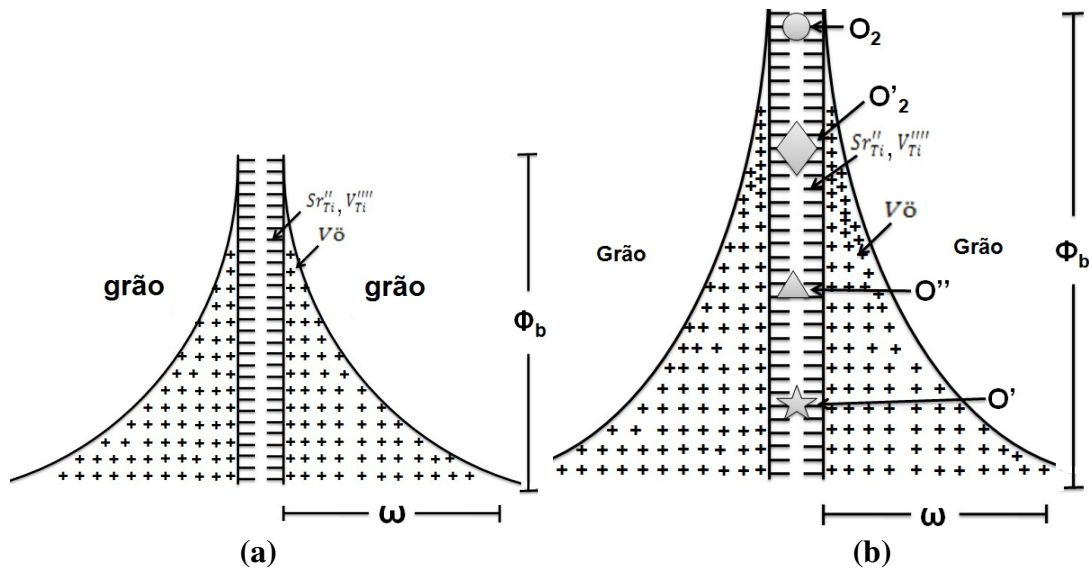


Figura 5.23: influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante no modelo de defeito atômico proposto para o sistema contendo 1,00 mol % de SrO . (a) sem tratamento e (b) com tratamento.



5.3.2.2 Medidas Elétricas em Corrente Alternada

As medidas em corrente alternada nas amostras após tratamento térmico em atmosfera oxidante foram realizadas utilizando o mesmo método usado na seção 5.2.1. Como pode ser visto na Figura 5.24, os espectros de impedância das amostras que foram submetidas ao processo de tratamento térmico em atmosfera oxidante apresentam o mesmo formato das amostras que não passaram pelo tratamento. Entretanto, nota-se um aumento na resistência tanto do grão, quanto do contorno de grão para as amostras que foram submetidas ao tratamento. Este aumento das resistências está relacionado com a formação das barreiras de potencial descritas anteriormente. A maior resistência encontrada para baixas frequências ($6,82 \times 10^6 \Omega$) e para altas frequências ($2,70 \times 10^4 \Omega$) pertence à amostra contendo 1,00 mol % de *SrO*.

Com o aumento da resistência, consequentemente temos uma mudança no comportamento da condutividade. Figura 5.25. Assim como tivemos uma maior resistência para altas e baixas frequências nos sistemas varistores contendo 1,00 mol % de *SrO*, obtemos também aumento na condutividade do grão e diminuição da condutividade no contorno de grão nas amostras que passaram pelo tratamento térmico em atmosfera oxidante, indicando a formação de uma barreira de potencial mais efetiva, propiciando uma melhoria nas suas características varistoras.

Podemos verificar a melhora na eficiência das barreiras de potencial, na região do contorno de grão com o tratamento térmico em atmosfera oxidante, através dos resultados referentes a energia de ativação no contorno de grão, Figura 5.26. Pode-se ver um aumento da energia de ativação nas amostras após o tratamento. Este aumento da energia de ativação faz com que os elétrons necessitem de mais energia para superar as barreiras de potencial, que também se tornaram mais efetivas na região do contorno de grão. Este mecanismo chama-se *variable range hopping (VHR)* [90].

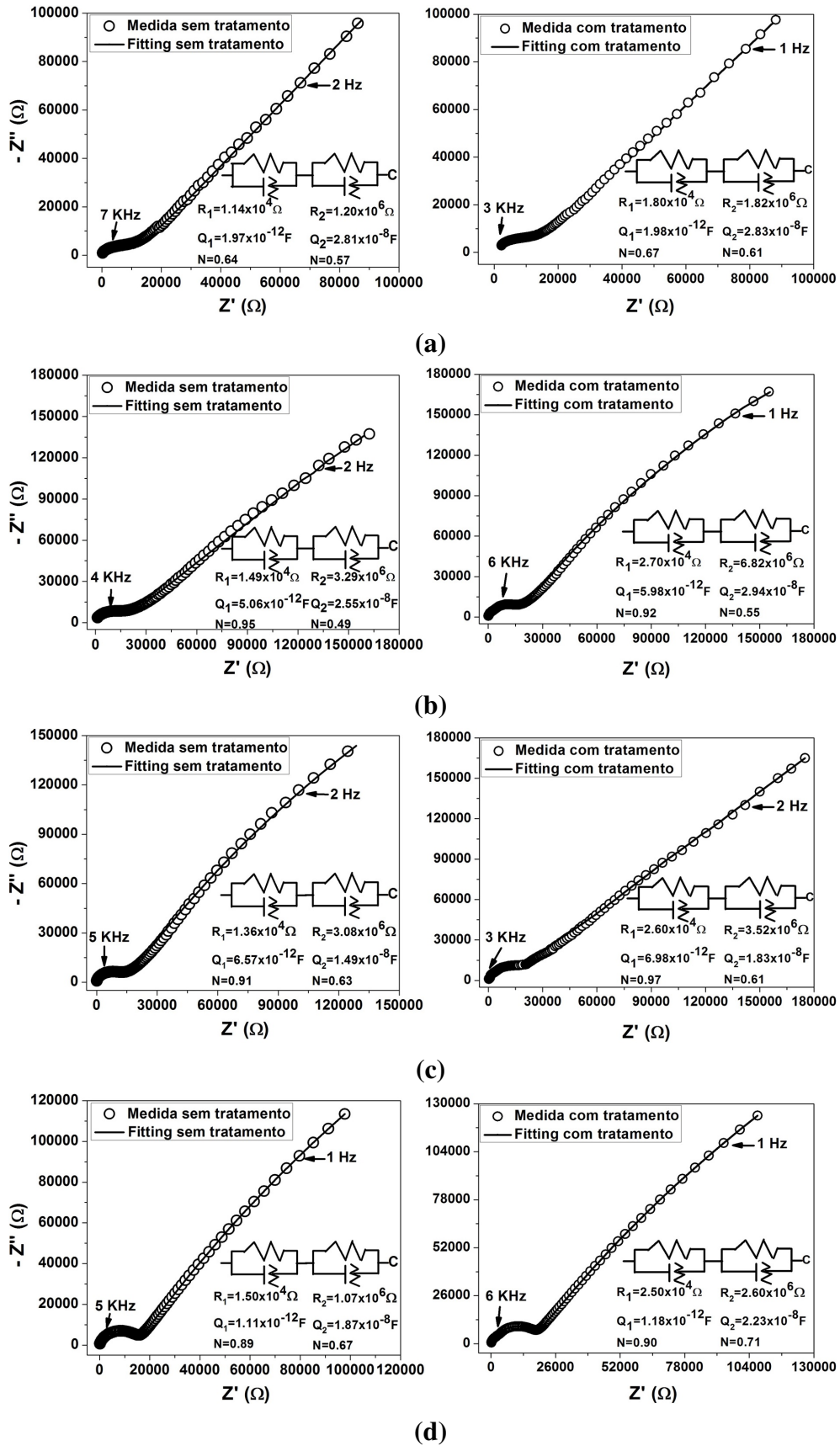


Figura 5.24: Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante nos espectros de impedância dos sistemas varistores. (a) TS0,50, (b) TS1,00, (c) TS1,50 e (d) TS2,00.

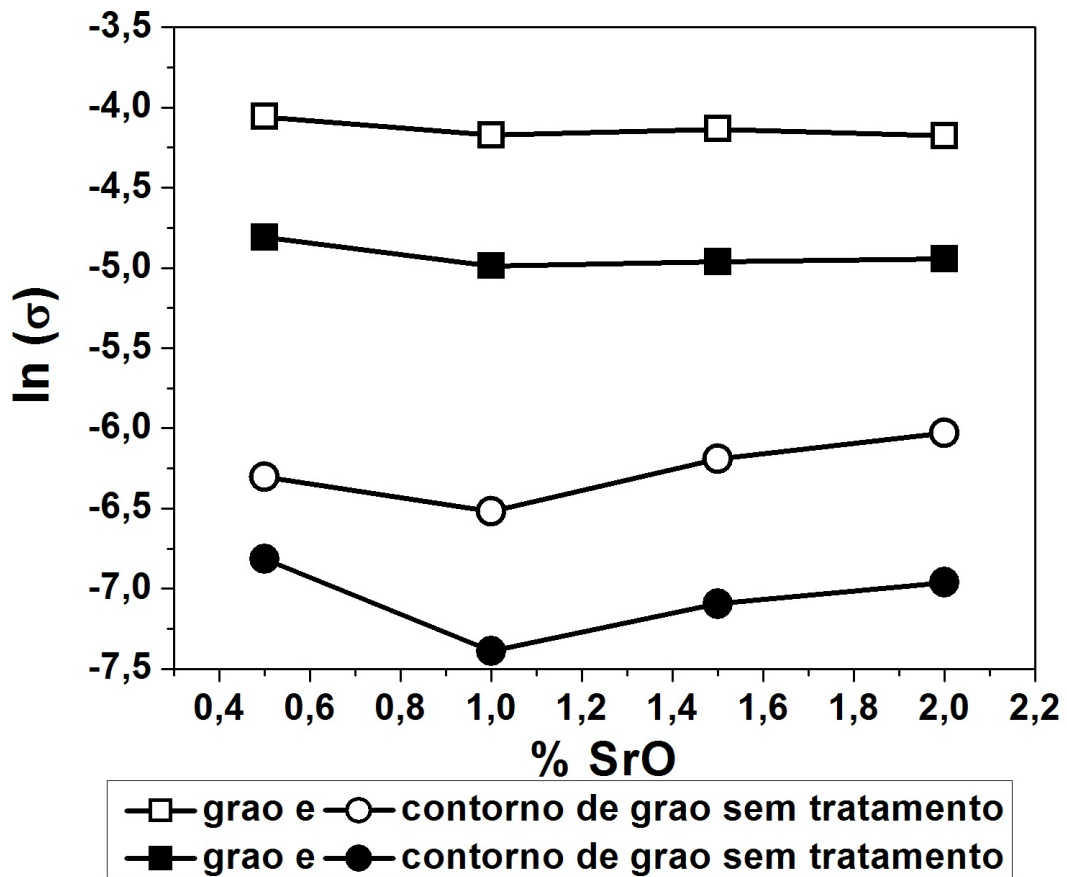


Figura 5.25: Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante na condutividade dos sistemas varistores.

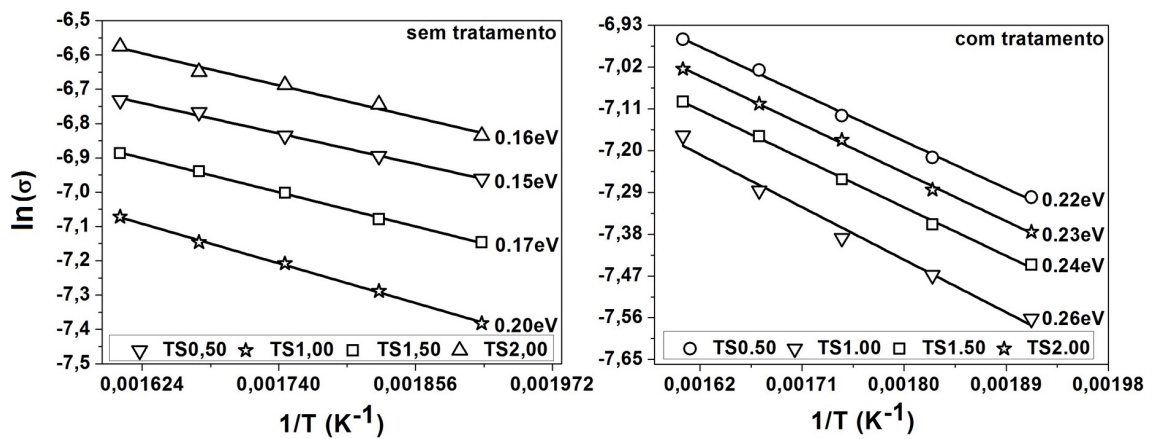


Figura 5.26: Influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante na energia de ativação calculada através da curva de Arrhenius os sistemas varistores.

6 *Conclusões*

Com base nos resultados experimentais obtidos no desenvolvimento deste trabalho é possível obter as seguintes conclusões:

Quanto à microestrutura

Com as temperaturas de sinterização de 1200, 1300 e 1400°C foi possível observar a evolução da microestrutura com o processo de sinterização. Através das micrografias, juntamente com a análise de densidade observou-se que com o aumento da temperatura de sinterização, a microestrutura foi tomando forma, com crescimento e tamanho de grãos uniformes. A análise de *EDS* juntamente com o mapeamento de raios *X*, confirmou a presença do *SrO* na região do contorno de grão.

A medida de dilatometria confirmou os resultados obtidos com densidade e *MEV*, a temperatura de 1400°C apresentou maior taxa de retração linear, logo maior densidade, em torno de 92,00 % em relação à densidade teórica do *TiO₂*.

Quanto às medidas elétricas em corrente contínua

As medidas elétricas de corrente contínua a temperatura ambiente, assim como a microestrutura apresentam, resultados mais favoráveis a aplicação como varistores com o aumento da temperatura de sinterização, atingindo suas melhores propriedades com a temperatura de sinterização de 1400°C. Nesta temperatura avaliou-se o efeito da concentração do dopante nas propriedades elétricas. Chegou-se a uma concentração ideal de dopante, 1,00 mol % de *SrO*. Nesta concentração de dopante obteve-se um coeficiente não linear de 5,50, tensão de ruptura de 345 V/cm, tensão por barreira de 0,41 V/b e corrente de fuga de 0,47 mA/cm².

Através das medidas elétricas em corrente alternada em diferentes temperaturas (25 – 200°C) foi possível o modelamento das barreiras de potencial, último requisito para obtenção de um sistema varistor. Com as barreiras de potenciais foi possível entender os motivos pelos quais o sistema varistor que obteve melhores propriedades foi o que teve concentração de 1,00 mol % de *SrO*.

Foram propostos modelos de defeitos atômicos para o sistema $TiO_2 - SrO$. Estes modelos, explicam de maneira didática, como se dá a formação da barreira de potencial. Com concentrações de SrO que variam de 0,00 a 1,00 mol % há um aumento da altura da barreira de potencial e diminuição da sua largura, tendo na concentração de 1,00 mol % uma barreira de potencial efetiva. Quando a concentração de SrO aumentou, a barreira deixou de ser efetiva devido a precipitação da fase $SrTiO_3$ nos contornos de grãos. Estes valores relacionam-se com as micrografias e as medidas elétricas em corrente contínua.

Quanto às medidas elétricas em corrente alternada

Com a espectroscopia de impedância foi possível determinar a contribuição do grão e do contorno de grão nas propriedades varistoras. Observou-se que a condutividade variou com a concentração do dopante, obtendo uma maior condutividade do grão e menor condutividade do contorno de grão para o sistema contendo 1,00 mol % de SrO . Também foi calculada a energia de ativação do contorno de grão, onde se obteve uma maior energia de ativação para a mesma concentração do dopante.

Chegou-se a um sistema varistor otimizado, contendo 1,00 mol % de SrO . Foi possível relacionar valores de condutividade elétrica, energia de ativação, altura / largura da barreira de potencial e coeficiente não linear. Fica claro a importância da barreira de potencial para a obtenção de um bom varistor. Neste caso, formação de uma barreira de potencial efetiva para esta concentração de dopante deu-se pela geração de vacâncias de oxigênio e formação de cargas negativas na substituição do Sr^{2+} pelo Ti^{4+} , além de atuar como um excelente aceitador de cargas.

Quanto ao tratamento térmico em atmosfera oxidante

Após tratamento térmico em atmosfera oxidante, houve uma melhoria significativa nas propriedades elétricas. A adsorção de oxigênio no contorno de grão deixou a barreira de potencial mais alta e estreita, contribuindo para a diminuição da condutividade elétrica na região do contorno de grão e aumento da energia de ativação na região, conseqüentemente houve um aumento no coeficiente não linear, de 5,50 para 8,54 para a concentração de 1,00 mol % de SrO .

7 *Sugestões de trabalhos futuros*

A partir do resultados e das conclusões deste trabalho de pesquisa, é possível sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

1. Avaliar a influência de outros dopantes nas propriedades microestruturais e elétricas do sistema varistor $TiO_2 - SrO$;
2. Avaliar a influência do tratamento térmico em atmosfera inerte nas propriedades elétricas dos sistemas varistores;
3. Avaliar outras rotas de sinterização, como por exemplo, sinterização em microondas e sinterização em alta pressão;
4. Avaliar a possibilidade de realizar sinterização em atmosfera oxidante;
5. Avaliar o modelamento da barreira de potencial utilizando medidas de corrente alternada.

Referências Bibliográficas

- [1] SANTOS, M. R.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 2, p. 161–167, 2001.
- [2] BUENO, P. R.; OLIVEIRA, M. M.; CASSIA-SANTOS, M. R.; LONGO, E.; TEB-CHERANI, S. M.; VARELA, J. A. SnO₂ based varistors: state of the art and perspectives. *Cerâmica*, v. 46, n. 299, p. 124 - 130, 2000.
- [3] DHAGE, S.; RAVI, V.; DATE, S. Nonlinear I - V characteristics study of doped SnO₂. *Bulletin of Materials Science*, v. 27, n. 1, p. 43 - 45, 2004.
- [4] FAYAT, J.; CASTRO, M. Defect profile and microstructural development in SnO₂-based varistors. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, n. 10, p. 1585 - 1591, 2003.
- [5] MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 10, n. 6, 1971.
- [6] FROSCH, C. J. Improved silicon carbide varistors. *Bell Lab Rec*, v. 32, p. 336, 1954.
- [7] DIENEL, H. Silicon carbide varistors. *Bell Lab Rec*, v. 34, p. 407, 1956.
- [8] MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IIDA, Y. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 8, p. 1275, 1969.
- [9] MAKAROV, V.; TRONTELJ, M. Novel varistor material based on tungsten oxide. *Journal of materials science letters*, v. 13, n. 13, p. 937 - 939, 1994.
- [10] YAN, M.; RHODES, W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. *Applied Physics Letters*, v. 40, n. 6, p. 536 - 537, 1982.
- [11] MO, S. D.; CHING, W. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, v. 51, n. 19, p. 13023, 1995.
- [12] SANTHANAM, A.; GUPTA, T.; CARLSON, W. Microstructural evaluation of multi-component ZnO ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 50, n. 2, p. 852 - 859, 1979.
- [13] INADA, M. Microstructure of nonohmic zinc oxide ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 17, n. 4, p. 673–677, 1978.
- [14] EDA, K.; INADA, M.; MATSUOKA, M. Grain growth control in ZnO varistors using seed grains. *Journal of applied physics*, v. 54, n. 2, p. 1095 - 1099, 1983.
- [15] KIM, E. D.; KIM, C. H.; OH, M. H. Role and effect of Co₂O₃ additive on the upturn characteristics of ZnO varistors. *Journal of applied physics*, v. 58, n. 8, p. 3231 - 3235, 1985.

- [16] GUPTA, T. K. Application of zinc oxide varistors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 7, p. 1817–1840, 1990.
- [17] SIMÕES, L. G. P.; ORLANDI, M. O.; ARAÚJO, A. L.; BOMIO, M. R. D.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Pr_6O_{11} on the electrical properties of SnO_2 -based varistors. *Cerâmica*, v. 49, p. 232 - 236, 2003.
- [18] Li, T. Y.; WANG, H. Q.; HUA, Z. Q.; DONG, L.; ZHAO, H. W.; WANG, Y. Densification and grain growth of CuO-doped Pr_6O_{11} varistors. *Ceramics International*, v. 36, n. 5, p. 1511 - 1516, 2010.
- [19] WANG, C. M.; WANG, J. F.; CHEN, H. C.; SU, W. B.; ZANG, G. Z.; QI, P.; ZHAO, M. L. Effects of CuO on the grain size and electrical properties of SnO_2 -based varistors. *Materials Science and Engineering: B*, v. 116, n. 1, p. 54–58, 2005.
- [20] GUNTURKUN, K.; TOPLAN, H. O. Densification and grain growth of SrO-doped ZnO. *Ceramics- Silikáty*, v. 50, n. 4, p. 225 - 231, 2006.
- [21] WANG, J. F.; CHEN, H. C.; SU, W. B.; ZANG, G. Z.; WANG, B.; GAO, R. W. Effects of Sr on the microstructure and electrical properties of (Co, Ta)-doped SnO_2 varistors. *Journal of alloys and compounds*, v. 413, n. 1, p. 35 - 39, 2006.
- [22] KANG, K.; YAN, J.; ZHANG, J.; DU, J.; YI, J.; LIU, Y.; BAO, R.; TAN, S.; GAN, G. (Ge, GeO_2 , Ta_2O_5 , BaCo_3) co-doping TiO_2 varistor ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 649, p. 1280–1290, 2015.
- [23] KANG, K.; YAN, J.; YI, J.; LI, Z.; GE, Q.; YAN, F.; YANG, J.; ZHAO, C.; GAN, G. Nonlinear property of (Nb_2O_5 , SrCo_3 , Ge, GeO_2)-codoped TiO_2 -based varistor ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 99, p. 158 - 166, 2015.
- [24] NETO, R. G. F.; SOUSA, E. C. F.; ANDRADE, A. V. C.; ANTUNES, S. R. M.; ANTUNES, A. C. Influence of Nb_2O_5 on the varistor behavior of TiO_2 - Cr_2O_3 system. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 24, n. 3, p. 938 - 944, 2013.
- [25] LI, C.; WANG, J.; WANG, X.; SU, W.; CHEN, H.; ZHUANG, D. Nonlinear electrical properties of TiO_2 Y_2O_3 Nb_2O_5 capacitor-varistor ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, v. 85, n. 1, p. 6 – 10, 2001.
- [26] SOUSA, V. C.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. The effect of Ta_2O_5 and Cr_2O_3 on the electrical properties of TiO_2 varistors. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, p. 1277 - 1283, 2002.
- [27] BOMIO, M. R. D.; SOUSA, V. C.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Nonlinear behavior of TiO_2 - Ta_2O_5 - MnO_2 material doped with BaO and Bi_2O_3 . *Materials chemistry and physics*, v. 85, p. 96 - 103, 2004.
- [28] MENG, F. Influence of sintering temperature on semi-conductivity and nonlinear electrical properties of TiO_2 -based varistor ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, v. 117, n. 1, p. 77 - 80, 2005.
- [29] SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; ORLANDI, M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. (Ta, Cr)-doped TiO_2 electroceramic systems. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 17, n. 1, p. 79–84, 2006.

- [30] LUO, S.; TANG, Z.; LI, J.; ZHANG, Z. Effect of Ta₂O₅ in (Ca, Si, Ta)-doped TiO₂ ceramic varistors. *Ceramics International*, v. 34, n. 5, p. 1345 - 1347, 2008.
- [31] SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E. Microstructure and electrical properties of (Ta, Co, Pr) doped TiO₂ based electroceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 21, n. 3, p. 246 - 251, 2010.
- [32] GONG, Y.; CHU, R.; XU, Z.; CHEN, F.; CHAO, F.; SUN, J.; MA, S.; HAO, J.; LI, G. Nonlinear electrical properties of MnO₂-doped TiO₂ capacitor varistor ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, n. 9, p. 7232–7237, 2015.
- [33] PENNEWISS, J.; HOFFMANN, B. Varistors made from TiO₂ practicability and limits. *Materials Letters*, v. 9, n. 5-6, p. 219 - 226, 1990.
- [34] SU, W. B.; WANG, J. F.; CHEN, H. C.; WANG, W. X.; ZANG, G. Z.; LI, C. P. Novel TiO₂ - WO₃ varistor system. *Materials Science and Engineering: B*, v. 99, n. 1-3, p. 461 – 464, 2003.
- [35] CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. Physical ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering *Physical ceramics*. [S.l.]: J. Wiley, 1997.
- [36] SANTANA, M. A. A.; SANTOS, F. S. N.; SOUSA, V. C.; CHUI, Q. S. H. Variability sources of DC voltage-current measurements in the study of TiO₂-based varistors. *Measurement*, v. 41, n. 10, p. 1105 - 1112, 2008.
- [37] CLARKE, D. R. Varistor ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 3, p. 485–502, 1999.
- [38] LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. Zinc oxide varistors a review. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 65, n. 4, p. 639 - 646, 1986.
- [39] IRION, H. S.; FERREIRA, E. C.; DE ANDRADE, A. V. C.; ANTUNES, S. R. M.; ANTUNES, A. C. Effect of Pr₆O₁₁ doping in electrical and microstructural properties of SnO₂-based varistors. *Acta Scientiarum*, v. 36, n. 2, p. 237 – 244, 2014.
- [40] ANDRADE, J. M.; DIAS, R.; ASSUNÇÃO, F. C. R.; FURTADO, J. G. M. Microstructural analysis of surge arrester varistor blocks. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineracao*, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, v. 20110718, p. 450 - 458, 2011.
- [41] CASSIA-SANTOS, M. R.; SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; BACELAR, W. K.; ORLANDI, M. O.; BARRADO, C. M.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. SnO₂ and TiO₂ based electronic ceramics. *Cerâmica*, v. 47, n. 303, p. 136 - 143, 2001.
- [42] SOUSA, V. C.; DELMONTE, M. R. B.; ORLANDI, M. O.; OLIVEIRA, M. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Varistores de TiO₂ dopados com óxidos de tântalo e praseodímio. In: *48º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. [S.l.: s.n.], 2004.
- [43] LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. The physics of metal oxide varistors. *Journal of Applied Physics*, v. 46, n. 3, p. 1332 - 1341, 1975.

- [44] LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. High-frequency and high-current studies of metal oxide varistors. *Journal of Applied Physics*, v. 47, n. 7, p. 3116 - 3121, 1976.
- [45] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO₂-based varistor system. *Journal of materials science letters*, v. 14, n. 10, p. 692 - 694, 1995.
- [46] PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Bi₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties of the SnO₂ - CoO - Nb₂O₅ varistor system. *Journal of Materials Science Letters*, v. 16, n. 8, p. 634 - 638, 1997.
- [47] PIKE, G. E. Semiconducting polycrystalline ceramics. *Materials Science and Technology*, Wiley Online Library, 1994.
- [48] SOUSA, V. C.; CASSIA-SANTOS, M. R.; BARRADO, C. M.; BOMIO, M. R. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Effect of atmosphere on the electrical properties of TiO₂ - SnO₂ varistor systems. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 15, n. 10, p. 665-669, 2004.
- [49] BRITO, R. L.; PESSÔA, P. A. P.; VASCONCELOS, J. S.; DOS SANTOS, L. P. S.; RANGEL, J. H. G.; LONGO, E.; SOUSA, V. C.; RAMIREZ, M. A.; OLIVEIRA, M. M. Electrical characteristics of SnO₂-based varistor blocks. *Cerâmica*, v. 58, n. 347, p. 349 - 356, 2012.
- [50] OLIVEIRA, M. M.; RANGEL, J. H. G.; SOUSA, V. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; BUENO, P. R.; VARELA, J. A. Influence of donor dopants on the degradation of SnO₂-based varistors and the effect of the oxygen post-degradation. *Cerâmica*, v. 52, n. 321, p. 88 - 91, 2006.
- [51] STUCKI, F.; GREUTER, F. Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries. *Applied Physics Letters*, v. 57, n. 5, p. 446 - 448, 1990.
- [52] LEITE, E. R.; NASCIMENTO, A. M.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO₂ based varistor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 10, n. 4, p. 321 - 327, 1999.
- [53] BALTAR, C. A. M.; SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; PINTO, D. C. Minerais de titânio. *Rio de Janeiro: CETEM*, p. 655 - 76, 2005.
- [54] KOLEN'KO, Y. V.; CHURAGULOV, B. R.; KUNST, M.; MAZEROLLES, L.; COLBEAU-JUSTIN, C. Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 54, n. 1, p. 51 - 58, 2004.
- [55] PHONTHAMMACHAI, N.; CHAIRASSAMEEWONG, T.; GULARI, E.; JAMIESON, A. M.; WONGKASEMJIT, S. Structural and rheological aspect of mesoporous nanocrystalline TiO₂ synthesized via sol - gel process. *Microporous and mesoporous materials*, v. 66, n. 2, p. 261 - 271, 2003.
- [56] YU, C. Y.; HYODO, T.; SHIMIZU, Y.; EGASHIRA, M. Preparation of thermally stable mesoporous TiO₂ powder and its gas sensor application. *ELECTROCHEMISTRY-TOKYO*, v. 71, n. 6, p. 475 - 480, 2003.

- [57] JIANG, K. J.; SUN, Y. L.; SHAO, F. K.; WANG, J. F.; YANG, L. M. Dye-sensitized TiO₂ solid solar cell using poly (4-vinylphenoxy methyl-triphenylamine) as hole transport material. *Chinese Chemical Letters*, v. 14, n. 10, p. 1093 - 1096, 2003.
- [58] FRØST, M. B.; DIJKSTERHUIS, G.; MARTENS, M. Sensory perception of fat in milk. *Food Quality and Preference*, v. 12, n. 5, p. 327 - 336, 2001.
- [59] SALVADOR, A.; PASCUAL-MARTÍ, M. C.; ADELL, J. R.; REQUENI, A.; MARCH, J. G. Analytical methodologies for atomic spectrometric determination of metallic oxides in uv sunscreen creams. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, v. 22, n. 2, p. 301 - 306, 2000.
- [60] HANAOR, D.; SORRELL, C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, v. 46, n. 4, p. 855 - 874, 2011.
- [61] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, v. 48, n. 5, p. 53-229, 2003.
- [62] BAK, T.; NOWOTNY, J.; REKAS, M.; SORRELL, C. C. Defect chemistry and semi-conducting properties of titanium dioxide: III. mobility of electronic charge carriers. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, n. 7, p. 1069 - 1087, 2003.
- [63] WEIBEL, A.; BOUCHET, R.; KNAUTH, P. Electrical properties and defect chemistry of anatase (TiO₂). *Solid State Ionics*, v. 177, n. 3, p. 229 - 236, 2006.
- [64] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid state physics (holt. Rinehart and Winston, New York, v. 1976, 1976).
- [65] BORG, R. J.; DIENES, G. J. The physical chemistry of solids. [S.l.]: Academic Press, 1992.
- [66] KITTEL, C.; MCEUEN, P. Introduction to solid state physics. [S.l.]: Wiley New York, v. 7, 1996.
- [67] KINGERY, W.; BOWEN, H.; UHLMANN, D. Introduction to ceramics. 1976.
- [68] MILLS, A.; HILL, G.; BHOPAL, S.; PARKIN, I.; O'NEILL, S. A. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 160, n. 3, p. 185 - 194, 2003.
- [69] SMYTH, D. M. The defect chemistry of metal oxides. *Oxford University Press*, v. 1, p. 304, 2000.
- [70] YAGI, E.; HASIGUTI, R. R.; AONO, M. Electronic conduction above 4 k of slightly reduced oxygen-deficient rutile TiO_{2-x}. *Physical Review B*, v. 54, n. 11, p. 7945, 1996.
- [71] WENDT, S.; SPRUNGER, P. T.; LIRA, E.; MADSEN, G. K. H.; LI, Z.; HANSEN, J.; MATTHIESEN, J.; BLEKINGE-RASMUSSEN, A.; LAEGSGAARD, E.; HAMMER, B. The role of interstitial sites in the Ti3d defect state in the band gap of titania. *Science*, v. 320, n. 5884, p. 1755 - 1759, 2008.

- [72] DULUB, O.; BATZILLN, M.; SOLOVEV, S.; LOGINOVA, E.; ALCHAGIROV, A.; MADEY, T. E.; DIEBOLD, U. Electron-induced oxygen desorption from the TiO₂ (011) - 2×1 surface leads to self-organized vacancies. *Science*, v. 317, n. 5841, p. 1052 - 1056, 2007.
- [73] NA-PHATTALUNG, S.; SMITH, M. F.; KIM, K.; DU, M. H.; WEI, S.; ZHANG, S. B.; LIMPIJUMNONG, S. First-principles study of native defects in anatase TiO₂. *Physical Review B*, v. 73, n. 12, p. 125205, 2006.
- [74] SOUSA, V. C.; CASSIA-SANTOS, M. R.; BARRADO, C. M.; BOMIO, M.; R. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Effect of atmosphere on the electrical properties of TiO₂ - SnO₂ varistor systems. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 15, p. 665 - 669, 2004.
- [75] MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 52, n. 8, p. 443 - 446, 1969.
- [76] LI, D.; CHEN, S.; SHAO, W.; GE, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, S. Densification evolution of TiO₂ ceramics during sintering based on the master sintering curve theory. *Materials Letters*, v. 62, n. 6, p. 849 - 851, 2008.
- [77] FREER, R. Self-diffusion and impurity diffusion in oxides. *Journal of materials science*, v. 15, n. 4, p. 803 - 824, 1980.
- [78] SENOS, A. Cinética de Sinterização nos Estágios Porosidade Aberta do Óxido de Zinco. *Tese (Doutorado)— Ph. D. Thesis, University of Aveiro, Aveiro, 1993.*
- [79] CATLOW, C. R. A. Computer simulation studies of strontium titanate. *Journal of American Ceramic Society*, v. 78, n. 12, p. 421 - 428, 1995.
- [80] AMARAL, L.; SENOS, A. M.; VILARINHO, P. M. Sintering kinetic studies in nonstoichiometric strontium titanate ceramics. *Materials Research Bulletin*, v. 44, n. 2, p. 263 - 270, 2009.
- [81] LEVIN, E.; ROBBINS, C.; MCMURDIE, H. Phase diagrams for ceramists. *American Ceramic Society* 1964.
- [82] LING, H.; YAN, M. Second phase development in Sr-doped TiO₂. *Journal of materials science*, v. 18, n. 9, p. 2688 - 2696, 1983.
- [83] BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; OLIVEIRA, M. M. ORLANDI, M. O.; LONGO, E. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism. *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 1, p. 48 - 50, 2001.
- [84] SZE, S. Phys. of semiconductor devices. *John Wiley and Sons (NY)*, 1981.
- [85] LI, J.; LI, S.; LIU, F.; ALIM, M. A.; CHEN, G. The origin of varistor property of SrTiO₃-based ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 14, n. 8, p. 483 - 486, 2003.
- [86] KUTTY, T.; PHILIP, S. Low voltage varistors based on SrTiO₃ ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, v. 33, n. 2, p. 58 - 66, 1995.

- [87] RAVIKUMAR, V.; RODRIGUES, R.; DRAVID, V. An investigation of acceptor-doped in grain boundaries. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 29, n. 7, p. 1799, 1996.
- [88] DELGADO, A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, M. F.; M'PEKO, J. C. RUIZ-SALVADOR, A. R.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ECHEVARRÍA, Y.; FERNÁNDEZ-GUTIERREZ, F. An elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: Physical basis. *Journal of Chemical Education*, v. 80, n. 9, p. 1062, 2003.
- [89] SONDER, E.; AUSTIN, M.; KINSER, D. Effect of oxidizing and reducing atmospheres at elevated temperatures on the electrical properties of zinc oxide varistors. *Journal of applied physics*, v. 54, n. 6, p. 3566 - 3572, 1983.
- [90] HELUANI, S. P.; COMEDI, D.; VILLAFUERTE, M.; JUAREZ, G. Polaron variable range hopping in thin films. *Physica B: Condensed Matter*, v. 398, n. 2, p. 305 - 308, 2007.