

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

IGOR SCHMIDT

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MICROESTRUTURAL DO TiO_2
DOPADO COM Ta_2O_5 PARA APLICAÇÃO COMO VARISTOR DE
BAIXA TENSÃO

PORTO ALEGRE

2017

IGOR SCHMIDT

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MICROESTRUTURAL DO TiO₂
DOPADO COM Ta₂O₅ PARA APLICAÇÃO COMO VARISTOR DE
BAIXA TENSÃO**

Dissertação de mestrado 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 requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Dra. Vânia Caldas de Sousa

PORTO ALEGRE

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Schmidt, Igor

Caracterização elétrica e microestrutural do TiO_2 dopado com Ta_2O_5 para aplicação como varistor de baixa tensão – Porto Alegre, 2017.

163 páginas

Área de concentração: Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa.

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

1. Varistores; 2. Coeficiente não-linear; 3. Barreira de potencial

Dissertação de Mestrado sob o título “*Caracterização elétrica e microestrutural do TiO_2 dopado com Ta_2O_5 para aplicação como varistor de baixa tensão*”, apresentada por Igor Schmidt e aprovada em dezembro de 2017, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Orientador: Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa

Banca examinadora:

Prof. Dr. Luís Alberto Loureiro dos Santos (UFRGS)

Prof. Dr. Altair Sória Pereira (UFRGS)

Prof. Dr. Sidnei Antônio Pianaro (UEPG)

*Aos meus pais Armindo e Marisa, que
dignamente me apresentaram à
importância da família e o caminho da
honestidade e persistência.*

*Aos meus irmãos Aline e Arbi pelo apoio e
amor incondicional.*

*A mais nova integrante da família, a
pequena Maria Clara.*

*Em especial a minha esposa Graciela e
filha Isabela, pelo tempo que deixamos de
estar juntos.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, com seus conhecimentos, incentivos e críticas colaboraram para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Em especial agradeço:

A professora Dra. Vânia Caldas de Sousa, que me motivou a ingressar no mestrado, e permaneceu comprometida em me incentivar a concluir esta etapa, além de suas orientações, contribuições e auxílio.

Ao professor Dr. Luís Alberto Loureiro dos Santos, pelos conselhos e amizade que foram de grande importância para a conclusão deste trabalho.

A professora Dra. Berenice Anina Dedavid, que proporcionou a realização das imagens de MEV no LabCEMM - Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUC-RS.

Ao colega, Tiago Delbrücke, pelas incansáveis discussões e fundadas conclusões que proporcionaram um melhor entendimento de caso.

Aos alunos de iniciação científica que auxiliaram em minha ausência, Richer Ruppenthal Da Conceição e Leandro Segat Perini.

Aos colegas, Faily Cíntia Tomsen Veiga e Júnio Augusto Rodrigues Pasqual, pelo auxílio com as medidas de impedância.

A todos os colegas do LABIOMAT, pelo incentivo, apoio e discussões.

A PPGE3M e ao LABIOMAT pelo suporte financeiro.

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein.

RESUMO

O estudo da adição de dopantes pentavalentes é uma das principais linhas de pesquisas em eletrocerâmicas para varistores de TiO_2 . Diversos autores têm buscado entender os efeitos destes dopantes nas propriedades elétricas e microestruturais destas cerâmicas eletrônicas. Este trabalho apresenta um estudo do comportamento eletrônico do TiO_2 frente a adição de Ta_2O_5 em concentrações maiores das já estudadas, buscando obter varistores binários para aplicação em baixa tensão. Sistemas a base de TiO_2 dopados com Ta_2O_5 foram preparados por mistura convencional de óxidos e conformados na forma de disco. A microestrutura dos compactos contendo 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% em mol de Ta_2O_5 , sinterizados a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. em 1300° , 1350° e 1400°C por 1 hora, foram analisadas, apresentando a evolução da microestrutura frente a temperatura de sinterização. Os valores da densidade das amostras foram obtidos através do método de Arquimedes, demonstrando a contribuição do Ta_2O_5 na densificação dos sistemas, e através de difração de raios X, foi possível determinar a fase presente nestas cerâmicas. Para avaliar as propriedades elétricas, realizou-se medidas de tensão-corrente (CC) em temperatura ambiente e em função da temperatura, obtendo coeficiente não-linear, altura e largura da barreira de potencial. Utilizando a espectroscopia de impedância avaliou-se o comportamento dos sistemas, medindo a contribuição do grão e do contorno de grão, calculando a energia de ativação. As medidas Mott-Schottky foram obtidas, possibilitando estimar a concentração de doadores e densidade de estados eletrônico. Na temperatura mais elevada de sinterização, 1400°C , melhorou-se as características varistoras, ocorrendo aumento da densificação e redução do campo elétrico de ruptura, apresentando com um nível ideal do dopante, 1% em mol de Ta_2O_5 , varistores com coeficiente não-linear de 5,3 e baixo campo elétrico de ruptura de $38,4 \text{ V}/\text{cm}$.

Palavras-chave: Varistores. TiO_2 . Ta_2O_5 . Coeficiente não-linear. Barreira de potencial.

ABSTRACT

The study of additional pentavalent dopants is one of the main research lines in electroceramics for TiO₂ varistors. Several authors have sought to understand the effect this dopants in electrical and microstructural properties of these electronic ceramics. This work presents a study of the electronic behavior of TiO₂ versus the addition of Ta₂O₅ in higher concentrations of those already studied, in order to obtain binary varistors for low voltage application. TiO₂ based systems doped with Ta₂O₅ were prepared by the conventional mixture of oxides and shaped in the disk form. The microstructure of the composites containing 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 mol% of Ta₂O₅, sintered at a heating rate of 5°C/min. at temperatures of 1300°, 1350° and 1400°C for 1 hour were analyzed, showing a development of the microstructure against a sintering temperature. The density values of the samples were obtained by the Archimedes method, demonstrating a contribution of Ta₂O₅ in the densification of the systems; and, by means of X-ray diffraction, it was possible to determine a phase present in these ceramics. In order to evaluate electrical properties, voltage-current (DC) measurements were performed at room temperature and changing the temperature, obtaining nonlinear coefficient, height and width of the potential barrier. Using impedance spectroscopy, evaluate the behavior of the systems by measuring a contribution of the grain and the grain boundary, calculating an activation energy. As Mott-Schottky measurements were obtained, making it possible to estimate a concentration of donors and density of electronic states. At the higher sintering temperature, 1400°C, varistor characteristics were improved, increasing densification and reduction of the break down electric field, showing with the ideal level of dopant, 1.0 mol% of Ta₂O₅, varistors with nonlinear coefficient of 5.3 and low break down electric field of 38.4 V/cm.

Key words: Varistors. TiO₂. Ta₂O₅. Nonlinear coefficient. Potential barrier.

PUBLICAÇÕES

SCHMIDT, I.; SOUSA, V. C.; DEDAVID, B. A. **Caracterização elétrica e microestrutural do TiO₂ dopado com Ta₂O₅ para aplicação como varistor de baixa tensão.** Anais do 57º CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica e 5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica. Natal - RN: [s.n.]. 2013. p. 2616-2626.

DELBRÜCKE, T.; SCHMIDT, I.; CAVA, S.; SOUSA, V. C. Electrical Properties of a TiO₂-SrO Varistor System. **Advanced Materials Research**, v. 975, p. 168-172, Julho 2014. ISSN 1662-8985.

DELBRÜCKE, T.; SCHMIDT, I.; JURADO, J. R.; CAVA, S.; SOUSA, V. C. **The potential barrier determination of strontium doped titanium oxide varistor.** Anais do 48º CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica. Bento Gonçalves - RS: [s.n.]. 2014. p. 2013-2022.

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 TiO₂ varistors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 184, p. 91-100, Dezembro 2016. ISSN 0254-0584.

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
SUMÁRIO	11
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	13
LISTA DE TABELAS	18
1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GERAL.....	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 VARISTORES	26
3.1.1 Propriedades Elétricas	29
3.2 ÓXIDO DE TITÂNIO.....	45
3.2.1 Propriedades Elétricas Relacionadas a Defeitos em TiO ₂	50
3.2.2 Varistores de TiO ₂	60
4 MATERIAIS E MÉTODOS	79
4.1 PROCESSAMENTO.....	81
4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.....	81
4.2.1 Difração de Raios X	81
4.2.2 Determinação da Densidade	82
4.2.3 Retração Térmica Linear	83
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	83
4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	84
4.3.1 Medidas em Corrente Contínua em Temperatura Ambiente	84
4.3.2 Medidas em Corrente Contínua em Função da Temperatura	84
4.3.3 Medidas com Resposta em Frequência	85
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
5.1 SINTERIZAÇÃO, FORMAÇÃO DE FASES E MICROESTRUTURA DO (1-X) TiO ₂ - (X) Ta ₂ O ₅ (X=0,5, 1,0 ,1,5 E 2,0%)	88

5.2	CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS.....	103
6	CONCLUSÕES	135
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	138
	REFERÊNCIAS.....	139
	ANEXO 1 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	159

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Forma construtiva de um varistor.	26
Figura 3.2 – Representação esquemática da curva característica de um varistor (adaptado [29]).....	30
Figura 3.3 – Representação esquemática da estrutura microscópica do varistor de óxido metálico.	33
Figura 3.4 – Defeito Frenkel, um íon sai da sua posição original e vai para um interstício deixando um vazio ou vacância no sítio regular da rede enquanto no defeito Schottky, um ânion e um cátion saem da sua posição original formando vacâncias [39].	38
Figura 3.5 – Modelo de barreira de potencial proposto por Gupta, T. K. e Carlson, W. G. (adaptado [40]).....	39
Figura 3.6 – 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 absorvidos 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 [41].....	40
Figura 3.7 – Diagrama de banda de energia apresentado por Pike, G. E. e Seager, C. H. (1979). <i>EV</i> – nível de energia da zona de valência, <i>EC</i> – nível mínimo da energia da zona de condução, <i>EFG</i> – nível de Fermi dentro do grão, <i>EFB</i> – nível de Fermi dentro do material de contorno de grão, ξ – diferença entre a energia de Fermi e a banda de condução longe de $x = 0$, ϕ_{b0} – é a altura da banda em $x = 0$, ΔEF – deslocamento do nível de Fermi no limite induzido pelo excesso de carga, <i>dl</i> e <i>dr</i> – largura das camadas de depleção, <i>w</i> – largura da região limite (adaptado [49]).....	42
Figura 3.8 – Diagrama de fases para o sistema Ti - TiO ₂ [56].	46
Figura 3.9 – Representação das estruturas (a) rutilo (b) anatásio e (c) broquita (Ti – branco e O – vermelho) [59].....	47
Figura 3.10 – Temperatura em função do tamanho do cristalino do TiO ₂ , apresentando a transição entre anatásio e rutilo [61].	48
Figura 3.11 – Célula unitária do rutilo, apresentando parâmetros de rede, distância entre os íons e ângulos (medidas em nm) [72,73].	50

Figura 3.12 – Representação esquemática dos defeitos intrínsecos do TiO ₂ de alta pureza [76].	53
Figura 3.13 – Intervalo de banda de energia do TiO ₂ , com os níveis de energia para os defeitos pontuais (adaptado [81,82,83,84])	56
Figura 3.14 – Níveis de energia para defeito com diferentes graus de ionização (adaptado [84])	57
Figura 3.15 - Energia de ativação da condutividade elétrica para TiO ₂ de alta pureza monocristalino e policristalino [90].	58
Figura 3.16 – Estrutura eletrônica do TiO ₂ mostrando níveis de energia para diferentes íons (adaptado [91]).	59
Figura 3.17 – Modelo de barreira de potencial proposto por Li, C. e colaboradores (adaptado [106,107]).	67
Figura 3.18 – Modelo de barreira de potencial proposto por Su, W. B. e colaboradores (adaptado [110]).	69
Figura 3.19 – Modelo de barreira de potencial proposto por Delbrücke, T. e colaboradores onde: a) TiO ₂ puro; b) 99,00%TiO ₂ +1,00%SrO; c) 98,00%TiO ₂ +2,00%SrO (adaptado [122]).	76
Figura 4.1 – Fluxograma para obtenção e caracterização dos sistemas varistores a base de TiO ₂ dopados com Ta ₂ O ₅ .	80
Figura 5.1 – Curvas de dilatométrica para o TiO ₂ puro: a) retração linear em função da temperatura; b) taxa de retração linear em função da temperatura.	89
Figura 5.2 – Diagrama de fases TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ .	90
Figura 5.3 – Difractogramas de Raios X dos sistemas TT0, TT1, TT2, TT3 e TT4 sinterizados em 1400°C.	91
Figura 5.4 – Densidade aparente relativa (D _R) em função da adição de Ta ₂ O ₅ no TiO ₂ para as temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C.	92
Figura 5.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sinterizadas a 1300°C. a) TT1; b) TT2; c) TT3; d) TT4.	95
Figura 5.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sinterizadas a 1350°C. a) TT1; b) TT2; c) TT3; d) TT4.	96
Figura 5.7 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sinterizadas a 1400°C. a) TT1; b) TT2; c) TT3; d) TT4.	97
Figura 5.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentando matriz típica das amostras sinterizadas a 1350°C (TT4).	98

- Figura 5.9 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) amostra sinterizada em 1350°C contendo 2% em mol de Ta₂O₅. a) Região ampliada; b) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 1..... 99
- Figura 5.10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) amostra sinterizada em 1350°C contendo 2% em mol de Ta₂O₅. a) Região ampliada; b) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 2; c) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 3. 99
- Figura 5.11 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) amostra sinterizada em 1400°C contendo 2% em mol de Ta₂O₅. a) Região ampliada; b) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 4; c) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 5. 100
- Figura 5.12 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) amostra sinterizada em 1400°C contendo 2% em mol de Ta₂O₅. a) Região ampliada da superfície de fratura; b) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 6; c) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 7. 101
- Figura 5.13 – Mapeamento de elementos químicos por EDS do sistema contendo 2% em mol de Ta₂O₅ sinterizado em 1400°C. Elementos apresentados individualmente. 101
- Figura 5.14 – Mapeamento de elementos químicos por EDS do sistema contendo 2% em mol de Ta₂O₅ sinterizado em 1400°C. Elementos sobrepostos, Ti (magenta), O (azul) e Ta (verde)..... 102
- Figura 5.15 – Campo elétrico em função da densidade de corrente para as amostras sinterizadas em 1300°C. 106
- Figura 5.16 – Campo elétrico em função da densidade de corrente para as amostras sinterizadas em 1350°C. 106
- Figura 5.17 – Campo elétrico em função da densidade de corrente para as amostras sinterizadas em 1400°C. 107
- Figura 5.18 – Coeficiente não-linear (α) em função da adição de Ta₂O₅ no TiO₂ para as temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C. 109
- Figura 5.19 – Campo elétrico de ruptura (E_r) em função da adição de Ta₂O₅ no TiO₂ para as temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C. 110
- Figura 5.20 – Corrente de fuga (I_f) em função da adição de Ta₂O₅ no TiO₂ para as temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C. 110

- Figura 5.21 – Influência da temperatura sobre a condução elétrica das amostras contendo 0,5% em mol de Ta₂O₅ (TT1), sinterizadas em 1400°C..... 111
- Figura 5.22 – Influência da temperatura sobre a condução elétrica das amostras contendo 1,0% em mol de Ta₂O₅ (TT2), sinterizadas em 1400°C. 112
- Figura 5.23 – Influência da temperatura sobre a condução elétrica das amostras contendo 1,5% em mol de Ta₂O₅ (TT3), sinterizadas em 1400°C. 112
- Figura 5.24 – Influência da temperatura sobre a condução elétrica das amostras contendo 2,0% em mol de Ta₂O₅ (TT4), sinterizadas em 1400°C. 113
- Figura 5.25 – Extrapolação das linhas de tendência dos pontos de $\ln(J)$ em função de E_{12} para o sistema com 0,5% em mol de Ta₂O₅ (TT1) sinterizado em 1400°C. 114
- Figura 5.26 – Extrapolação das linhas de tendência dos pontos de $\ln(J)$ em função de E_{12} para o sistema com 1,0% em mol de Ta₂O₅ (TT2) sinterizado em 1400°C. 114
- Figura 5.27 – Extrapolação das linhas de tendência dos pontos de $\ln(J)$ em função de E_{12} para o sistema com 1,5% em mol de Ta₂O₅ (TT3) sinterizado em 1400°C. 115
- Figura 5.28 – Extrapolação das linhas de tendência dos pontos de $\ln(J)$ em função de E_{12} para o sistema com 2,0% em mol de Ta₂O₅ (TT4) sinterizado em 1400°C. 115
- Figura 5.29 – Linhas de tendência dos pontos de $\ln(J)$ em função de $1000/T$ para os sistemas sinterizados em 1400°C. 116
- Figura 5.30 - Modelo de barreira de potencial para varistores TiO₂ dopado com Ta₂O₅ (adaptado [108]). 118
- Figura 5.31 – Diagrama de Nyquist a 450°C para as amostras dopadas com 0,5% em mol de Ta₂O₅ (TT1) sinterizadas a 1400°C. 119
- Figura 5.32 – Diagrama de Nyquist a 450°C para as amostras dopadas com 1,0% em mol de Ta₂O₅ (TT2) sinterizadas a 1400°C. 119
- Figura 5.33 – Diagrama de Nyquist a 450°C para as amostras dopadas com 1,5% em mol de Ta₂O₅ (TT3) sinterizadas a 1400°C. 120
- Figura 5.34 – Diagrama de Nyquist a 450°C para as amostras dopadas com 2,0% em mol de Ta₂O₅ (TT4) sinterizadas a 1400°C. 120
- Figura 5.35 – Esquema representativo do caminho médio dos elétrons nas amostras de TiO₂. 125
- Figura 5.36 – Energia de ativação para o Grão e Contorno de Grão do sistema contendo 0,5% em mol de Ta₂O₅ (TT1) sinterizado em 1400°C..... 125

- Figura 5.37 – Energia de ativação para o Grão e Contorno de Grão do sistema contendo 1,0% em mol de Ta_2O_5 (TT2) sinterizado em $1400^\circ C$ 126
- Figura 5.38 – Energia de ativação para o Grão e Contorno de Grão do sistema contendo 1,5% em mol de Ta_2O_5 (TT3) sinterizado em $1400^\circ C$ 126
- Figura 5.39 – Energia de ativação para o Grão e Contorno de Grão do sistema contendo 2,0% em mol de Ta_2O_5 (TT4) sinterizado em $1400^\circ C$ 127
- Figura 5.40 – Capacitância complexa do sistema contendo 0,5% em mol de Ta_2O_5 (TT1) sinterizado em $1400^\circ C$ 128
- Figura 5.41 – Capacitância complexa do sistema contendo 1,0% em mol de Ta_2O_5 (TT2) sinterizado em $1400^\circ C$ 128
- Figura 5.42 – Capacitância complexa do sistema contendo 1,5% em mol de Ta_2O_5 (TT3) sinterizado em $1400^\circ C$ 129
- Figura 5.43 – Capacitância complexa do sistema contendo 2,0% em mol de Ta_2O_5 (TT4) sinterizado em $1400^\circ C$ 129
- Figura 5.44 – Curvas Mott-Schottky obtidas na frequência de relaxação de 100kHz para todos os sistemas sinterizado em $1400^\circ C$ 131
- Figura 7.1 – Representação da impedância na forma vetorial utilizando coordenadas cartesianas e polares (adaptado [136]). 160
- Figura 7.2 – Diagrama de impedância e circuitos equivalentes RC: a) em série; b) em paralelo associado com uma capacitância C_2 em série; c) em paralelo; d) em paralelo associado a uma resistência R_1 em série. 162

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades físicas das fases de TiO_2 (adaptado [54,65,69,70,71])...	49
Tabela 3.2 – Notação de defeitos cristalinos para o TiO_2 segundo Kröger, F. A. e Vink, H. J. (adaptado [76,77]).....	54
Tabela 3.3 – Reações de defeito e constantes de equilíbrio relacionadas para o dióxido de titânio [75,76,78,79,80].	55
Tabela 4.1 - Reagentes utilizados na obtenção de varistores.	79
Tabela 4.2 – Nomenclaturas e composições utilizadas para obtenção das amostras.	79
Tabela 5.1 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 na absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e densidade aparente relativa (DA_R) nas amostras sinterizadas a 1300°C	93
Tabela 5.2 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 na absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e densidade aparente relativa (DA_R) nas amostras sinterizadas a 1350°C	93
Tabela 5.3 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 na absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e densidade aparente relativa (DA_R) nas amostras sinterizadas a 1400°C	93
Tabela 5.4 – Efeito da temperatura de sinterização no tamanho médio de grão das amostras obtidas.....	94
Tabela 5.5 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 no coeficiente não-linear (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f) para as amostras sinterizadas em 1300°C	105
Tabela 5.6 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 no coeficiente não-linear (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f) para as amostras sinterizadas em 1350°C	105
Tabela 5.7 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 no coeficiente não-linear (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f) para as amostras sinterizadas em 1400°C	105
Tabela 5.8 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 no tamanho médio de grão (d), na constante β (β), largura da barreira de potencial (δ) e altura da barreira de potencial (φb) para as amostras sinterizadas em 1400°C	116
Tabela 5.9 – Valores de capacitância e suas possíveis interpretações (adaptado [130]).....	121

- Tabela 5.10 – Valores obtidos em 450°C de resistência do grão e contorno de grão (R_g , R_{cg}), elemento de fase constante do grão e contorno de grão (Q_g , Q_{cg}), ângulo de depressão referente aos elementos de fase constante do grão e contorno de grão (N_g , N_{cg}) e pseudo-capacitância do grão e contorno de grão (C_g , C_{cg}), para as amostras sinterizadas em 1400°C. 122
- Tabela 5.11 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 na energia de ativação do grão (Ea, g) e contorno de grão (Ea, cg) para as amostras sinterizadas em 1400°C. 123
- Tabela 5.12 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 para as amostras sinterizadas em 1400°C, em relação à altura da barreira de potencial (ϕb), concentração de doadores (ND), densidade de estados (NS) e largura da barreira de potencial (δ) para todos os sistemas utilizando medidas Mott-Schottky. 132

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas avançadas são fortes candidatas para aplicações tecnológicas, como células solares, catalisadores, termistores, sensores, capacitores, varistores, entre outras. Mas o papel que desempenha cada um dos elementos utilizados na composição destas cerâmicas ainda não é completamente entendido, tornando-se atrativo o seu estudo. Pesquisadores estão cada vez mais interessados em explorar as propriedades destes materiais, algumas exclusivas e incomparáveis, buscando obter melhor compreensão dos fenômenos que regem seu desenvolvimento. Outro tema de interesse é o comportamento tecnológico das cerâmicas de alto desempenho frente à sinterização e a adição de aditivos nas propriedades elétricas e de interface do material. O entendimento da origem destas propriedades é essencial para garantir configurações precisas para aumentar o desempenho destes materiais em uma gama de aplicações.

A grande demanda por componentes eletrônicos, motivada pela expansão da indústria e suas aplicações em novos equipamentos, desperta o interesse em componentes que operam em baixa tensão, entre eles os varistores. Varistor é um dispositivo eletrocerâmico, semiconductor, que apresenta característica de tensão-corrente não-linear, atuando como isolante até uma determinada tensão (tensão de ruptura dielétrica), a partir da qual torna-se condutor.

Os varistores são utilizados como um supressor de tensão transiente ou contra surtos de tensão, para melhorar a confiabilidade de circuitos sensíveis ao aumento da tensão. Neste caso, o varistor fornece uma resposta 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. A principal aplicação do varistor em baixa tensão é proteger equipamentos eletrônicos, limitando a sobre tensão, ou a sobre corrente, para o circuito terra. Também, é utilizado em alta tensão, introduzido em linhas de alimentação, transmissão e distribuição de energia elétrica, entre outras situações que se deseja limitar tensões transitórias, ainda que fazendo isto repetidas vezes, sem sua destruição.

Diversos métodos são aplicados na fabricação dos varistores, sendo que o método mais utilizado se resume na mistura convencional de óxidos. Os óxidos de

zinco (ZnO), estanho (SnO₂) e titânio (TiO₂) são geralmente utilizados como base para a obtenção destas eletrocerâmicas. O dióxido de titânio, em especial, vem sendo utilizado dopado com outros óxidos, como bário (BaO), bismuto (Bi₂O₃), manganês (MnO₂) e cromo (Cr₂O₃), obtendo varistores de baixa tensão com baixo coeficiente não-linear. Estudos buscam melhorar a eficiência com a adição destes e outros elementos. Alguns pesquisadores têm revelado um aumento da eficiência com a utilização de dopantes pentavalentes, tais como nióbio (Nb) e tântalo (Ta), que facilmente são incorporados na rede do TiO₂, os quais tendem a diminuir a resistividade desta rede, doando elétrons condutores, favorecendo o coeficiente não ôhmico destes sistemas. No entanto, existem poucos estudos sobre a influência da adição de dopantes pentavalentes ao TiO₂ puro, sobre as propriedades elétricas e microestruturais.

O escopo deste trabalho compreende em realizar estudo analisando como a adição do Ta₂O₅ tende a alterar as propriedades elétricas, densidade e a microestrutura de cerâmicas a base de TiO₂, buscando sua aplicação como varistores de baixa tensão. O conteúdo está estruturado em oito capítulos, sendo que o primeiro compreende na introdução geral, incluindo uma primeira abordagem do problema e questões básicas, que serão desenvolvidos adiante, bem como a definição acerca do escopo da dissertação, sua estrutura e o desenvolvimento de seus propósitos. O segundo capítulo, apresenta o objetivo do trabalho, seguido pelo terceiro capítulo, que se dedica ao desenvolvimento dos fundamentos teóricos com ênfase nos principais aspectos relacionados ao escopo da dissertação, apresentando características físico-químicas, elétricas e microestruturais das cerâmicas varistoras, assim como os mecanismos de transporte de carga elétrica aplicados a estes materiais. O quarto capítulo apresenta os materiais e métodos experimentais envolvidos no desenvolvimento da dissertação. O quinto capítulo é o núcleo da dissertação, dedicando-se a apresentar, descrever e analisar os resultados experimentais obtidos, correlacionando estes com os conceitos apresentados no terceiro capítulo. O sexto capítulo limita-se a apresentar as conclusões obtidas a partir das análises efetuadas permitindo no capítulo seguinte apresentar algumas sugestões que podem se mostrar promissoras na sequência deste trabalho. O último capítulo apresenta as referências bibliográficas que embasaram a elaboração da presente dissertação.

2 OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter através de mistura simples de óxidos, sistemas cerâmicos a base de TiO_2 dopado com Ta_2O_5 com propriedades para aplicação como varistores de baixa tensão, em diferentes temperaturas de sinterização e concentrações de Ta_2O_5 .

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O sucesso dos resultados depende de objetivos específicos descritos de forma cronológica:

- Obter composições varistoras de TiO_2 dopada com Ta_2O_5 por mistura de óxidos;
- Avaliar a evolução microestrutural frente a temperatura de sinterização;
- Obtenção dos valores de altura e largura da barreira de potencial, energia de ativação do grão e contorno de grão, concentração de doadores e densidade de estados;
- Analisar a contribuição do grão e contorno de grão nas características elétricas das cerâmicas;
- Correlacionar as propriedades elétricas com a evolução microestrutural.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 VARISTORES

Varistor é um dispositivo eletrocerâmico, semicondutor, que apresenta característica de tensão-corrente não-linear, atuando como isolante até uma determinada tensão (tensão de ruptura dielétrica), a partir da qual torna-se condutor [1,2].

Os varistores são utilizados como um supressor de tensão transiente ou contra surtos de tensão, para melhorar a confiabilidade de circuitos de sensíveis a variações de tensão. Neste caso, o varistor fornece uma resposta 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 [3].

A principal aplicação do varistor em baixa tensão é proteger equipamentos eletrônicos, desviando a sobre tensão, ou a sobre corrente, para o circuito terra. Também, é utilizado em alta tensão, introduzido em linhas de alimentação, transmissão e distribuição de energia elétrica, entre outras situações que se deseja limitar tensões transitórias, ainda que fazendo isto repetidas vezes, sem sua destruição [2,3].

Os varistores são fabricados em forma de pastilhas com os eletrodos depositados nas suas faces, seguidos pelos terminais e o dispositivo completo é recoberto com material polimérico, conforme Figura 3.1.

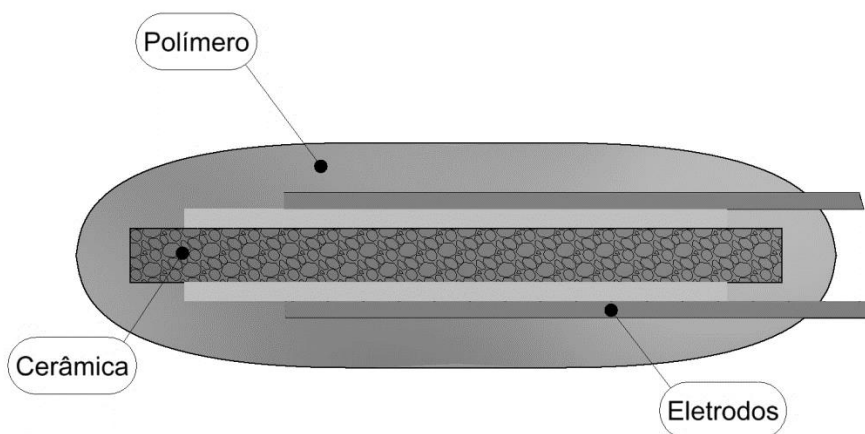


Figura 3.1 – Forma construtiva de um varistor.

Diversos métodos são aplicados na fabricação das cerâmicas para varistores, sendo que o método mais utilizado se resume na mistura convencional de óxidos [2]. Os óxidos de zinco (ZnO), estanho (SnO₂), tungstênio (WO₃) e titânio (TiO₂) são geralmente utilizados como base para a obtenção destas eletrocerâmicas. [2,4].

As primeiras cerâmicas varistoras (SiC) foram desenvolvidas no início da década de 1930, pela empresa americana *Bell System*, em geral com reduzido grau de eficiência [2,5,6,7]. Estudos específicos sobre materiais varistores foram da década de 1950, quando em 1957, Valeev, K. H. S. e Mashkovich, M. D., descobriram que o sistema binário ZnO.TiO₂ possuía propriedades não ôhmicas e em 1958, Kosman, M. S. e Pettsol'd, E. G. publicaram pela primeira vez as propriedades não-lineares dos varistores de ZnO, mas não houve repercussão no mundo industrial [8,9,10].

Kosman, M. S. em 1961 utilizando sistema ZnO.Bi₂O₃ e Ivamov, S. em 1963 com outro sistema binário ZnO.Al₂O₃, mostraram que ambos tinham características não ôhmicas e poderiam ser utilizados como varistores [10]. A partir de 1968 surgia um novo tipo de cerâmica varistora, em 1971, Matsuoka e colaboradores, fizeram varistores cerâmicos multicomponentes com propriedades muito melhores que aquelas obtidas para sistemas binários [1,11]. Matsuoka e colaboradores, da empresa *Matsushita Electronic Components*, patentearam o efeito do varistor como resultado de uma pesquisa realizada sobre contatos de retificadores entre uma cerâmica semicondutora (ZnO) e um metal (prata) [9,12].

O fator de qualidade do varistor é o coeficiente não-linear (α), outros parâmetros importantes são o campo elétrico de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f), degradação do varistor e resistividade. Um varistor ideal apresenta alta capacidade de absorção energia, alto valor de coeficiente de não-linearidade, baixa corrente de fuga, tensão de ruptura ideal frente a sua aplicação (baixa ou alta tensão) e rápida resposta frente a transientes de tensão [2].

Atualmente, uma ampla variedade de composições é utilizada para a obtenção de varistores. Comercialmente as mais usadas ainda são à base de óxido de zinco (ZnO), muitas das quais são variações em torno daquela sugerida por Matsuoka [3,11,13]. Ainda assim os varistores a base de carbeto de silício (SiC) e os de titanato de bário (BaTiO₃) também estão no comércio, porém com coeficiente não-linear mais baixo do que os varistores de ZnO $\alpha \approx 30$ a 50, apresentando o SiC $\alpha \approx 5$ e o BaTiO₃ $\alpha \approx 12$ este para baixa tensão [14,15].

Além deste parâmetro os varistores de ZnO apresentam corrente de fuga mais baixa, maior capacidade de absorção de energia e curto tempo de resposta frente a transientes de tensão. No entanto, o desenvolvimento de novos dispositivos eletroeletrônicos necessita de varistores que apresentem versatilidade considerando sua propriedade multifuncional [15]. Os varistores de dióxido de estanho (SnO_2) e dióxido de titânio (TiO_2) como base, possuem um grande potencial tecnológico que ainda não foi utilizado [16,17]. Varistores de TiO_2 foram obtidos utilizando-se de Nb_2O_5 , BaO , Cr_2O_3 , Bi_2O_3 , SrO , MnO_2 , Ta_2O_5 , Pr_2O_3 , CoO , entre outros, como dopantes, sendo observado que estas cerâmicas exibem comportamento não-linear, e despertam interesse por serem varistores de baixa tensão, mas apresentam baixos valores de α segundo estudos realizados até o momento [4,14,18,19,20,21,22,23,24,25]. Por outro lado, os varistores de SnO_2 também têm sido estudados utilizando-se de CoO , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , e Ta_2O_5 como dopantes apresentando elevado coeficiente não-linear [16,26,27].

As variações de α e E_r são decorrentes das alterações microestruturais, estas alteram o tipo de distribuição de defeitos no contorno de grão, interferindo nas características como altura e largura da barreira de potencial. A microestrutura de corpos cerâmicos varistores dependem diretamente dos parâmetros de processamento do pó e sinterização dos corpos cerâmicos. No processamento, pode-se levar em consideração o tamanho de partícula, a estreita distribuição de tamanho de partículas, a ausência de aglomerados e pureza dos constituintes envolvidos, além dos parâmetros de sinterização taxa de aquecimento e resfriamento, tempo de tratamento térmico e atmosfera de sinterização [2].

Diversos trabalhos foram publicados sobre o comportamento microestrutural, fenômenos de grão e contornos de grão, dopantes, condições de sinterização (temperatura, patamar, taxa de resfriamento) bem como síntese e tipo de processamento, propriedades elétricas intrínsecas, extrínsecas e de interface, demonstrando que alguns destes sistemas são promissores, apresentando tensão de ruptura baixa e coeficiente de não-linearidade equivalente aos varistores de ZnO, necessitando menor concentração de dopantes, menor ciclo térmico durante o processamento além de apresentarem maior resistência a degradação [16,17].

3.1.1 Propriedades Elétricas

A característica elétrica de um varistor, é a sua relação não-linear entre corrente (I) e tensão elétrica (U) governada pela equação 3.1, sendo esta uma forma mais apropriada quando considerada a geometria do varistor, verificando a forma construtiva deste dispositivo, onde a tensão é proporcional à espessura da pastilha, e a máxima potência admissível aumenta com seu diâmetro conforme equações abaixo:

$$I = k_1 U^\alpha \quad 3.1$$

$$J = \frac{I}{A_0} \quad 3.2$$

$$E = \frac{U}{l} \quad 3.3$$

$$J = k_2 E^\alpha \quad 3.4$$

onde J é a densidade de corrente [mA/cm^2], ou seja, é a corrente aplicada em função da área de seção reta do varistor (A_0), E o campo elétrico aplicado [V/cm], considerando a espessura do dispositivo (l), k_2 é uma constante dependente da microestrutura relacionada com a resistência elétrica do material análoga a constante k_1 , contudo elas são diferentes, e como já mencionado anteriormente α é um número adimensional que exprime o grau de não-linearidade, este constitui-se de um parâmetro bastante complexo, o qual sofre uma influência da composição química, do tempo e da temperatura de sinterização (fatores básicos que controlam o tamanho de grão do material cerâmico), do tempo e das taxas de resfriamento após a sinterização, e mesmo, de tratamentos térmicos pós-sinterização [3,28].

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.

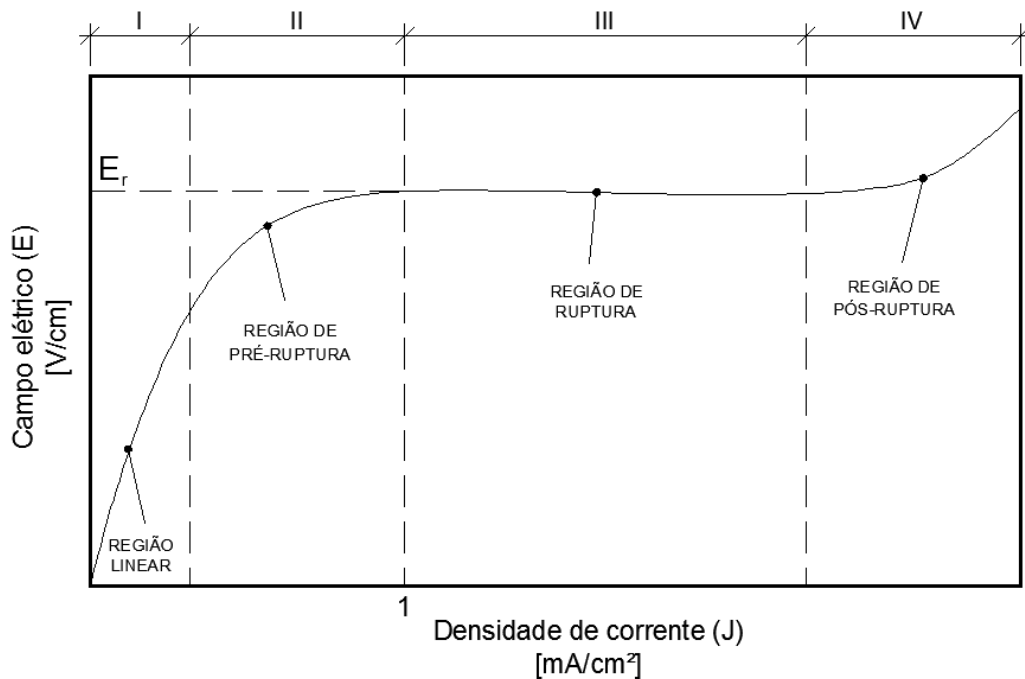


Figura 3.2 – Representação esquemática da curva característica de um varistor (adaptado [29]).

A região I, conhecida como região linear ou ôhmica, é caracterizada em baixas densidades de corrente (através do dispositivo passa apenas uma pequena corrente de fuga) 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, trabalhando como isolante (resistor), sendo assim, nesta região pode-se obter informação referente à resistividade global do material [2,3,7,29].

A região II, denominada 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 [29,30]. Por outro lado, a região III, denominada região de ruptura onde a densidade de corrente elétrica aumenta consideravelmente para pequenas mudanças no campo elétrico aplicado e a condução elétrica é independente da temperatura [31]. 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 de não-linearidade e esta região é altamente afetada pela temperatura [3].

3.1.1.1 Coeficiente de Não-linearidade

O comportamento não-linear do varistor é o parâmetro mais significativo por demonstrar o próprio caráter não-linear do processo condutivo e ser altamente relacionado ao nível de confiabilidade frente à proteção que o dispositivo irá oferecer, ou seja, quanto maior o valor de α maior a confiabilidade do varistor.

O grau de não-linearidade do varistor pode ser obtido pelo inverso da inclinação da curva na região III e é definido por:

$$\alpha = \frac{d[\log(I)]}{d[\log(U)]} \quad 3.5$$

O valor de α é estimado entre dois valores de intensidade de corrente e suas respectivas tensões, ou seja, entre dois pontos da curva $I \times U$ assim:

$$\alpha = \frac{\log(I_2/I_1)}{\log(U_2/U_1)} = \frac{\log(I_2) - \log(I_1)}{\log(U_2) - \log(U_1)} \quad 3.6$$

As tensões U_1 e U_2 são associadas as correntes I_1 e I_2 , respectivamente onde $I_2 > I_1$. Desta forma o valor de α pode ser obtido a partir de medidas puramente elétricas. O valor do coeficiente de não-linearidade de varistores também pode ser obtido através de regressão linear da região de ruptura das curvas $I \times U$ e $J \times E$, tem-se neste caso α como coeficiente angular da reta dada pelas equações 3.7 e 3.8.

$$I = k_1 U^\alpha \quad \therefore \log(I) = \log(k_1) + \alpha[\log(U)] \quad 3.7$$

$$J = k_2 E^\alpha \quad \therefore \log(J) = \log(k_2) + \alpha[\log(E)] \quad 3.8$$

Na prática, levando-se em consideração as dimensões do varistor com base nas equações 3.4 e 3.6, o valor de α é obtido pela regressão linear, em escala logarítmica, de pontos arbitrários obtidos e convencionalmente definido a partir de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ na curva $J \times E$ (região III), conforme apresenta a equação 3.9.

$$\alpha = \frac{\log(J_2) - \log(J_1)}{\log(E_2) - \log(E_1)} \quad 3.9$$

O valor de α está relacionado à contribuição de cada barreira de tensão eletricamente ativa que existe nos contornos de grãos. Por outro lado, o valor de α pode aumentar de duas maneiras: aumentando o número de contornos de grão e/ou aumentando a eficiência de cada uma destas barreiras [2].

Atualmente, existe um consenso de que o comportamento elétrico não-linear de um varistor está diretamente associado em fenômenos de contornos de grãos, e é de extrema importância buscar o entendimento destes fenômenos e a possibilidade de se obter materiais de elevado desempenho através de modificações induzidas nestas regiões através de controles dos parâmetros de processamento destes materiais [7,16,29,32,33,34].

3.1.1.2 Campo Elétrico de Ruptura

Varistores são caracterizados por uma tensão que marca a transição da região de pré-ruptura para região de ruptura, conhecida como tensão de ruptura dielétrica. Devido à falta de um ponto exato de transição (em um varistor ideal existiria um ponto de inflexão) na curva $J \times E$, conforme se apresenta nesta curva a transição é gradual sendo muitas vezes, difícil sua determinação exata. Partindo-se da equação 3.9 e especificando-se $J_1 = 1mA/cm^2$ e $E_1 = E_r$, pode-se obter o campo elétrico de ruptura (E_r) pela equação 3.15.

$$\alpha = \frac{\log(J_2) - \log(J_1)}{\log(E_2) - \log(E_1)} = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)} \quad 3.10$$

Rearranjando e substituindo,

$$\text{Log} \left(J_2/J_1 \right) = \alpha \left[\text{Log} \left(E_2/E_1 \right) \right] \quad 3.11$$

$$\frac{J_2}{J_1} = \left(\frac{E_2}{E_1} \right)^\alpha \quad 3.12$$

$$\frac{J_2}{1} = \left(\frac{E_2}{E_r}\right)^\alpha \quad \therefore \quad \alpha \sqrt{J_2} = \alpha \sqrt{\left(\frac{E_2}{E_r}\right)^\alpha} \quad 3.13$$

$$\frac{E_2}{E_r} = J_2^{1/\alpha} \quad 3.14$$

$$E_r = \frac{E_2}{J_2^{1/\alpha}} \quad 3.15$$

desta forma a tensão de ruptura leva em conta o efeito da geometria do dispositivo, sabendo que os parâmetros que afetam as propriedades elétricas de um varistor, são principalmente, o tamanho de grão e a espessura do mesmo, assim, o comportamento elétrico não-linear dos varistores está diretamente associado com as barreiras elétricas formadas nos contornos de grãos do material, desta maneira quando o material está sujeito a um campo elétrico interno, surge uma queda de tensão no sentido grão - contorno de grão. Esta barreira de tensão formada no contorno de grão do material é definida por V_b , sendo expressa por Volts/barreiras e de acordo com a Figura 3.3 a tensão de ruptura também pode ser definida pelo número médio (\bar{n}) de barreiras elétricas formadas em série entre os eletrodos do material [2,29].

$$V_r = \bar{n} \cdot V_b \quad 3.16$$

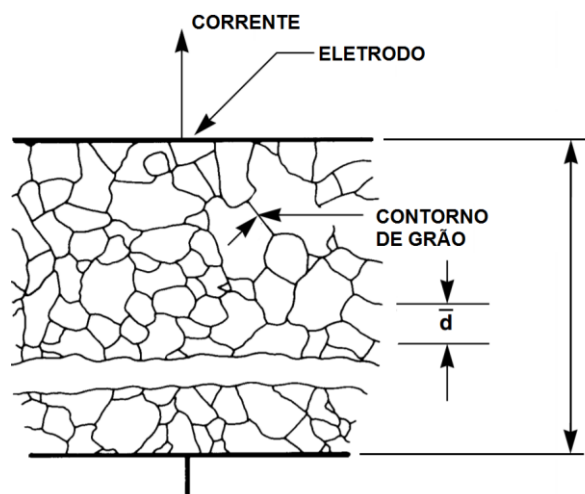


Figura 3.3 – Representação esquemática da estrutura microscópica do varistor de óxido metálico.

Como o número médio de barreiras elétricas formadas no material é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão (\bar{d}) temos:

$$V_r = \frac{l \cdot V_b}{\bar{d}} \quad 3.17$$

Onde l/\bar{d} é o número efetivo de barreiras ao longo da direção elétrica, para uma determinada espessura l de varistor. Esta equação (3.17) mostra que a tensão de ruptura é uma propriedade volumétrica do varistor, e para atingir determinado valor para V_r , pode-se variar a espessura do material ou variar o tamanho do grão. Para determinada composição o tamanho de grão é controlado pelos parâmetros de sinterização (temperatura, patamar, tempo e atmosfera) ou adição de dopantes inibidores de crescimento de grãos e o tamanho do dispositivo é característica de projeto, comandado por outros fatores (custo e aplicação) [35].

3.1.1.3 Corrente de Fuga

A importância do entendimento sobre a corrente de fuga de um varistor está diretamente ligado aos aspectos de projeto e utilização destes dispositivos, determinando a perda de potência de um varistor sobre aplicação de uma tensão constante. Isto é, seguindo a lei de Joule, o varistor quando submetido permanentemente a uma tensão normal de operação (tensão nominal) do circuito no qual está inserido, U_n sendo esta tensão e I_f a corrente de fuga nesta tensão, então a potência dissipada pelo varistor, P_d , será dada por:

$$P_d = R_v I_f^2 \quad 3.18$$

onde R_v é a resistência elétrica do varistor na tensão U_n . Além disto a corrente de fuga determina a magnitude da tensão de operação U_n que o dispositivo pode aceitar sem gerar uma excessiva quantidade de calor devido ao fluxo da I_f . Com um calor excessivo, para um determinado varistor, o valor de U_n deve ser reduzido para reduzir o valor de I_f . A necessidade de regular os valores de U_n e I_f resulta, por outro lado, de um propósito, manter a tensão de operação tão próxima quanto possível do início da não-linearidade, para maximizar o nível de proteção e também, para impedir o

aquecimento excessivo do dispositivo. Para muitas aplicações de potência, a tensão de operação é mantida entre 70% e 80% da tensão de ruptura [35].

Para aplicações em corrente alternada, a corrente de fuga (I_f), na região de pré-ruptura, é composta por uma corrente resistiva (I_r) e uma corrente capacitiva (I_c) correspondendo aos aspectos resistivos e capacitivos da região de contorno de grão. Embora as magnitudes destas correntes possam variar de um varistor para outro, a corrente de fuga é composta primeiramente de corrente capacitiva cuja magnitude é muitas vezes maior do que a da corrente resistiva. Entretanto na região não-linear a corrente é predominantemente resistiva sendo responsável pelo aquecimento. Segundo Gupta, T. K. (1990), os parâmetros que influenciam o valor da I_r são [35]:

- a) composição química do varistor;
- b) tensão aplicada;
- c) temperatura ambiente;
- d) tempo de duração da tensão aplicada.

Dados de literaturas, sugerem que, em geral, na composição química de varistores, a dopagem com agentes receptores (aceitadores) reduz a corrente de fuga e com uso de componentes doadores aumenta esta corrente [7,35,36]. A parcela resistiva da corrente de fuga, também aumenta mais rápido do que a parcela capacitiva com o aumento da tensão aplicada, para muitos varistores, I_r aproximadamente dobra quando a tensão aplicada aumenta da ordem de 70% para 80% de E_r , que é a tensão de interesse para muitas aplicações. Os efeitos da temperatura sobre I_r , I_c e I_f são similares aquela da tensão com I_r aumentando mais rápido do que I_c ou I_f [35].

O efeito do tempo sobre estas correntes (em uma dada tensão aplicada) é análogo ao efeito da temperatura, conforme o varistor é sujeito a uma tensão externa aplicada em uma dada temperatura, I_r , I_c e I_f todas crescem com tempo. O maior aumento, entretanto, ocorre em I_r com aumento desprezível de I_c em relação ao tempo. Este fenômeno é acelerado em tensões de operação mais elevadas, levando ao aumento da temperatura de tal forma que depois de prolongado período de operação, estas condições podem gerar um eventual descontrole térmico. Esta dependência de I_r com o tempo, determina que a corrente de fuga tem sua parcela significativa como parâmetro na determinação da vida útil do varistor [35].

3.1.1.4 Mecanismos de Condução

Os semicondutores são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia a $T = 0K$, separadas por um *gap* de energia relativamente pequeno, em outras palavras, não há portadores de carga elétrica. Devido à temperatura ambiente $T > 0K$, a concentração de elétrons na banda de condução passa a ser apreciável, embora muito menor que o número de elétrons livres nos materiais condutores, resultando em uma condutividade intermediária. Os semicondutores intrínsecos são pouco utilizados em dispositivos, por que sua condutividade (concentração de elétrons na banda de condução) é pequena e dependente fortemente da temperatura. Então, utiliza-se semicondutores com uma certa quantidade de impurezas, de tipo e concentração controlados, chamados de semicondutores extrínsecos, ou, dopados com impurezas. Através da dopagem é possível fazer com que a concentração de portadores (elétrons e buracos) seja desbalanceado. Os semicondutores com predominância de elétrons são chamados do tipo-n (de negativo), enquanto que os de maior concentração de buracos são do tipo-p (de positivo). Estes semicondutores dopados, têm condutividade que varia pouco com a temperatura e cujo o valor é controlado pela concentração de impurezas.

Os mecanismos de condução elétrica existentes em varistores, revelam-se um problema físico de extrema complexidade, que em muitos aspectos, permanece sem esclarecimento. Inicialmente acreditava-se que a condução era governada por uma camada intergranular altamente resistiva, formada nos contornos dos grãos, isolando os grãos um dos outros [1].

Atualmente há um consenso na literatura de que o comportamento elétrico de um varistor tem origem em fenômenos que ocorrem nos contornos de grão destes semicondutores cerâmicos policristalinos. Sendo esta região extremamente rica em defeitos químicos e estruturais, estes defeitos alteram significativamente os estados eletrônicos, níveis e faixas de energia nesta região dos materiais semicondutores. Em consequência, o contorno de grão possuirá um nível de Fermi diferente do exibido pelos grãos, e, portanto, uma densidade de estado eletrônicos também diferente daquela existente nos grãos. Estabelecem-se assim gradientes de energia e de potencial eletrostático (resultante da micro polarização de cargas) entre elementos infinitesimais da região de contorno de grãos, que dá origem à barreira de potencial elétrico e influenciam a mobilidade dos portadores de carga nestes materiais [33,37].

A condutividade está estritamente relacionada com a existência de defeitos pontuais na estrutura cristalina do material, sendo imperfeições de tamanho atômico. Os defeitos pontuais nos óxidos incluem vacâncias de oxigênio, vacâncias catiônicas e/ou aniônicas, cátions ou ânions intersticiais e/ou substitucionais [35,38].

Os defeitos pontuais intrínsecos são termodinamicamente reversíveis, isto é, a sua concentração depende da temperatura. Quando os defeitos são formados durante as reações com a fase gasosa, então a sua concentração depende tanto da temperatura como da pressão parcial dos componentes da fase gasosa (resultado da reação entre a rede de óxidos e o oxigênio na fase gasosa circundante). Os defeitos pontuais incluem também defeitos extrínsecos, tais como íons estranhos (contaminantes e impurezas), estes defeitos são independentes da atividade de oxigênio e também representam um tipo reversível de defeitos.

Os defeitos pontuais nas cerâmicas podem ser formados por excitação térmica em altas temperaturas, por adição de impurezas através do processo de dopagem, ou por processos de oxidação e redução que causam a variação na estequiometria dos íons (cátion e ânion). Dois tipos de defeitos são mais comuns nas cerâmicas iônicas cristalinas, são os defeitos Frenkel e Schottky.

Uma vez que os átomos existem como íons carregados, quando são consideradas as estruturas de defeitos, as condições de eletroneutralidade devem ser mantidas. A eletroneutralidade é o estado eletricamente neutro, ou seja, quando há o mesmo número de cargas elétricas positivas e negativas. O defeito Frenkel, ilustrado na Figura 3.4, envolve um par composto por uma vacância de cátion e um cátion intersticial, podendo ser considerado pelo movimento do cátion, que deixa a sua posição normal e se move para um sítio intersticial. Assim, não existe alteração de carga efetiva na rede, pois o cátion mantém a mesma carga positiva como um átomo intersticial.

O defeito Schottky consiste em um par que é composto por uma vacância de cátion e uma vacância de ânion, podendo ser criado pela remoção de um cátion e de um ânion do interior do cristal. Uma vez que tanto os cátions como os ânions possuem a mesma carga, a neutralidade da carga é mantida, conforme ilustrado na Figura 3.4.

A razão entre o número de cátions e o número de ânions não é alterada pela formação de um defeito Frenkel ou um defeito Schottky. Se nenhum outro tipo de defeito estiver presente, diz-se que o material é estequiométrico, ou seja, possui cargas eletricamente compensadas.

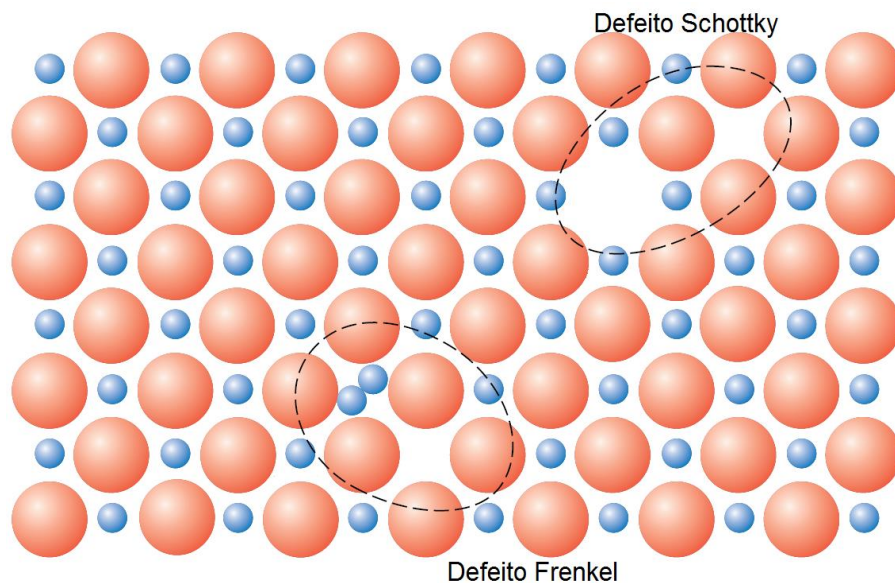


Figura 3.4 – Defeito Frenkel, um íon sai da sua posição original e vai para um interstício deixando um vazio ou vacância no sítio regular da rede enquanto no defeito Schottky, um ânion e um cátion saem da sua posição original formando vacâncias [39].

Desde o início do desenvolvimento dos primeiros varistores diversos autores têm apresentado modelos que buscam esclarecer os mecanismos de condução elétrica que dá origem ao comportamento macroscópico destes dispositivos. Nos primeiros estudos realizados, constatou-se que a não-linearidade dos varistores pode ser modificada aumentando a condutividade elétrica dos grãos por dopagem de impurezas apropriadas. O aumento desta condutividade elétrica é atribuído à formação de uma solução sólida substitutiva no grão do varistor por íons doadores. O excesso de elétrons de valência da impureza é então doado para a banda de condução, aumentando assim a concentração de portadores do tipo elétron livre (elétrons na banda de condução), consequentemente, a condutividade elétrica dos grãos do óxido de base [36].

Mais tarde Gupta, T. K. e Carlson, W. G. (1985), propõem que a barreira de potencial formada na região de contorno de grão de varistores a base de ZnO é análogo ao modelo de bandas Schottky. O conceito básico do modelo proposto é que a camada de depleção que compreende a barreira consiste de dois componentes, um estável constituído de íons carregados positivamente fixados espacialmente e um componente metaestável constituído de átomos de zinco intersticiais móveis carregados positivamente de ambos os lados da fronteira de grãos. Os primeiros íons são os íons substitucionais, denominados íons doadores, D_{Zn}^{\bullet} e as vacâncias de

oxigênio, V_O^\bullet e $V_O^{\bullet\bullet}$, os seguintes são os zínco intersticiais, Zn_i^\bullet e $Zn_i^{\bullet\bullet}$. Para neutralidade elétrica, estas cargas positivas, estão balanceadas por cargas negativas existentes na fronteira dos grãos, compreendendo principalmente de vacâncias de zinco, V_{Zn}' e V_{Zn}'' [40].

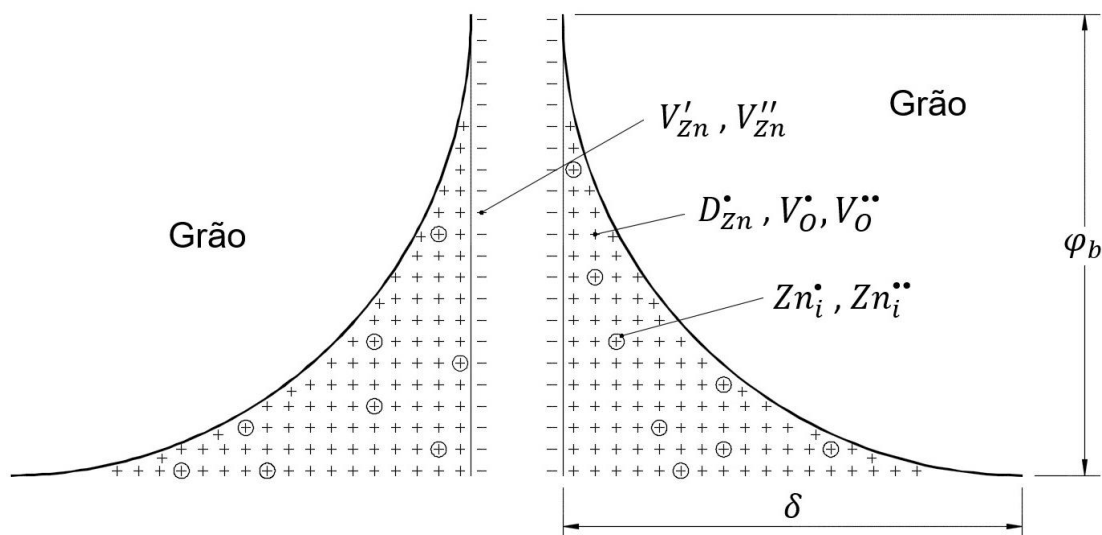


Figura 3.5 – Modelo de barreira de potencial proposto por Gupta, T. K. e Carlson, W. G. (adaptado [40]).

Ao realizar estudo do efeito da atmosfera nas propriedades elétricas em varistores, pesquisadores tem observado a influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante sobre a altura e largura da barreira de potencial nestas cerâmicas, associando esta influência com espécies de oxigênio (O_2 , O_2' , O' e O'') [41,42].

Diversos autores têm relatado a importância que o oxigênio desempenha no contorno de grão, indicando que a quantidade de oxigênio presente na interface entre os grãos determina a formação de barreiras de potencial e que estas barreiras são consideradas de natureza Schottky (barreiras de potencial eletrostática) [34,43,42,44,45].

Baseado nestas evidências, haveria um mecanismo químico de formação da barreira para explicar a origem física das armadilhas de estado na interface do grão. Adicionando dopantes ao material com óxidos semicondutor tipo-p, aumenta a quantidade de espécies de oxigênio na região do contorno do grão em relação ao grão, isto quando consistir de uma matriz com características tipo-n. Este mecanismo é ativado pela otimização da propriedade não ôhmica, por excesso de espécies de oxigênios e átomos de metais aceitadores (precipitados ou segregados) no contorno

de grão. A presença de excesso de oxigênio no contorno do grão é causada por semicondutores com características tipo-p. Esses átomos aceitadores segregam o metal ou precipitam fases na interface do contorno de grão [42,44].

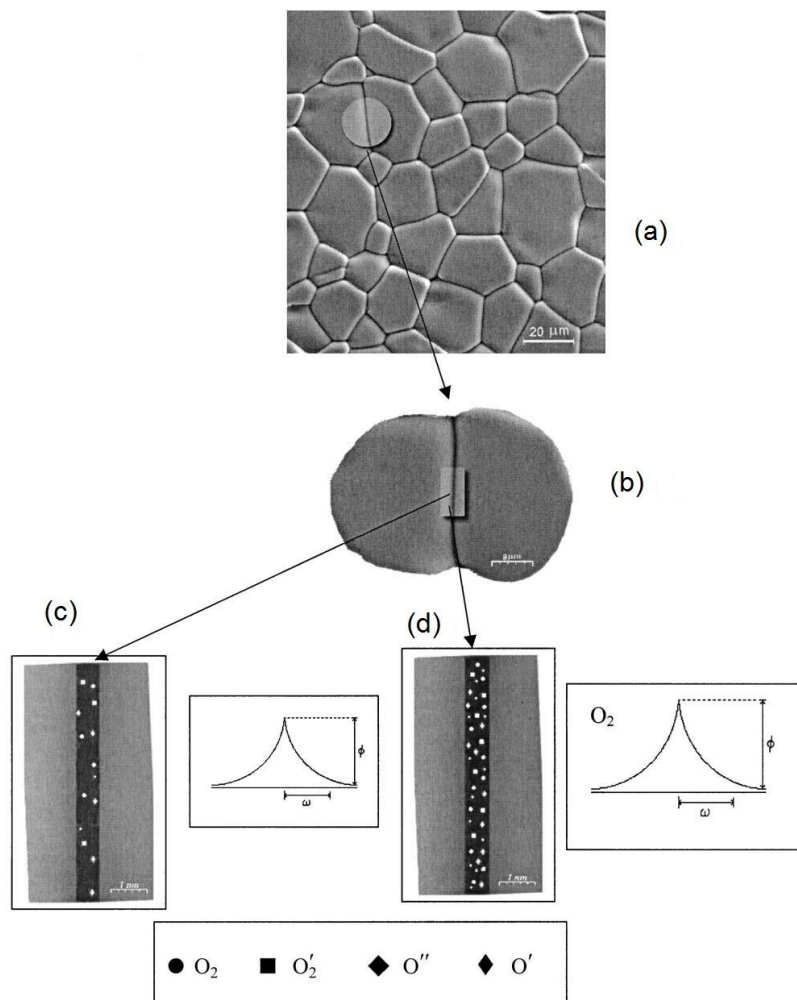


Figura 3.6 – Diagrama esquemático da barreira de potencial do sistema varistor de SnO_2 : (a) microestrutura do sistema varistor de SnO_2 ; (b) ampliação da região em que se localiza a barreira de potencial; (c) ampliação da região de contorno de grão, demonstrando espécies de oxigênio absorvidos e a 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 [41].

A presença da barreira de potencial tipo Schottky é determinada por uma dependência da tensão com a capacitância que pode ser obtida usando a aproximação proposta por Mukae, K. e colaboradores (1979) [46]:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \left(\frac{2}{q_e \varepsilon_r N_D}\right) (\varphi_b + U) \quad 3.19$$

$$\frac{1}{C_0} = 2 \sqrt{\frac{2\varphi_b}{q_e \varepsilon_r N_D}} \quad 3.20$$

onde C é capacitância por unidade de área de um contorno de grão sob uma tensão U , C_0 é a capacitância em $U = 0$, ε_r é a constante dielétrica do material, q_e a carga elétrica do elétron, N_D é a concentração de espécies doadoras, φ_b altura da barreira de potencial e $U = U_1 + U_2 \approx U_2$. A densidade dos estados N_S na interface entre o grão e a camada intergranular pode ser estimada por:

$$N_S = \sqrt{\frac{2N_D \varepsilon_r \varphi_b}{q_e}} \quad 3.21$$

O Modelo de dupla barreira do tipo Schottky é adequado para explicar o comportamento do varistor na região de pré-ruptura e sua dependência com a temperatura, mas não resolve os aspectos relacionados a elevada não-linearidade dos varistores. O trabalho apresentado por Pike, G. E. (1979) mostrou-se o mais promissor, evidenciando que a região de contorno de grão, quando submetida a campos elétricos elevados, alguns elétrons que atravessam a barreira de potencial adquirem energia cinética suficientemente alta para provocar a criação de portadores minoritários pela ionização por impacto sobre íons receptores de estados de valência múltiplas no interior da camada de depleção. Os portadores minoritários assim gerados sofrem retrodifusão na região de contorno de grão, sob a influência do campo elétrico, e compensam em parte as cargas negativas (elétrons) aprisionadas. Desta forma então a altura da barreira de potencial sofre redução por meio do próprio fluxo de elétrons através dela. Este processo retroalimentado de ionização por impacto resulta num alto grau de não-linearidade no transporte de carga elétrica através dos contornos de grãos, provocando elevação do coeficiente de não-linearidade. Este fenômeno está intimamente ligado a um nível crítico de dopagem, ou seja, em níveis inferiores de dopagem, a intensidade de campo elétrico nos contornos de grãos não

é suficiente para provocar a ionização por impacto resultando em uma característica linear [47,48,49].

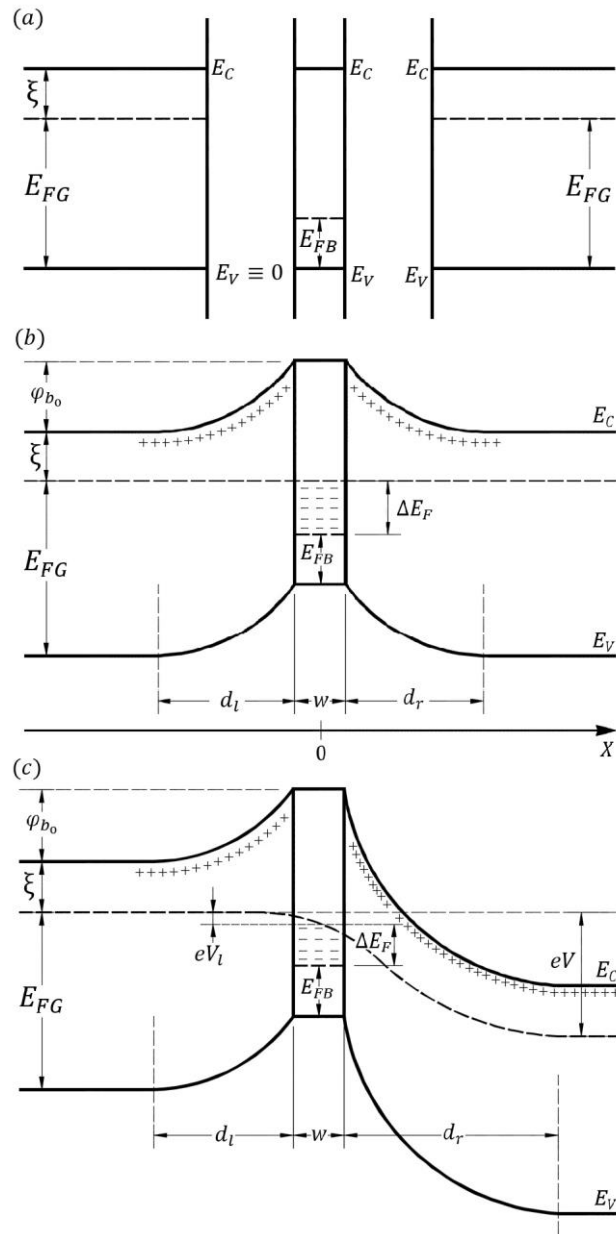


Figura 3.7 – Diagrama de banda de energia apresentado por Pike, G. E. e Seager, C. H. (1979). E_V – nível de energia da zona de valência, E_C – nível mínimo da energia da zona de condução, E_{FG} – nível de Fermi dentro do grão, E_{FB} – nível de Fermi dentro do material de contorno de grão, ξ – diferença entre a energia de Fermi e a banda de condução longe de $x = 0$, ϕ_{b_0} – é a altura da banda em $x = 0$, ΔE_F – deslocamento do nível de Fermi no limite induzido pelo excesso de carga, d_l e d_r – largura das camadas de depleção, w – largura da região limite (adaptado [49]).

A condução elétrica, porém, é governada por diferentes mecanismos, dependendo da intensidade do campo elétrico aplicado se ela está acima ou abaixo da intensidade do campo elétrico de ruptura do material.

Nas regiões (Figura 3.2) onde o campo elétrico aplicado é menor que o campo elétrico de ruptura, a condução é muito sensível a temperatura, sendo termicamente ativa. Este processo de condução pode ser emissão termiônica do tipo Schottky ou do tipo Poole-Frenkel. A emissão do tipo Schottky supõe a formação de uma barreira de potencial na interface grão contorno de grão, elétrons são emitidos por ação da temperatura e do campo elétrico aplicado que distorce o diagrama de bandas de energia próximo à interface. Esta distorção modifica a barreira de potencial, favorecendo a emissão termoelétrica acima desta [29,45]. Este modelo é representado pela equação 3.22.

$$J_S = A_R T^2 e^{-\left(\frac{\varphi_b - \beta \sqrt{E}}{k_B T}\right)} \quad 3.22$$

Onde J_S é a densidade de corrente para o modelo de Schottky, A_R é a constante de Richardson, T é a temperatura, E é o campo elétrico e β é uma grandeza característica do material relacionada com a largura da barreira de potencial dada por:

$$\beta = \sqrt{\frac{q_e^3}{4\pi n_g \delta \epsilon_0 \epsilon_r}} \quad 3.23$$

Onde, n_g é o número de grãos por unidade de comprimento, δ é a largura da camada de depleção e ϵ_0 a permissividade dielétrica no vácuo ($8,854 \times 10^{-14} \text{F.cm}^{-1}$).

A emissão de Poole-Frenkel assume a formação de receptores eletrônicos controlado pelo fenômeno da difusão das cargas devido a um potencial coulombiano gerado no contorno do grão. Este modelo considera que os elétrons são emitidos das posições onde estão aprisionados para a faixa de condução devido a ação da temperatura. Tal efeito é intensificado pela ação do campo elétrico externo que distorce o poço de potencial. A influência da temperatura e do campo elétrico sobre a densidade de corrente é dada por:

$$J_F = c_F E e^{-\left(\frac{\varphi_b - 2\beta\sqrt{E}}{k_B T}\right)} \quad 3.24$$

Onde J_F é a densidade de corrente para o modelo Poole-Frenkel, c_F é uma grandeza característica do material.

As equações 3.22 e 3.24 são semelhantes, contudo, a emissão do tipo Schottky é mais influenciada pela temperatura enquanto a do tipo Poole-Frenkel é influenciada pelo campo elétrico externo [29,45].

Na região onde o campo elétrico aplicado é maior que o campo elétrico de ruptura, a condução elétrica torna-se altamente não-linear. A emissão termiônica não consegue explicar os altos valores do coeficiente de não-linearidade observados, verificando que nesta região o processo condutivo é substancialmente independente da temperatura. Pela influência de alto campo elétrico a condução elétrica pode ser explicada pelo efeito de tunelamento. Este mecanismo é baseado no tunelamento (Fowler-Nordheim) de elétrons sobre as barreiras de potencial formadas nos contornos de grãos, ocasionando um considerável aumento da densidade de corrente, segundo a equação abaixo [31,35,50,51,52]:

$$J = J_0 e^{-\left(\frac{\xi}{E}\right)} \quad 3.25$$

onde J_0 é uma constante, E é o campo elétrico aplicado, e ξ é dado por:

$$\xi = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar q_e} \sqrt{(q_e \varphi_{b_0})^3} \quad 3.26$$

onde m_e é a massa em repouso do elétron, \hbar é a constante de Planck normalizada e φ_{b_0} a altura da barreira de potencial quando o campo elétrico é nulo. Baseado neste modelo, o coeficiente de não-linearidade pode ser estimado por:

$$\alpha \approx \frac{4U}{3\hbar N_d} \frac{\sqrt{\varepsilon_r m_e}}{\sqrt{\left(1 + \frac{U}{\varphi_b}\right)^3}} \quad 3.27$$

Nos modelos propostos tem-se que a barreira de potencial é caracterizada por uma região extremamente rica em defeitos. A presença destes defeitos altera significativamente a energia da “banda proibida”. Em consequência, o contorno de grão possuirá um nível de Fermi diferente do exibido pelos grãos e, portanto, uma densidade de estados eletrônicos, diferentes dos grãos. Os defeitos eletrônicos e as vacâncias de oxigênio presentes no contorno de grão estão relacionados entre si, e têm sido exaustivamente estudados.

3.2 ÓXIDO DE TITÂNIO

O titânio pertence ao grupo IVB de elementos sendo um metal de transição, e é capaz de formar uma ampla gama de óxidos, pois o titânio existe em diferentes estados de oxidação e o oxigênio é altamente solúvel no titânio. O TiO_2 é o óxido mais estável dentro de uma ampla faixa de temperaturas e pressões parciais de oxigênio, podendo formar outras fases e óxidos com composição química expressa pela fórmula geral $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ conforme apresentado no diagrama de fases da Figura 3.8.

O diagrama de fases pode ser dividido em três regiões conforme a relação estequiométrica O/Ti: Ti-Ti₂O, Ti₂O-Ti₂O₃ e Ti₂O₃-TiO₂. Cada uma destas regiões apresenta propriedades físicas bem características.

A região Ti-Ti₂O contém a fase metálica α -Ti e β -Ti e a fase Ti₂O de transição. Esta última somente encontrada sob condições extremas de controle de pressão de oxigênio. A região da fase α -Ti pode ser descrita na forma de solução sólida por TiO_x , para $x < 1$. A temperatura de transição entre a fase α e β -Ti apresentam estruturas hexagonal e cúbica respectivamente. A fase Ti₂O apresenta uma célula unitária romboédrica e, quando obtida, somente é homogênea e estável a temperaturas abaixo de 830°C [53,54].

Na região Ti₂O-Ti₂O₃ as fases majoritárias são TiO de alta e baixa temperaturas e fase δ . A estrutura da fase TiO de alta temperatura é cúbica de face centrada e a estrutura da fase TiO de baixa ainda não foi identificada. A fase TiO de alta é observada a partir de Ti₂O até Ti₂O₃ na faixa de temperatura entre 800 e 1700°C. Em estequiometrias acima de TiO com temperaturas abaixo de 900°C, as fases TiO de baixa e TiO de alta coexistem. A fase δ , apesar de constar no diagrama, somente pode ser obtida em amostras aquecidas entre 600° e 800°C por longo período de tempo. Apresentando estrutura hexagonal, δ , nunca foi obtida em estado puro. Na

estequiometria entre Ti_2O - Ti_2O_3 a fase α -Ti, metálica, também é observada, porém coexistindo com δ , entretanto na faixa de Ti_3O_2 - Ti_{10}O_9 , a fase δ coexiste com o TiO de baixa. A última fase desta região é a fase Ti_2O_3 com ponto de fusão em 1480°C e uma estrutura tetragonal [53,54].

A região Ti_2O_3 - TiO_2 contém inúmeras fases homólogas denominadas Magneli [55] que são representadas pela fórmula $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ onde, $3 \leq n \leq 10$. Junto com estas fases estão as fases TiO_{2-x} onde são encontradas as estruturas chamadas de rutilo, anatásio e broquita [53].

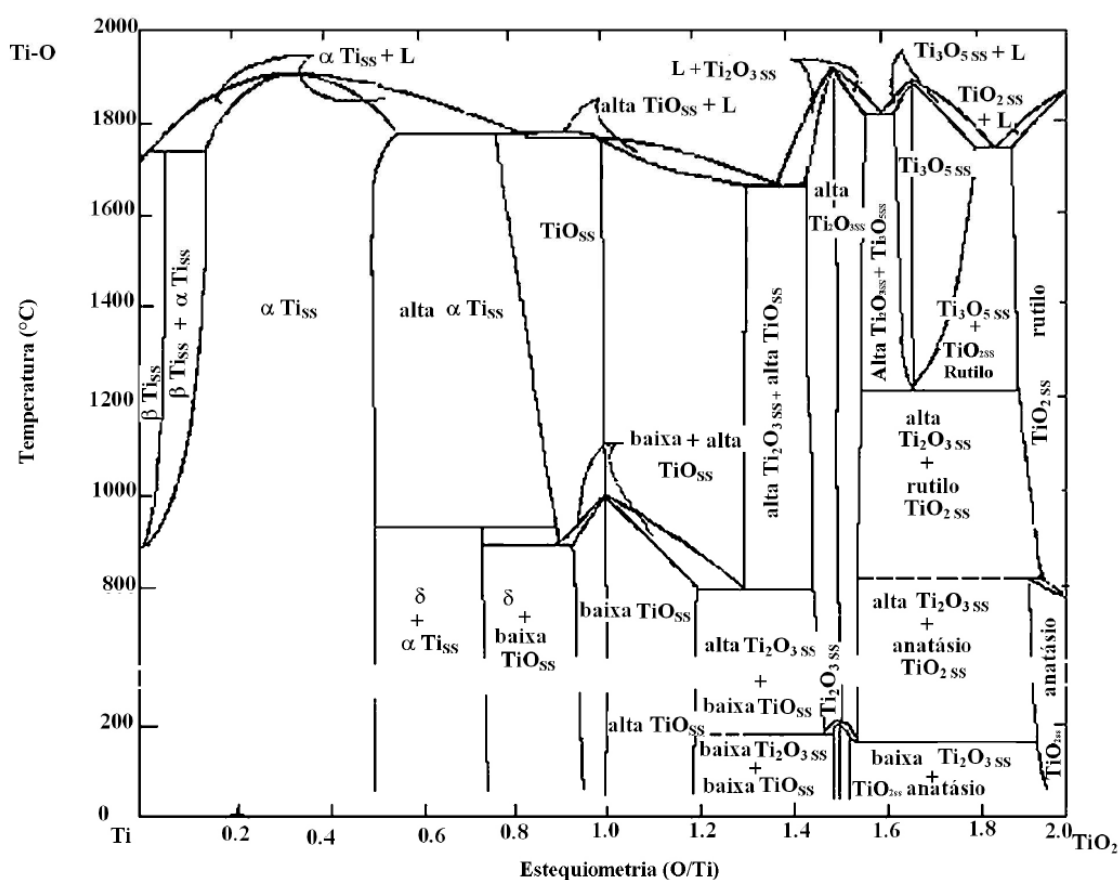


Figura 3.8 – Diagrama de fases para o sistema Ti - TiO_2 [56].

No TiO_2 , cada íon de titânio (Ti^{+4}) está rodeado por 6 íons de oxigênio (O^{2-}) e cada íon deste por 3 íons de titânio, portanto, cada íon de titânio é envolvido por um octaedro de oxigênio [57]. Para um número de coordenação igual a 6 o raio iônico do Ti^{+4} é $0,061\text{nm}$ e do O^{2-} é $0,140\text{nm}$ [58]. As estruturas de TiO_2 podem ser consideradas em termos de octaedros de TiO_6 e diferentes arranjos destes octaedros resultam na

formação das estruturas rutilo e anatásio com estrutura tetragonal e broquita com estrutura ortorrômbica, como mostra a Figura 3.9 [57].

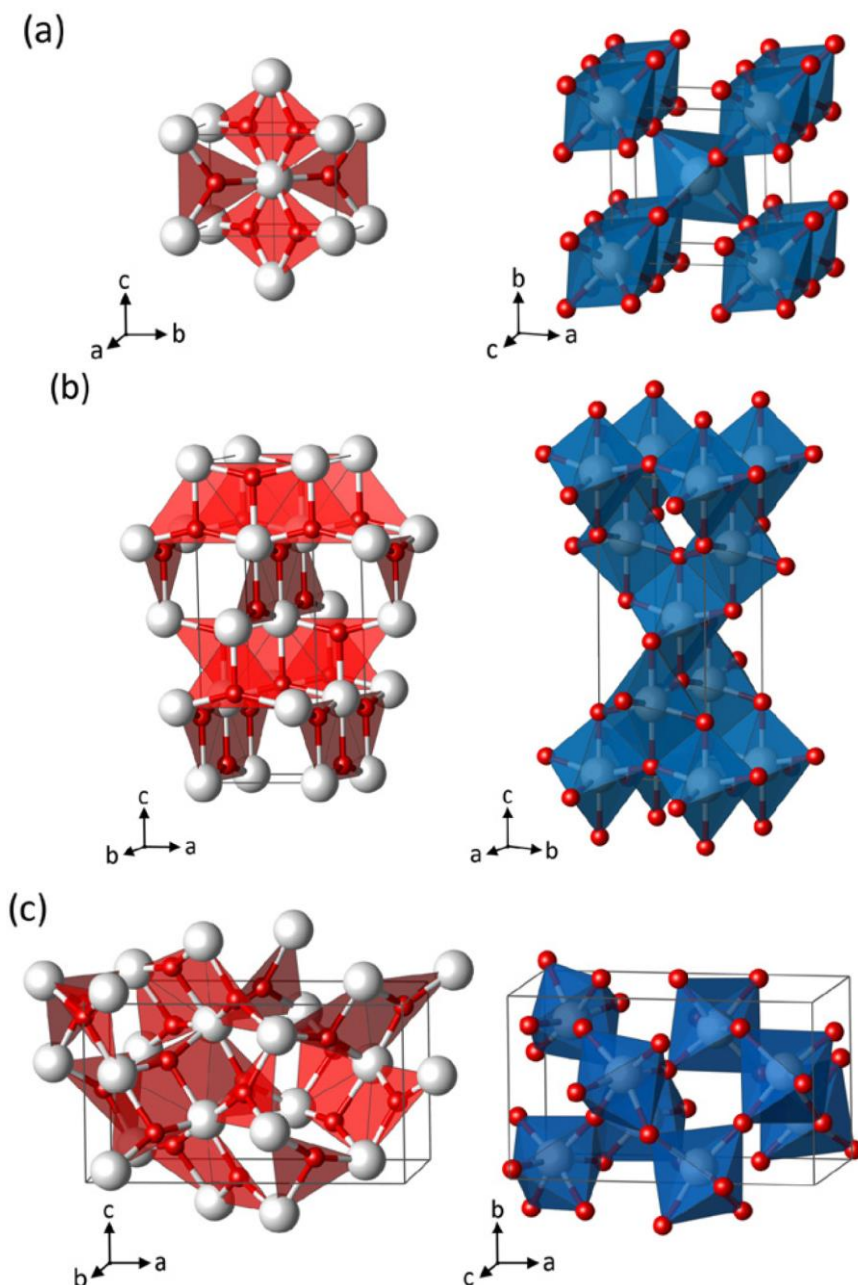


Figura 3.9 – Representação das estruturas (a) rutilo (b) anatásio e (c) broquita (Ti – branco e O – vermelho) [59].

Enquanto rutilo é a fase que possui maior estabilidade termodinâmica em altas temperaturas, anatásio e broquita são obtidas em baixas temperaturas, isto é suportado pelos dados de Wu, Q. e Chen, B. (2007), reportados na Figura 3.10, apresentando que a anatásio é a fase estável em temperaturas abaixo de 800°C e

possui relação com o tamanho do cristalino, onde anatásio possui tamanhos inferiores a 11nm; broquita entre 11 e 35nm e rutilo superiores a 35nm, sendo a transformação das fases de anatásio para rutilo irreversível, ou seja, uma vez obtida a fase rutilo não é possível voltar a fase anatásio [54,60,61,62].

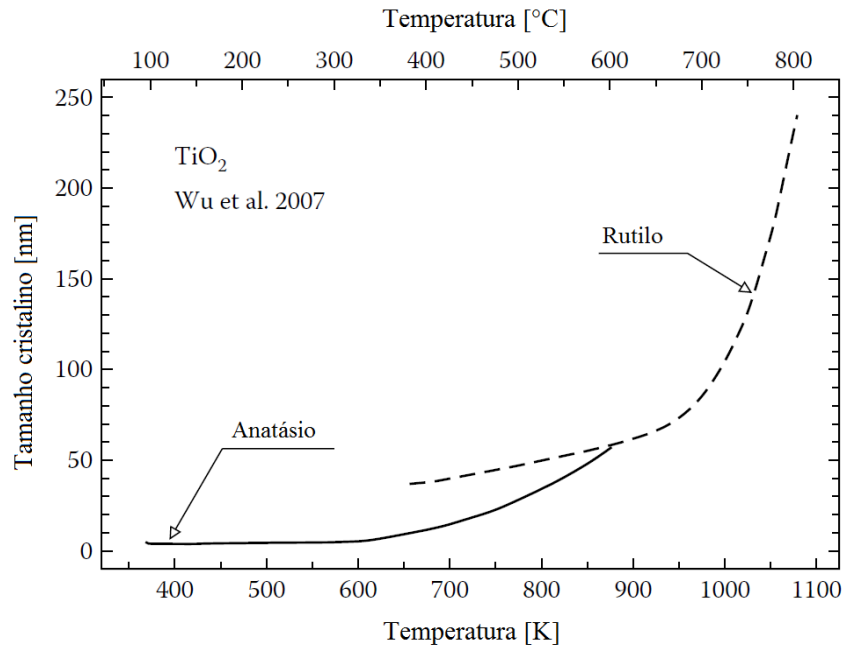


Figura 3.10 – Temperatura em função do tamanho do cristalino do TiO_2 , apresentando a transição entre anatásio e rutilo [61].

De acordo com Zhang, H. e Banfield, J. F. (2000), broquita pode se transformar diretamente em rutilo, o anatásio pode se transformar em broquita e em seguida em rutilo, estes resultados são coesos com os obtidos por Kandiel T. A. e colaboradores (2013), onde nanopartículas de anatásio e broquita transformam-se diretamente em rutilo por calcinação sob ar [63]. A broquita é a menos estudada dentre as três fases, por ser a mais difícil de ser sintetizada, apresentando pouca aplicabilidade, alto custo de produção e baixo valor comercial [64].

Disponível como pó branco, o dióxido de titânio policristalino, exibe inúmeras características e propriedades tornando-o um material muito atrativo com múltiplas aplicações. Pode ser utilizado como corantes industriais, aditivos na indústria de alimentos, em produtos cosméticos e farmacêuticos, creme protetor solar para absorção dos raios UV, incluindo outras aplicações funcionais como revestimentos auto-limpantes para materiais de construção e vidro, revestimentos anti-embaciamento para espelhos e revestimentos antissépticos de áreas sanitárias. Além

disso, o TiO_2 é identificado como candidato promissor para utilização em situações mais emergentes, como fotoeletrodo de células solares, produção de hidrogênio combustível e fotocatalisador para a purificação de água, com destaque para utilização em sensores, capacitores e semicondutores [65,66,67,68].

Um maior empacotamento pode ser observado na estrutura rutilo, a célula unitária do anatásio contém quatro moléculas de TiO_2 , enquanto no rutilo existem duas moléculas por célula unitária. Embora os octaedros do anatásio apresentem distâncias interatômicas (Ti-O) menores que as do rutilo, a disposição geométrica dos mesmos resulta em uma célula unitária mais alongada possuindo maior volume que a célula do rutilo resultando em uma célula menos compacta. Estas diferenças de estruturas e arranjos cristalinos resultam em um conjunto de propriedades distintas para cada fase (Tabela 3.1) [69].

Tabela 3.1 – Propriedades físicas das fases de TiO_2 (adaptado [54,65,69,70,71]).

Propriedades	Rutilo	Anatásio	Broquita	
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica	
Densidade específica [g/cm^3]	4,27	3,79	4,18	
Dureza [Mohs]	6,5	5	5,75	
Volume molecular calculado a partir da célula unitária [Å^3]	62,43	136,27	257,63	
Energia do <i>band gap</i> [eV]	3,02	3,20	2,96	
Ti-O comprimento de ligação [nm]	0,1949(4) 0,1988(2)	0,1937(4) 0,1965(2)	0,1870-2,040	
Ti-O-Ti ângulo de ligação	80,8° 99,2°	77,7° 90,0°	77,0° 105,0°	
Parâmetros da célula unitária [nm]	<i>a</i>	0,4594	0,3784	0,9184
	<i>b</i>	0,4594	0,3784	0,5447
	<i>c</i>	0,2959	0,9515	0,5145

A representação da célula unitária de rutilo com distâncias entre íons e ângulos específicos relatados por Von Hippel, A. e colaboradores (1962) e Howard, C. J. (1991) é mostrada na Figura 3.11.

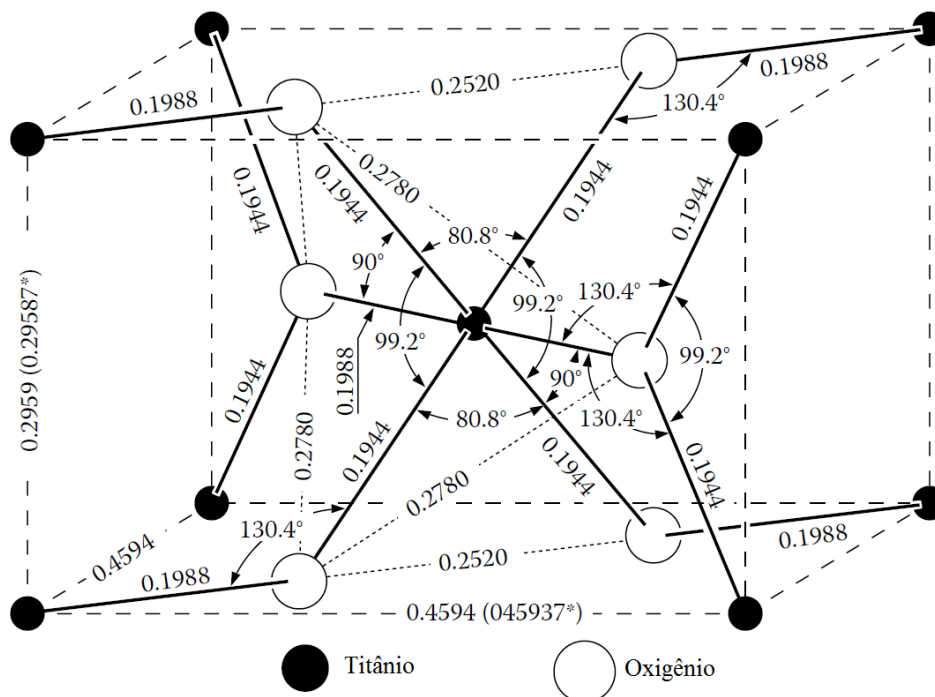


Figura 3.11 – Célula unitária do rutilo, apresentando parâmetros de rede, distância entre os íons e ângulos (medidas em nm) [72,73].

3.2.1 Propriedades Elétricas Relacionadas a Defeitos em TiO_2

As propriedades relacionadas ao desempenho do TiO_2 , estão intimamente associadas ao seu desvio da estequiometria e ao distúrbio relacionado aos defeitos.

O TiO_2 pode ser oxidado ou reduzido numa única fase, conduzindo à formação ou remoção de defeitos pontuais que são termodinamicamente reversíveis, como: as vacâncias de oxigênio, formadas quando o TiO_2 é reduzido e íons de oxigênio são removidos de seus locais da rede; vacâncias de titânio, formadas quando o TiO_2 é oxidado, resultando na remoção de íons de titânio dos seus locais da rede, os quais são então transportados para a superfície onde formam novos elementos da rede (também são formados quando íons de titânio ocupando posições intersticiais gerando outro defeito); titânio intersticial, formados durante a redução de TiO_2 , quando íons de titânio são transferidos de seus locais da rede para locais intersticiais; elétrons, estão representados nos íons Ti^{3+} , nos seus sítios da rede, são formados por ionização intrínseca sobre o intervalo de banda ou ionização de defeitos do tipo doador, tais como vacâncias de oxigênio; buracos, estão representados nos íons O^- nos seus locais da rede, também são formados por ionização intrínseca sobre o intervalo de banda ou ionização de defeitos do tipo aceitador, tais como vacâncias de titânio.

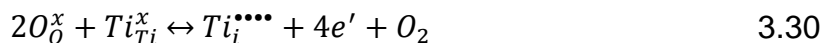
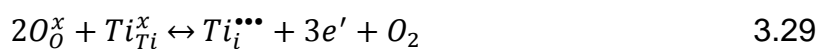
A ionização de defeitos, iônicos e atômicos, leva a uma alteração de sua valência, levando à formação de defeitos eletrônicos (elétrons e buracos), que são os principais responsáveis pelo transporte de carga nas temperaturas mais baixas e moderadas (transporte de carga a temperaturas elevadas também inclui íons) [74].

Em equilíbrio, a concentração de defeitos termodinamicamente reversíveis em óxidos metálicos é independente do procedimento experimental aplicado e é determinada apenas pela temperatura e pela atividade de oxigênio. Quando a concentração de defeitos é baixa, os defeitos no cristal podem ser considerados como uma solução sólida ideal. Como resultado, a lei de ação das massas pode ser aplicada para descrever os equilíbrios de defeitos relacionados usando concentrações [74].

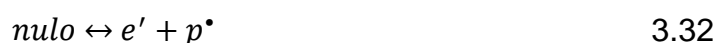
Os defeitos predominantes no TiO_2 são vacâncias de oxigênio e elétrons, como consequência, é considerado como um composto deficiente de oxigênio, representado pela fórmula TiO_{2-x} , onde o x é o déficit de oxigênio na sub-rede, determinado pela concentração de vacâncias de oxigênio. A fórmula TiO_{2-x} é consistente com a presença de titânio intersticiais, sendo estes os defeitos minoritários. Tal modelo de não-estequiometria implica que a neutralidade da carga da rede em condições oxidadas, quando a compensação iônica prevalece, pode ser adquirida por impurezas do tipo aceitador que são necessárias para compensar os defeitos intrínsecos do tipo doador (vacâncias de oxigênio e titânio intersticial). No entanto, este tipo de modelo de concentração de defeito que se baseia em defeitos intrínsecos do tipo doador não pode ser utilizado para descrever as propriedades de TiO_2 de alta pureza [75].

Os estudos mais recentes de amostras de alta pureza demonstram que o TiO_2 também possui defeitos pontuais na sub-rede de titânio, que são vacâncias de titânio. Esses defeitos, ao contrário de impurezas do tipo aceitador, são os principais responsáveis pela compensação das vacâncias de oxigênio e titânio intersticial, isto resulta em TiO_2 do tipo-p não dopado quando formado em um ambiente fortemente oxidante [74,75].

A formação de defeitos intrínsecos do TiO_2 depende da atividade do oxigênio. Portanto, os modelos de concentração de defeito podem ser considerados dentro de certos regimes de atividade de oxigênio que são descritos abaixo. Esses distúrbios de defeito e as propriedades elétricas relacionadas, para o TiO_2 de alta pureza, como já comentado podem ser explicados em três tipos de defeitos: vacâncias de oxigênio, titânio em posição intersticial e vacâncias de titânio. A formação desses defeitos pode ser expressa de acordo com os seguintes equilíbrios [75]:



Os equilíbrios acima são termodinamicamente reversíveis. Além disso, os defeitos pontuais também podem ser formados sem reação com a fase gasosa. Nesse caso, sua concentração é independente da atividade do oxigênio:



onde e' e p^\bullet são elétrons e buracos eletrônicos, respectivamente.

Uma representação esquemática de defeitos intrínsecos do TiO_2 sem adição de dopantes, é apresentada na Figura 3.12. Os íons da rede nesta figura são representados pela notação de Kröger-Vink para o TiO_2 . Os elétrons são representados por íons de titânio trivalentes, em seus locais de rede, e os buracos eletrônicos, estão localizados em íons de oxigênio ionizados individualmente em seus locais da rede. A rede cristalina deve ser eletricamente neutra, conseqüentemente, as concentrações de todos os defeitos carregados devem satisfazer a seguinte condição:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] + 3[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}] + 4[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] + [D^\bullet] + p = n + 4[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}] + [A'] \quad 3.35$$

Onde os colchetes representam concentrações de defeitos iônicos (expressos em frações molares), n e p indicam as concentrações de elétrons e buracos, respectivamente, e $[D^\bullet]$ e $[A']$ indicam respectivamente as concentrações de dopantes dadores e aceitadores. A condição expressa pela equação 3.35 envolve ambos os

defeitos termodinamicamente reversíveis (vacâncias de oxigênio, titânio intersticial, vacâncias de titânio, e defeitos eletrônicos), e também defeitos que são termodinamicamente irreversíveis, tais como íons estranhos [76].

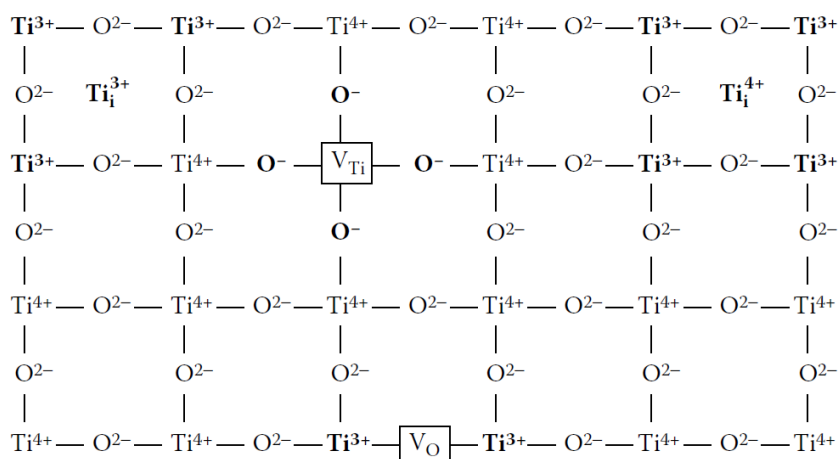


Figura 3.12 – Representação esquemática dos defeitos intrínsecos do TiO_2 de alta pureza [76].

Em princípio, as vacâncias de titânio são termodinamicamente reversíveis. Entretanto, uma vez que esses defeitos são relativamente estáticos, sua concentração pode ser considerada como extinta nas condições experimentais frequentemente aplicadas. As vacâncias de titânio podem então ser tratadas como impurezas tipo aceitador, conseqüentemente, quando a concentração de vacâncias de titânio é independente da atividade do oxigênio na fase gasosa, tanto estas quanto os íons estranhos, presentes como impurezas ou dopantes deliberadamente adicionados, podem ser considerados como uma concentração efetiva de aceitadores:

$$\dot{A} = 4[V_{Ti}'''''] + [A'] - [D^*] \quad 3.36$$

Para o TiO_2 puro, que está isento de íons estranhos tanto doadores como aceitadores (impurezas e dopantes), o valor de \dot{A} pode estar diretamente relacionado à concentração de vacâncias de titânio:

$$\dot{A} = 4[V_{Ti}'''''] \quad 3.37$$

Tabela 3.2 – Notação de defeitos cristalinos para o TiO_2 segundo Kröger, F. A. e Vink, H. J. (adaptado [76,77]).

Notação Kröger-Vink	Definição	Exemplo ^a
$\text{Ti}_{\text{Ti}}^{\times}$	Ti^{4+} íon na rede de titânio	$\text{Ti}_{\text{Ti}}^{4+}$
Ti'_{Ti} ou e'	Ti^{3+} íon na rede de titânio (elétrons quase livres)	$\text{Ti}_{\text{Ti}}^{3+}$
$\text{D}_{\text{Ti}}^{\bullet}$	Cátion pentavalente na rede de titânio (doador)	$\text{D}_{\text{Ti}}^{5+}$
A'_{Ti}	Cátion trivalente na rede de titânio (aceitador)	$\text{A}_{\text{Ti}}^{3+}$
V_{Ti}''''	Vacância de titânio	V_{Ti}
$\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$	Ti^{3+} íon em posição intersticial	Ti_i^{3+}
$\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	Ti^{4+} íon em posição intersticial	Ti_i^{4+}
D_i^{\bullet}	Cátion monovalente intersticial (doador)	D_i^+
O_0^{\times}	O^{2-} íon na rede de oxigênio	O_0^{2-}
$\text{V}_0^{\bullet\bullet}$	Vacância de oxigênio	V_0
O_0^{\bullet} ou p^{\bullet}	O^- íon na rede de oxigênio (buraco quase livre)	O_0^-
D_0^{\bullet}	Ânion monovalente na rede de oxigênio (doador)	D_0^-
A_0^{\bullet}	Ânion trivalente na rede de oxigênio (aceitador)	A_0^{3-}

De acordo com os equilíbrios nas equações 3.28 a 3.31, as concentrações de defeitos termodinamicamente reversíveis podem estar relacionadas à atividade de oxigênio. Embora o equilíbrio nas equações 3.28 a 3.30 possa ser estabelecido relativamente rápido, o transporte de vacâncias de titânio é extremamente lento. Como resultado, em condições experimentais, a concentração desses defeitos permanece praticamente constante e independente da atividade do oxigênio. Consequentemente, o equilíbrio expresso pela equação 3.31 pode ser considerado como extinto [74].

As constantes de equilíbrio para as equações 3.28 a 3.34 podem ser expressas conforme Tabela 3.3, o conhecimento dessas constantes (K_1 , K_2 , K_3 , K_4 e K_i) permite a determinação da relação entre as concentrações de defeitos e a atividade de oxigênio [75,76,78,79,80].

^a Exemplo para o óxido de titânio (TiO_2)

Tabela 3.3 – Reações de defeito e constantes de equilíbrio relacionadas para o dióxido de titânio [75,76,78,79,80].

Reação de defeitos	Constante de equilíbrio
$O_O^x \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2} O_2$	$K_1 = [V_O^{\bullet\bullet}]n^2p(O_2)^{1/2}$
$2O_O^x + Ti_{Ti}^x \leftrightarrow Ti_i^{\bullet\bullet\bullet} + 3e' + O_2$	$K_2 = [Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}]n^3p(O_2)$
$2O_O^x + Ti_{Ti}^x \leftrightarrow Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4e' + O_2$	$K_3 = [Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}]n^4p(O_2)$
$O_2 \leftrightarrow 2O_O^x + V_{Ti}^{\prime\prime\prime} + 4p^\bullet$	$K_4 = [V_{Ti}^{\prime\prime\prime}]p^4p(O_2)^{-1}$
$nulo \leftrightarrow e' + p^\bullet$	$K_i = np$
$Ti_{Ti}^x \leftrightarrow Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + V_{Ti}^{\prime\prime\prime}$	$K_F = [Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}][V_{Ti}^{\prime\prime\prime}]$
$nulo \leftrightarrow 2V_O^{\bullet\bullet} + V_{Ti}^{\prime\prime\prime}$	$K_S = [V_O^{\bullet\bullet}]^2[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}]$

Conseqüentemente, a concentração de defeitos iônicos pode ser expressa em função da $p(O_2)$:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = K_1 n^{-2} p(O_2)^{-1/2} \quad 3.38$$

$$[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet}] = K_2 n^{-3} p(O_2)^{-1} \quad 3.39$$

$$[Ti_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}] = K_3 n^{-4} p(O_2)^{-1} \quad 3.40$$

A banda de valência do TiO_2 é formada por orbitais preenchidos de $2p$ de íons de oxigênio com duas valências, enquanto a banda de condução é formada por estados $3d$ vazios de íons de titânio com quatro valências (Figura 3.13). A diferença entre a energia na parte superior da banda de valência (E_V), e o fundo da banda de condução (E_C), forma um espaço de energia proibido (E_G), que para o rutilo é de aproximadamente 3,05eV.

A Figura 3.13 apresenta o intervalo da banda de energia para o TiO_2 , e a energia dos defeitos pontuais relatado por diferentes autores [81,82,83,84]. Conforme He, J. e colaboradores (2007), as vacâncias de titânio, agem como receptores de elétrons e uma energia de -0,39eV é necessária para sua primeira ionização, seguido de 0,22eV para segunda, 0,82eV para terceira e 1,44eV para a última. As vacâncias

de oxigênio agem como doadoras de elétrons, sendo necessário uma energia de 2,50eV para a primeira ionização e 2,11eV para a segunda, já o titânio em posição intersticial necessita de 3,08eV para a primeira, 2,48eV para a segunda, 2,22eV para terceira e 1,71eV para a quarta ionização (Figura 3.14). Este modelo caracteriza bem a condutividade tipo-n do TiO₂, devido ao excesso de vacâncias de titânio compensadas por excesso de vacâncias de oxigênio [84].

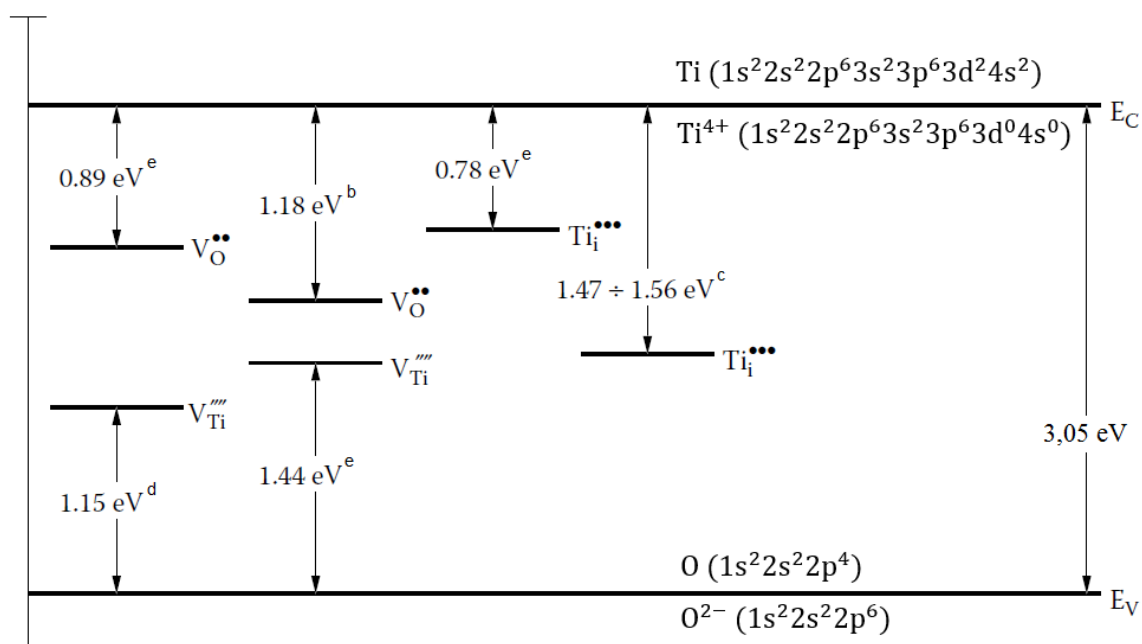


Figura 3.13 – Intervalo de banda de energia do TiO₂, com os níveis de energia para os defeitos pontuais (adaptado [81,82,83,84])

Nowotny, M. K. e colaboradores (2006) estudaram a condutividade elétrica para o TiO₂ de alta pureza monocristalino, na faixa de temperatura de 1073 a 1373K (800 a 1100°C) e pressão parcial de oxigênio entre 10⁻¹⁴ e 10⁵Pa, mais tarde Nowotny, J. e colaboradores (2007) apresentaram resultados obtidos referente ao TiO₂ de alta pureza policristalino, em temperaturas e pressão parcial de oxigênio semelhantes ao primeiro estudo [85,86]. Para valores isobáricos no regime tipo-n, os valores para a condutividade elétrica são maiores para o TiO₂ policristalino, devido a uma maior

^b Cronemeyer, D. C. (1959)

^c Ghosh, Amal K.; Wakim, F. G.; Addiss, R. R. Jr. (1969)

^d Hossain, F. M. e colaboradores (2007)

^e He, J. e colaboradores (2007)

concentração de elétrons do que o TiO_2 monocristalino. Este efeito é revertido em altas pressões de oxigênio, quando a inclinação do $\log[\sigma]$ em função do $\log[p(\text{O}_2)]$ se torna positiva e os portadores de carga predominantes são os buracos eletrônicos, indicando que os contornos dos grãos atuam como doadores de elétrons. Conseqüentemente, uma maior concentração de defeitos do tipo doador, tais como vacâncias de oxigênio e titânio intersticial coexistem nestes limites [87].

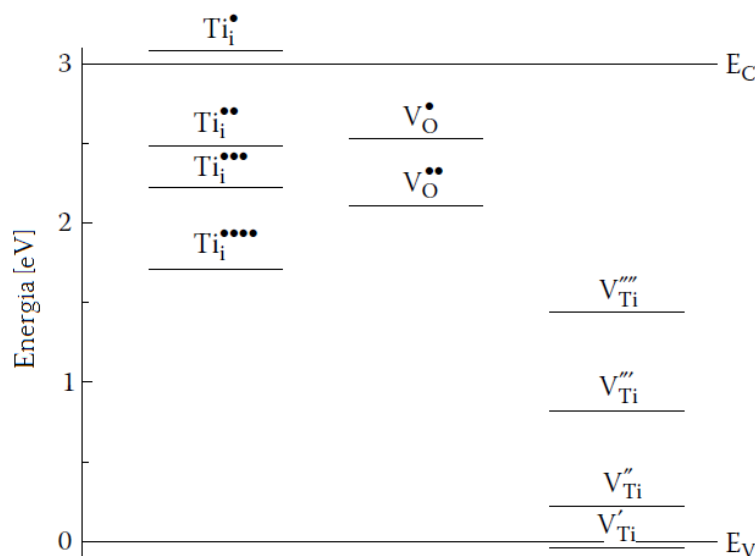


Figura 3.14 – Níveis de energia para defeito com diferentes graus de ionização (adaptado [84]).

O efeito do contorno de grãos na condutividade elétrica depende da sua densidade e suas propriedades locais, e que a concentração de defeito nestes limites seja inteiramente diferente dos existentes na fase do grão. O efeito do contorno de grãos pode ser avaliado através de dados obtidos por amostras de diferentes tamanhos de grão (tamanho de grão menor, maior densidade de contorno de grãos). A comparação entre dados de condutividade elétrica do TiO_2 nanocristalino e TiO_2 policristalino com tamanho médio de grãos de 35nm e 1 μm , em temperaturas semelhantes, sugere que, as condições de processamento aplicadas para formar grãos extremamente pequenos, influenciam na formação de defeitos do tipo aceitador, como vacâncias de titânio, o contrário observado para o TiO_2 policristalino, onde os defeitos apresentados eram do tipo doador [87,88,89]. Colaborando com este resultado, conforme apresenta a Figura 3.15, os valores de energia de ativação para

amostras policristalinos são ligeiramente maiores do que as amostras monocristalinas, sugerindo que a diferença está relacionada ao efeito do contorno de grãos [85,86].

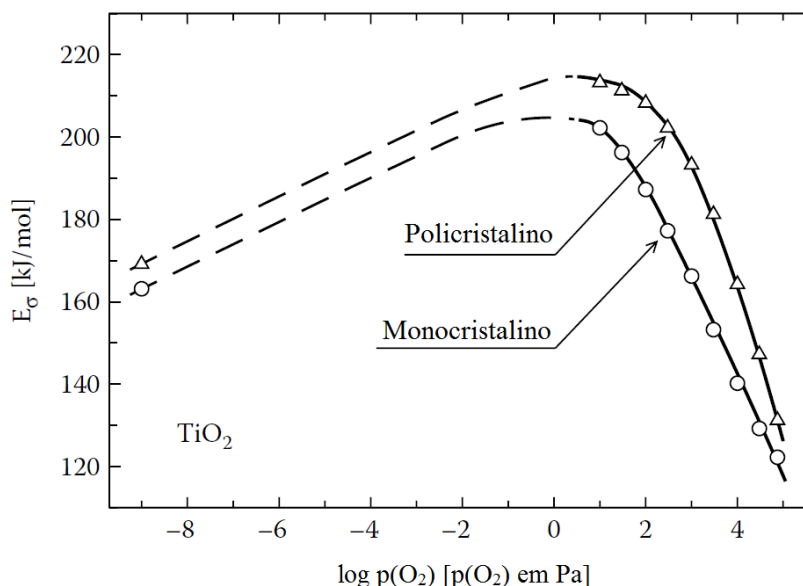


Figura 3.15 - Energia de ativação da condutividade elétrica para TiO₂ de alta pureza monocristalino e policristalino [90].

O intervalo efetivo de banda necessário para a ionização pode ser reduzido pela incorporação de dopantes. O nível de energia de alguns íons na estrutura de energia de banda do TiO₂ é mostrado na Figura 3.16 de acordo com Mizushima, K. e colaboradores (1972) [91].

Dentre os dopantes doadores, o nióbio tem sido utilizado por diversos autores como formador de defeitos em TiO₂, apresentando as propriedades relacionadas a estes defeitos como a condutividade elétrica. O tamanho do raio iônico do Nb⁵⁺ (0,064nm) é semelhante ao do Ti⁴⁺ (0,061nm), sendo facilmente substituído na rede do TiO₂, mas o mecanismo de incorporação depende da atividade de oxigênio durante o processamento, sendo assim, para avaliação dos efeitos de dopantes doadores na formação de defeitos (como o Nb), devem ser considerados os regimes da atividade de oxigênio e as neutralidades de cargas [78,92,93,94,95].

Ao contrário do Nb⁵⁺, a incorporação de íons trivalentes, como Cr, leva à formação de aceitadores. Seu raio iônico (Cr³⁺ 0,062nm) é menor do que seu hospedeiro (Ti⁴⁺), ocupando posição substitucional na rede de TiO₂, assim, resulta na redução da concentração de elétrons condutores, formando TiO₂ do tipo-p. O efeito dos aceitadores sobre as propriedades elétricas do TiO₂ foi relatado por Carpentier, J.

L. e colaboradores (1989), que estudaram o efeito do cromo na condutividade elétrica do TiO_2 com atividade de oxigênio controlada. Mais tarde Bak, T. e colaboradores, (2008) utilizaram os dados para derivar a concentração de defeito para TiO_2 dopado com Cr [96,97].

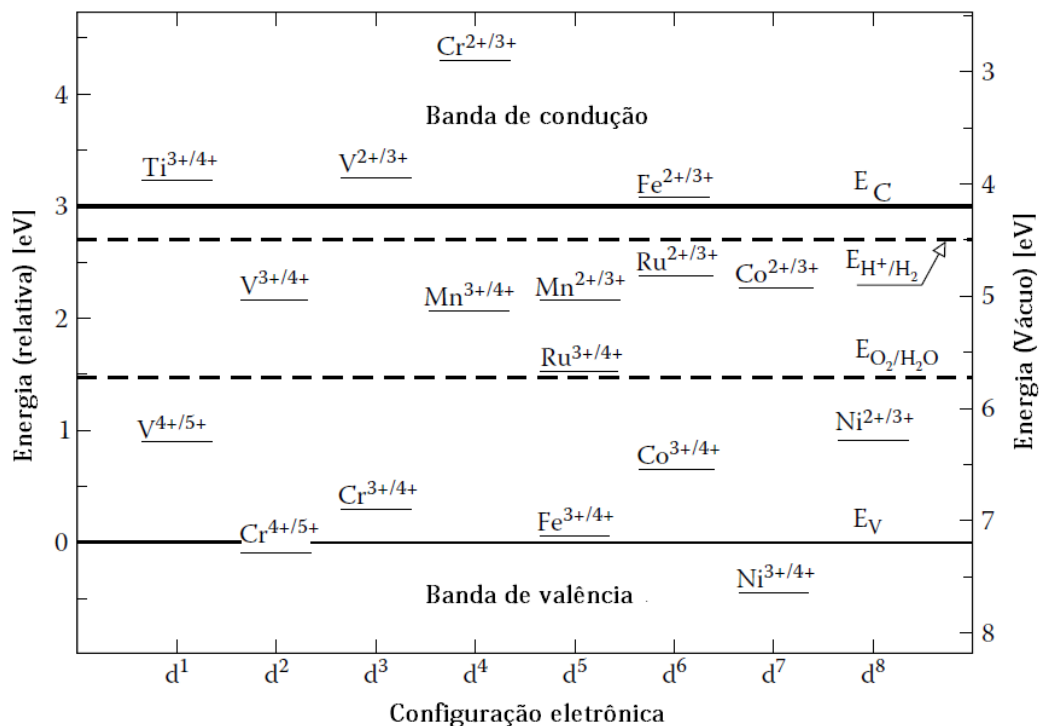


Figura 3.16 – Estrutura eletrônica do TiO_2 mostrando níveis de energia para diferentes íons (adaptado [91]).

A incorporação de dopantes doadores, resulta na redução da concentração de todos os defeitos carregados positivamente (vacâncias de oxigênio, titânio intersticial e buracos), além de deslocar o ponto de transição n-p para direita, apresentando-se para valores maiores de $p(\text{O}_2)$. Contudo a incorporação de aceitadores, resulta no deslocamento desta transição para esquerda, obtendo valores menores de $p(\text{O}_2)$, e necessariamente para satisfazer a compensação de carga ocorre um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio.

3.2.2 Varistores de TiO₂

Yan, M. F. e Rhodes, W. W. (1982) foram os primeiros a apresentar o dióxido de titânio como uma cerâmica eletrônica com características não-ôhmicas. Utilizando TiO₂, dopado com óxidos de Nb e Ba, conseguiram obter varistores de baixa tensão e com coeficiente de não-linearidade entre 3 e 4. Também concluíram que uma atmosfera oxidante durante o resfriamento seria necessária [18].

Posteriormente Pennewiss, J. e Hoffmann, B. (1990), investigaram o efeito de condições de oxidação sobre as propriedades elétricas do TiO₂ dopado com uma pequena quantidade de Al. O maior índice de não-linearidade $\alpha \approx 7$, foi obtido quando a resistividade dependente da tensão foi causada por camadas de oxidação superficial, em vez de efeitos nos contornos de grãos. Este tipo de oxidação superficial tem geralmente uma baixa tensão de ruptura e pequena capacidade de resistir ao surto [98].

Wu, J. M. e Lai C. H. (1991) estudaram o efeito do PbO sobre o sistema TiO₂.Nb₂O₅, sendo observado que as melhores características elétricas foram em concentrações de 0,25 a 1,00% em mol de PbO. Neste limite o valor do coeficiente não-linear foi de 7,6 e acima deste limite tendeu a diminuir. Neste mesmo trabalho foram apresentados resultados da constante dielétrica relativa efetiva (k_{eff}) em função da frequência e verificou-se que as amostras dopadas com 0,10, 2,00 e 5,00% em mol de PbO possuem constantes dielétricas, na região de baixa frequência, maiores do que nas concentrações com 0,25, 0,50 e 1,00% em mol de PbO, tendo estas uma variação de frequência mais suave. De igual modo, as resistividades em função da frequência do primeiro grupo são menores em comparação as demais composições, mas tende a aumentar em frequências mais baixas [19].

A constante dielétrica relativa efetiva (k_{eff}) é calculada de acordo com a equação abaixo onde C_m é a capacitância medida, l a espessura da amostra, A_0 a área de contato da amostra e ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo.

$$k_{eff} = C_m \left(\frac{l}{A_0} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad 3.41$$

Em materiais policristalinos, a resistividade total resulta da soma das contribuições intragranular e intergranular. Medidas realizadas em corrente contínua

forneem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre a contribuição do grão e contorno de grão na condutividade, nem sobre o efeito dos eletrodos, assim realizam-se técnicas de resposta em frequência.

Através da análise do diagrama de Nyquist ($Z'' \times Z'$) discutido no trabalho de Wu, J. M., as amostras medidas à temperatura ambiente, apresentaram uma curva que é apenas uma parte de um semicírculo. Diante deste fato é impossível diferenciar as contribuições dos grãos e contornos de grãos. Realizando medidas em temperatura mais elevada (250°C) foi possível obter bons resultados. As amostras com 0,10%, 2,00% e 5,00% apresentaram dois semicírculos, demonstrando a contribuição do grão e contorno de grão, sendo o valor da resistividade do grão 2, 5 e 11kΩ.cm respectivamente e o da resistividade do contorno de grão de aproximadamente 6, 16 e 40kΩ.cm. O outro grupo de amostras contendo 0,25, 0,50 e 1,00% em mol de PbO, apresentou somente um semicírculo com valores de resistividade de 250 a 300kΩ.cm, determinando que um único semicírculo nas parcelas deste grupo é devido a uma resistência no contorno muito maior do que a resistividade do grão, apresentando somente esta parcela. A partir destas observações, verifica-se que estas amostras têm camadas limite mais eficazes para bloquear o fluxo de elétrons, dando a elas os melhores resultados de coeficiente de não-linearidade [19].

A partir dos valores de capacitância é possível obter os parâmetros da barreira de potencial do tipo Schottky por meio da equação de Mott-Schottky. A presença de uma barreira de potencial tipo Schottky é determinada pela dependência da tensão aplicada sobre a capacitância, pode ser aproximada de acordo com a equação 3.19. Essa equação apresentada por Mukae, K. e colaboradores (1979), e adaptada para varistores a base de TiO₂ conforme equação 3.42 por Sousa, V. C. e colaboradores (2006) onde S é área de contato do eletrodo e p é o número de barreiras que atravessam através da espessura da amostra sendo $p = l/\bar{d}$, onde l é a espessura da amostra e \bar{d} é o tamanho médio de grão [25,46].

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \left(\frac{2p^2}{S^2 q_e \epsilon_r \epsilon_0 N_D}\right) \varphi_b + \left(\frac{2p}{S^2 q_e \epsilon_r \epsilon_0 N_D}\right) U_{dc} \quad 3.42$$

A inclinação da curva de $(1/C - 1/2C_0)^2$ em função da tensão U_{dc} é usada para calcular também a concentração de doadores. A altura da barreira de potencial é

determinada pela extrapolação desta linha reta com o eixo X ($U_{dc} = 0$), usando as equações 3.43 e 3.44 [25].

$$U_{dc} = 0 \rightarrow A = \frac{2p^2}{S^2 q_e \epsilon_r \epsilon_0 N_D} \quad 3.43$$

$$\text{Inclinação} = B = \frac{2p}{S^2 q_e \epsilon_r \epsilon_0 N_D} \quad 3.44$$

Através da equação 3.43 é possível determinar a concentração de doadores, conforme equação 3.45. A proporção entre as constantes A e B nos permite determinar facilmente a altura da barreira a partir da relação $A/B = p\phi_b$. Por outro lado, a densidade de estado (N_S), na interface entre os grãos de TiO_2 pode ser estimado com base na equação proposta por Mukae, K. dando origem a equação 3.46 [25,46].

$$N_D = \frac{2p}{S^2 q_e \epsilon_r \epsilon_0 B} \quad 3.45$$

$$N_S = \sqrt{\frac{2N_d \epsilon_r \epsilon_0 \phi_b}{q_e}} \quad 3.46$$

Usando a condição de eletroneutralidade de cargas, pode-se determinar a largura da barreira de potencial (δ) através da relação $N_S/N_D = 2\delta$ [25]. A largura da barreira de potencial pode ser determinada usando o modelo de Koops, C. G. (1951) [99], correlacionando com a constante dielétrica relativa efetiva e resistividade característica do material, simplificando esta relação de acordo com a equação 3.47 [21].

$$k_{eff}(10^4 \text{ Hz}) = \frac{100 \cdot \bar{d}}{\delta} \quad 3.47$$

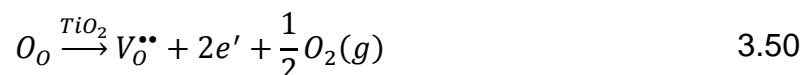
Através desta equação também podemos correlacionar a concentração de doadores, altura da barreira de potencial e a largura da barreira conforme modelo de Heywang, W. (1964), equação 3.48 [100].

$$\delta = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r\varphi_b}{q_e N_D}} \quad 3.48$$

Em geral, as características Mott-Schottky de sistemas policristalinos são obtidas usando valores de capacitância medidos em uma frequência arbitrária (o que é incorreto e causa erros e má interpretação dos valores). Neste caso, a capacitância é dita ser uma capacitância dependente da frequência e o erro na apresentação deste comportamento Mott-Schottky é tão grande, que geralmente é muito difícil estabelecer qualquer relação entre os valores dos parâmetros relacionados a barreira de potencial e parâmetros macroscópicos responsáveis pelas propriedades elétricas, como o coeficiente não-linear [101].

Entretanto, ao analisar as funções complexas de capacitância, é possível obter a parcela exata ou próxima referente ao contorno de grão, separado de outros processos de relaxamento. Sendo assim, atribuir a frequência mais apropriada, através da identificação do processo de relaxamento relacionado a esta parcela, é a abordagem ideal para aplicar a técnica Mott-Schottky em sistema policristalino [101].

No trabalho de Wu, J. M. [19] os resultados calculados conforme o trabalho de Mukae, K. [46], para concentração de doadores, demonstram que os valores diminuem drasticamente na primeira adição de PbO e em maiores concentrações mantêm-se aproximadamente constante. Os valores para barreira de potencial das amostras com os melhores comportamentos não-ôhmicos são de 0,7eV e em níveis acima de 2,00% mol de PbO os valores de barreira de potencial diminuem e a densidade de estado possui a mesma variação em relação a quantidade de dopante PbO. De acordo com as reações 3.49 e 3.50, a dissolução de PbO aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio, causando redução ainda maior da concentração de portadores eletrônico. Isto é consistente com os resultados exibidos que a densidade de doadores diminui com o aumento do dopante PbO e que a substituição do Ti^{4+} pelo Pb^{2+} , este com raio iônico (0,119nm) muito maior, resulta em uma grande energia de deformação.



Estudando os efeitos da adição de BaO e Bi₂O₃ em varistores de TiO₂ dopados com 0,25% em mol de Nb₂O₅, Yang, S. L. e Wu, J. M. (1993) apresentaram o melhor resultado com a composição contendo os dois óxidos dopantes (97,75%TiO₂+0,25%Nb₂O₅+1,00%BaO+1,00%Bi₂O₃) em temperatura de sinterização de 1350°C apresentando maior densidade e menor porosidade sem demasiado crescimento de grão, fenômeno ideal para obtenção de característica não-linear. Os resultados obtidos foram de 9,5 para o coeficiente de não-linearidade e 0,8V/cg para tensão de ruptura, também foi determinado o valor para energia de ativação de 0,42eV, resultado da formação de fases intergranulares, uma ocorrendo em junção tripla, e outra que cercou os grãos de forma descontínua [20].

A energia de ativação é calculada usando a relação recíproca da equação de Arrhenius (equação 3.51), sabendo que a condutividade do material cerâmico (σ) é ativado pela temperatura. Neste caso a resistência da amostra (R_b) é obtida da aproximação do encontro do segundo semicírculo com o eixo X do gráfico de Nyquist, assim a condutividade elétrica (σ) da amostra é determinada de acordo com a equação 3.52 [102].

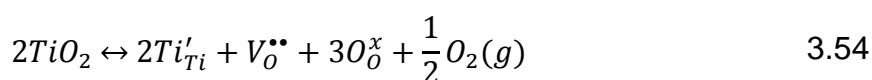
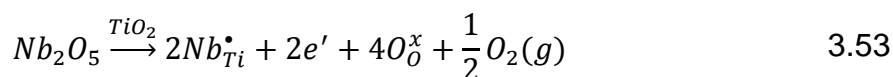
$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/k_B T} \quad 3.51$$

$$\sigma = \left(\frac{1}{R_b}\right) \left(\frac{l}{A_0}\right) \quad 3.52$$

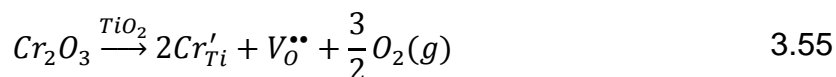
Onde σ_0 é um fator pré-exponencial do material, k_B é a constante de Boltzmann e T é temperatura absoluta. Assim, a energia de ativação para a condução (E_a) pode ser calculado a partir da inclinação da reta dada por $\log(\sigma)$ em função de $1/T$ [102].

Em outro trabalho de Yang, S. L. e Wu, J. M. (1995), foi apresentado o estudo da influência do Nb₂O₅ no sistema TiO₂.BaCO₃.Bi₂O₃, considerando os defeitos originados do Ba e do Bi, sobre o sistema TiO₂.Nb₂O₅.BaO.Bi₂O₃ [20]. Nos resultados

obtidos o sistema com 0,25% em mol de Nb₂O₅ novamente comprovou melhor desempenho, mesmo com a densidade aparente das amostras sofrerem apenas pequenas variações, provavelmente devido a formação de fase líquida intergranular rica em Bi [20,21]. Apresentaram-se variações do coeficiente não-linear, diminuindo seu valor com o aumento ou diminuição do dopante em relação a concentração de 0,25% em mol de Nb₂O₅. O tamanho médio de grãos reduziu com o aumento da concentração de Nb, conforme discussão, as vacâncias de oxigênio são o fator que determina a cinética da sinterização, sendo o controle da taxa, aumentando o crescimento de grão [103,104]. A dissolução do Nb em cerâmicas de TiO₂ aumentam a concentração de elétrons e a pressão parcial de oxigênio (equação 3.53), que por sua vez tende a diminuir a concentração de vacâncias de oxigênio (equação 3.54). Portanto quanto mais Nb, mais lento será o crescimento de grão [21].



Na tentativa de obter uma cerâmica eletrônica à base de TiO₂, com características varistoras tão promissoras quanto as obtidas pelos demais trabalhos, realizou-se a adição de nióbio e cromo, analisando que a presença de Nb₂O₅ promove o aumento da condutividade eletrônica, devido à substituição de Ti⁴⁺ por Nb⁵⁺ na rede. Fenômeno inverso, é a presença de Cr³⁺ na rede do TiO₂, que leva à formação de uma pequena segregação no contorno de grão proporcionando o aumento na resistividade do sistema ou pela provável criação de vacâncias de oxigênio [14,25]. De acordo com Bueno, P. R. e colaboradores (1996) análogo aos estudos em varistores a base de SnO₂ os defeitos formados pela adição de pequenas quantidades de Cr₂O₃ são Cr'_{Ti} , onde o cromo é introduzido na rede do TiO₂, substituindo o Ti⁴⁺ pelo Cr³⁺, sendo o raio iônico do cromo 0,064nm (equação 3.55), neste trabalho foi possível obter varistores de TiO₂ dopado com Nb₂O₅ e Cr₂O₃, com coeficiente não-linear de 12 e tensão de ruptura de 10V/cm nas concentrações de 0,05% mol de cada óxido, sob condições de atmosfera oxidante [14].



Santhosh, P. N. e colaboradores (1996), estudaram o sistema 97,7%TiO₂+0,25%Nb₂O₅+1%SrCO₃+1%Bi₂O₃, em temperaturas de sinterização entre 1100°C e 1350°C, obtendo valor de não-linearidade de 8,4, tensão de ruptura de 0,31V/cg e tamanho de grão de 3µm, estes resultados estão de acordo com o melhor resultado de densidade na temperatura de sinterização de 1300°C [23].

Analisando o efeito do Mn sobre as propriedades elétricas dos varistores de TiO₂ dopado com Ba, Bi, e Nb, utilizando o método de sol-precipitação para processar o pó, Cheng, J. J. e Wu, J. M. (1997) sugeriram que íons de Mn substituem sítios de Ti e dissolvem-se homogeneamente dentro da rede da fase rutilo. Além disto os íons de Mn formam estados interfaciais nos contornos de grãos. Os resultados mostraram que uma adequada adição de Mn (0,02% mol), seguida de sinterização a 1350°C, melhoram as propriedades varistores, obtendo um coeficiente não-linear de 17 e tensão de ruptura de 3,2V/cg [22]. Por outro lado, Kim, S. H. e colaboradores, ao estudar a influência do MnO sobre o SrTiO₃ dopado com Nb, observaram que o tamanho de grão e a constante dielétrica destas amostras diminuem quanto maior o teor de MnO, enquanto o coeficiente de não-linearidade tende a aumentar de 5 para 43 quando o teor de MnO aumenta de 0 para 0,03% em mol. A adição do MnO altera os estados eletrônicos do contorno de grão. Isto é, à medida que o teor de MnO aumenta, a altura da barreira potencial e a tensão de ruptura aumentaram, mas a concentração de portador de carga tende a diminuir [105].

As propriedades elétricas não-lineares das cerâmicas TiO₂.Y₂O₃.Nb₂O₅ foram investigadas como um novo material varistor, através da alteração do Nb como dopante, obtendo resultados satisfatórios com a composição de 99,30%TiO₂+0,60%Y₂O₅+0,10%Nb₂O₅, apresentando baixa tensão de ruptura de 88V/cm e coeficiente de não-linearidade de 6,9. Amostras dopadas com 0,10% em mol de Nb₂O₅ exibiram maior resistividade em baixas frequências e valores comparativamente mais baixos em altas frequências. Este resultado, depende principalmente da extensão da substituição do Ti⁴⁺ pelo Nb⁵⁺ [106]. Mais tarde, foi obtido resultados semelhantes com a mesma composição. Estudando o efeito da temperatura sobre e a variação da Y₂O₃ como dopante. O varistor de 99,30%TiO₂+0,10%Nb₂O₅ contendo 0,60% em mol de Y₂O₃ sinterizado a 1400°C

apresentou o melhor desempenho, com coeficiente não-linear máximo de 7,8 e um campo elétrico de ruptura de 125V/cm, verificou-se que a não-linearidade do comportamento elétrico desta cerâmica, também aumenta frente ao aumento da densificação das amostras [107].

Nestes trabalhos, foi proposto um modelo para barreiras de potencial (Figura 3.17) análogo ao modelo proposto por Gupta, T. K. e Carlson, W. G. (1985), considerando que os doadores carregados positivamente ($V_{O}^{\bullet\bullet}, V_{O}^{\bullet}, Nb_{Ti}^{\bullet}$) se distribuem de ambos os lados do contorno de grãos e são compensados por aceitadores carregados negativamente ($V_{Ti}^{\prime\prime\prime}, V_{Ti}^{\prime\prime}, Y_{Ti}^{\prime}$ e $Ti_{Ti}^{\prime\prime}$) nas interfaces destes limites. O oxigênio também pode ser responsável pela formação de barreiras de Schottky se considerarmos que o oxigênio pode ser adsorvido nas interfaces e reagir com defeitos aceitadores [106,107].

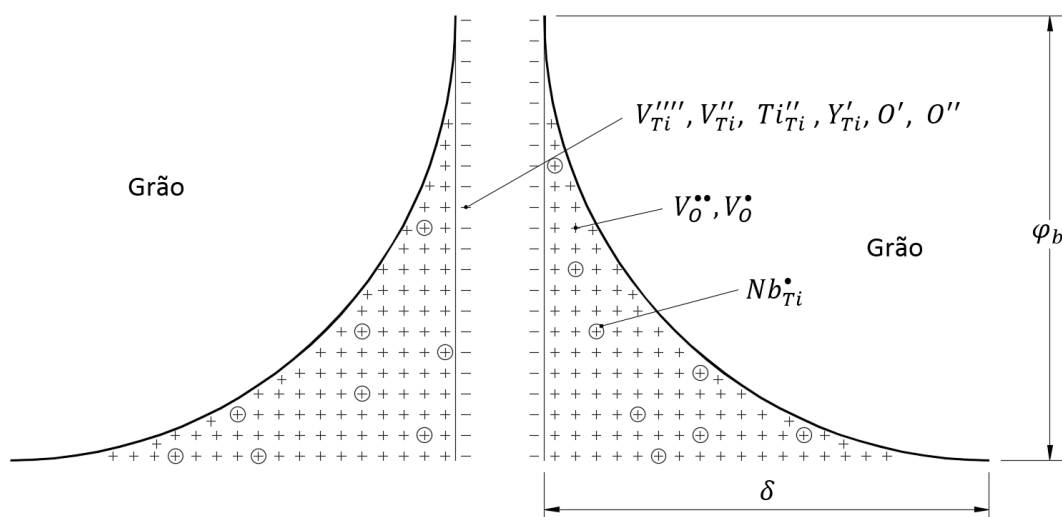


Figura 3.17 – Modelo de barreira de potencial proposto por Li, C. e colaboradores (adaptado [106,107]).

Além do Nb, outro dopante pentavalente (5+) aumenta a condutividade elétrica do TiO_2 , o tântalo. Tanto o Ta^{5+} (0,064nm), como o Nb^{5+} (0,064nm) possuem raio iônico semelhante ao do Ti^{4+} (0,061nm), podendo dissolver-se facilmente na rede do TiO_2 , diminuindo a resistividade desta, doando elétrons [25]. As propriedades elétricas das cerâmicas à base de TiO_2 dopadas com Ta_2O_5 foram investigadas, obtendo resultados característicos de varistores [108,109]. No trabalho publicado por Li, C. e colaboradores (2002), foi verificado um limite crítico, quanto a quantidade de adição do dopante, onde a adição de 0,25% em mol de Ta_2O_5 , levou a uma baixa tensão de

ruptura de 60V/cm e uma constante não-linear elevada de 8,8, quantidades tanto superiores quanto inferiores do dopante, o valor do coeficiente de não-linearidade diminuiu, e a tensão de ruptura aumentou. Ocorreu um aumento na densidade das amostras, em maiores quantidades de Ta₂O₅, revelando este óxido como um densificador do TiO₂ [108].

Considerando o modelo de condução do tipo Schottky (equação 3.22), o gráfico de $\log(J)$ contra $E^{1/2}$ pode ser utilizado para determinar valores para a altura (φ_b) e largura da barreira de potencial (δ). A altura da barreira pode ser obtida a partir da intersecção das linhas extrapoladas no gráfico com o eixo da tensão, e a magnitude da constante β pela inclinação das retas, onde a constante β tem relação inversa com a largura da barreira de potencial (δ) através da equação 3.23, apresentando de forma proporcional pela equação 3.56 [45].

$$\beta \propto \frac{1}{\sqrt{n_g \delta}} \quad 3.56$$

Os valores da altura e largura da barreira de potencial para o TiO₂ dopado com 0,25% em mol de Ta₂O₅ foi calculado e constatou-se que a relação entre altura e largura da barreira para esta cerâmica é bem maior do que as demais composições, ou seja, são mais estreitas, o que é consistente com as melhores propriedades elétricas não-lineares desta composição. As características desta cerâmica podem ser explicadas pela máxima substituição de Ti⁴⁺ pelo Ta⁵⁺, levando a formação de defeitos conforme reações análogas geradas pela adição de Nb⁵⁺ na rede do TiO₂, ilustrando um modelo de barreira de potencial também semelhante [108].

Sousa, V. C. e colaboradores (2002), investigaram varistores TiO₂ dopados com Ta₂O₅, MnO₂ e Cr₂O₃, resultados parciais concordam que a adição de 0,25% em mol de Ta₂O₅ melhorou as características dos varistores e que a adição de Cr₂O₃ aumentou o coeficiente não-linear (de 2,6 para 8), produzindo assim varistores de baixa tensão, com campo elétrico de ruptura de 34V/cm. A introdução de Cr³⁺ na rede do TiO₂, promove íons aceitadores (Cr'_{Ti}), aumentando a adsorção de O' e O'_2 na interface entre os grãos, resultando na diminuição da condutividade ao doar elétrons para O_2 adsorvido nestes limites. Alteração significativa, foi obtida após tratamento térmico em atmosfera oxidante, com coeficiente não-linear de 11 e tensão de ruptura

de 110V/cm, propondo que a barreira é formada principalmente por defeitos de oxigênio com cargas negativas [109].

Cerâmicas a base de TiO_2 dopadas com WO_3 , foram estudadas com a intenção de obter alto coeficiente não-linear, confirmou-se o objetivo, obtendo para o sistema contendo 99,75% em mol de TiO_2 e 0,25% em mol de WO_3 , um coeficiente não-linear de 9,6 com um campo elétrico de ruptura de 445V/cm. De acordo com Su, W. B. e colaboradores (2003) o WO_3 se dissolve facilmente na rede do TiO_2 , diminuindo desta maneira sua resistividade, através da formação de íons doadores. Conforme modelo de barreiras proposto (Figura 3.18), 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. Neste modelo é possível observar uma camada de depleção formada pelas cargas positivas ($V_{O''}$, $V_{O'}$, W_{Ti} e Ti_i). A camada formada pelas cargas negativas (O' e O'') é formada durante o processo de sinterização, que é necessária para compensar os defeitos criados pelas cargas positivas na camada de depleção [110].

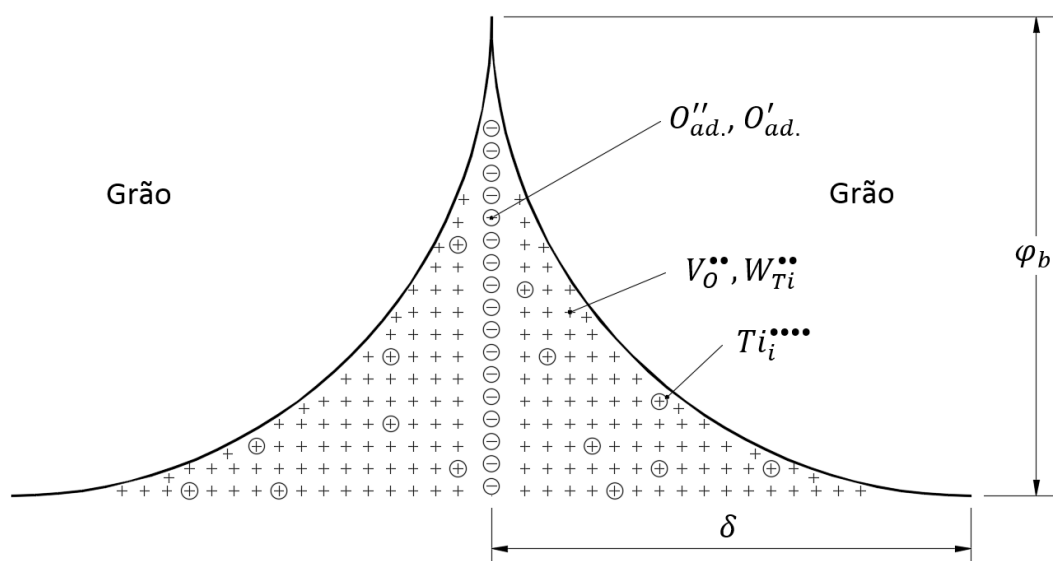


Figura 3.18 – Modelo de barreira de potencial proposto por Su, W. B. e colaboradores (adaptado [110]).

Bomio, M. R. D. e colaboradores (2004) estudaram o efeito da temperatura de sinterização, taxa de resfriamento e a adição de BaO e Bi_2O_3 sobre o comportamento elétrico para o sistema $\text{TiO}_2.\text{Ta}_2\text{O}_5.\text{MnO}_2.\text{BaO}.\text{Bi}_2\text{O}_3$, apresentando o melhor resultado em 1400°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min. a composição contendo

99,68%TiO₂+0,25%Ta₂O₅+0,02%MnO₂+0,025%BaO+0,025%Bi₂O₃, apresentando características varistoras, com coeficiente não-linear de 5 e tensão de ruptura de 445V/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 [24].

Utilizando temperaturas entre 1200 e 1400°C, Meng, F. (2005) investigou a influência da temperatura de sinterização nas características varistoras do sistema 99,025%TiO₂+0,30%SrCO₃+0,30%Bi₂O₃+0,30%SiO₂+0,075%Ta₂O₅. A temperatura que apresentou melhores resultados foi a de 1400°C, com coeficiente não-linear de 4,16 e tensão de ruptura de 120V/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°C) são geradas vacância de titânio e oxigênio. Segundo o autor, o Ta⁵⁺ atua como doador quando dissolvido na estrutura do TiO₂, já o Sr²⁺, que possui raio iônico (0,118nm) bem superior ao do Ti⁴⁺ (0,061nm), substitui o Ti⁴⁺ na estrutura do TiO₂ criando um aumento de vacâncias de oxigênio, e cargas negativas Sr''_{Ti} com o aumento da temperatura de sinterização. O papel do Bi (0,103nm) é similar ao do Sr, porem o Bi evapora facilmente em altas temperaturas, mas em combinação com o Sr tende a segregar no contorno de grão. O SiO₂ atuou como agente densificante. De acordo com o autor, a teoria dos defeitos para este sistema, a formação de uma barreira de potencial efetiva, é formada pelo aumento da concentração dos aceitadores, dando origem às características elétricas obtidas [111].

O TiO₂ dopado com 0,2% em mol de CaCO₃, 0,4% em mol de SiO₂ e diferentes concentrações de Ta₂O₅, sinterizadas a 1350°C, foi estudado com objetivo de evidenciar o efeito de Ta na microestrutura, no comportamento elétrico não-linear e nas propriedades dielétricas das cerâmicas. A evidência experimental mostrou que pequenas quantidades de Ta₂O₅ melhoram significativamente as propriedades não-lineares das amostras, apresentando melhores condições com 0,8% em mol de Ta₂O₅ levando a uma baixa tensão de ruptura de 147V/cm e uma constante não-linear de 4,8, devido a substituição do Ti⁴⁺ pelo Ta⁵⁺ introduzindo elétrons livres e defeitos de cargas positiva, diminuindo sua resistividade. A dissolução do Ca na estrutura do TiO₂ irá criar vacâncias de oxigênio e defeitos de cargas negativas. O raio iônico do Ca²⁺ (0,100nm) é maior que o raio iônico do Ti⁴⁺, fazendo com que aquele segregue no contorno de grãos. O conjunto destas ações dos dopantes utilizados irá contribuir para

a formação de uma barreira de potencial efetiva, favorecendo as características varistoras do material [112].

Sousa, V. C. e colaboradores (2010), realizaram um estudo utilizando TiO_2 dopado com CoO , Ta_2O_5 e Pr_2O_3 e chegaram ao sistema $99,73\%\text{TiO}_2+0,25\%\text{Ta}_2\text{O}_5+0,02\%\text{CoO}$, onde obtiveram coeficiente não-linear de 6,1 e campo elétrico de ruptura de 79V/cm , utilizando temperatura de sinterização de 1400°C . O CoO atua como agente densificante e o Ta_2O_5 atua como doador quando dissolvido na estrutura do TiO_2 , levando à criação de camadas de depleção nos limites dos grãos, formando uma barreira potencial de transporte eletrônico, o que favorece o comportamento varistor. A adição de Pr_2O_3 ao sistema ternário $\text{TiO}_2.\text{Ta}_2\text{O}_5.\text{CoO}$ nas concentrações de 0,25 e 0,50% em mol, não favoreceu as propriedades elétricas das cerâmicas, as duas concentrações de Pr_2O_3 apresentaram valores de α mais baixos do que o sistema sem adição do dopante, provavelmente devido a precipitação de Pr_2O_3 na região de contorno de grãos que não contribuiu para a formação de uma barreira potencial efetiva [113].

Avaliando a influência da adição do Nb_2O_5 no sistema $\text{TiO}_2.\text{Cr}_2\text{O}_3$, Neto, R. G. F. e colaboradores (2013), obtiveram resultados melhores do que Bueno, P. R. e colaboradores (1996), com um coeficiente de não-linearidade de 15,3 e tensão de ruptura de $9,71\text{V/cm}$ para uma composição $99,70\%\text{TiO}_2+0,05\%\text{Cr}_2\text{O}_3+0,25\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ utilizando temperatura de sinterização de 1400°C [14,114].

Estudando a influência do Ta_2O_5 e da sinterização de micro-ondas nas propriedades elétricas no sistema $\text{TiO}_2.\text{SiO}_2.\text{Ta}_2\text{O}_5$, Zhao, J. e colaboradores (2014), apresentaram densificação máxima das amostras acima de 98%, entretanto, para as cerâmicas sinterizadas por micro-ondas, este valor foi obtido em temperaturas menores (1150°C) do que na sinterização convencional (1400°C). A dependência da tensão do varistor a quantidade de Ta_2O_5 é decrescente em relação ao aumento do dopante (0,05% para 0,15% em mol), obtendo uma tensão de ruptura de $234,29\text{V/cm}$ para 0,15% em mol de Ta_2O_5 nas condições convencionais de sinterização, diminuindo este valor ($154,49\text{V/cm}$) quando sinterizado por micro-ondas. No entanto, o coeficiente não-linear para a amostra sinterizada usando o método convencional, apresenta uma quantidade limite para o dopante, (0,10% em mol de Ta_2O_5), aumentando o valor deste coeficiente de 5,45 para 13,23 nesta quantidade, mas decresce em quantidades maiores (0,15% em mol de Ta_2O_5) para um valor de 4,67. Na sinterização por micro-ondas, o coeficiente não-linear aumenta de 6,45 para 8,89,

com o aumento da quantidade de 0,05% para 0,075% em mol de Ta₂O₅, acima desta quantidade, a cerâmica perde seu desempenho, apresentando um coeficiente não-linear de 4,87. Estes resultados foram discutidos, levando a conclusão de que o aumento excessivo na quantidade de Ta₂O₅ provoca o aumento no tamanho dos grãos, da mesma forma que a sinterização por micro-ondas devido a velocidade da cinética de sinterização, ocorrendo a diminuição da densidade de contorno de grãos, conseqüentemente a redução da concentração das barreiras de potencial. Como explicado anteriormente, o processo de substituição do Ti⁴⁺ pelo Ta⁵⁺, introduz elétrons na rede do TiO₂ diminuindo a resistência do grão e favorecendo o acúmulo de íons no contorno de grãos, formando uma camada de depleção nesta região [115].

Cerâmicas de TiO₂ com 2% em peso (0,723 em mol de Bi₂O₃ + 1% em mol B₂O₃) dopadas com Ta₂O₅ em uma faixa de concentração de 0,25 a 1,00% em mol, obtidas pela forma convencional de reação no estado sólido, sinterizadas a uma temperatura de 1300°C, foram estudadas, relatando os efeitos do Ta₂O₅ nas propriedades elétricas. Os resultados mostraram uma nova fase (Bi₂Ti₂O₇) além da matriz de rutilo, e que o aumento da concentração de Ta₂O₅ aumenta a quantidade desta fase secundária. Devido ao raio iônico maior (0,103nm) do Bi³⁺, é razoável esperar que este segregue no contorno de grão, formando uma nova fase com pequenas quantidades de TiO₂. A fase secundária normalmente forma uma camada isolante elevando a tensão de ruptura, também reduz a concentração de aceitadores, desempenhando um efeito negativo sobre o coeficiente não-linear, a quantidade desta fase aumenta com o aumento da concentração de Ta₂O₅, portanto, as propriedades não-lineares se deterioraram com o aumento desta segunda fase, determinando um valor crítico para adição de Ta₂O₅. Por outro lado, a dissolução de Bi₂O₃ cria vacância de oxigênio, o que também facilita a transmissão de elétrons e diminui a tensão de ruptura [116].

Os autores relataram, que, a dissolução de Ta₂O₅ na rede do TiO₂ introduz elétrons livres e dá origem às propriedades semicondutoras. Uma vez que a concentração dos elétrons condutores aumenta com a quantidade de Ta₂O₅, a adição de Ta₂O₅ pode diminuir a resistência do grão beneficiando a formação de barreiras de potencial no contorno de grãos, melhorando o coeficiente não-linear e diminuindo a tensão de ruptura das cerâmicas. Foram obtidas boas propriedades elétricas, coeficiente não-linear de 4,48 e tensão de ruptura de 149V/cm para 0,50% em mol de

adição de Ta_2O_5 , estes resultados podem ser atribuídos ao efeito sinérgico dos vários dopantes [116].

Gong, Y. e colaboradores (2015) realizaram um estudo sobre a influência da adição do MnO_2 (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 e 0,6% em mol) no sistema varistor $TiO_2.Nb_2O_5$. A composição com as melhores propriedades, contendo, 0,3% em mol de MnO_2 ($98,3\%TiO_2+1,4\%Nb_2O_5+0,3\%MnO_2$) apresentou um coeficiente não-linear de 5,07 e tensão de ruptura de 50V/cm. O raio iônico do Mn^{2+} (0,083nm) é maior que o raio iônico do Ti^{4+} , é provável 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^{5+} na estrutura do TiO_2 produz elétrons de condução, diminuindo a resistividade do grão, favorecendo a formação de barreiras de potencial no contorno de grãos, através da adsorção de oxigênio [117].

Kang, K. e colaboradores (2015) estudaram a influência da adição do Ge e do GeO_2 no sistema varistor $TiO_2.Ta_2O_5.BaCO_3$, obtendo um sistema ($97,9\%TiO_2+0,4\%Ge+1,2\%GeO_2+0,3\%Ta_2O_5+0,2\%BaCO_3$) com um alto coeficiente não-linear de 12,1 e tensão de ruptura de 208V/cm, em temperatura de sinterização de 1280°C. Segundo os autores, o Ge reage com o GeO_2 , formando $2GeO$, o Ge^{4+} e Ge^{2+} coexistem devido ao excesso de GeO_2 . Por possuir mesma valência que o Ti^{4+} e raio iônico (0,053nm) inferior ao do Ti (0,061nm), o Ge^{4+} irá se difundir na estrutura do TiO_2 e formar solução sólida. Por sua vez, o Ge^{2+} (0,073nm) possui raio iônico superior ao do Ti, 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+} (0,140nm), além de promover um crescimento mais uniforme de grão [118].

Em outro trabalho de Kang, K. e colaboradores (2016), foi relatado para o sistema contendo $(99,40\%-X)TiO_2+0,20\%Ta_2O_5+0,40\%CaCO_3$ dopada com Ge ($X=0, 0,1, 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5\%$ em mol), sinterizada em diversas temperaturas (entre 1200 a 1400°C), a notavelmente a alteração da microestrutura destas cerâmicas, o tamanho do grão aumentou gradualmente com o aumento do teor de Ge, o que pode ser atribuído a formação de GeO_2 , o que facilita o crescimento do grão. Na amostra contendo 1,5% em mol de Ge, observou-se um sinal evidente de sinterização em fase líquida. A adição Ge acelera o crescimento de grão diminuindo o número de barreiras

no contorno de grãos, alterando as propriedades elétricas. Estas propriedades destacaram-se na composição dopada com 0,9% em mol de Ge, apresentando um coeficiente não-linear de 10,2 e baixa tensão de ruptura elétrica (141V/cm), além de um alto valor para altura da barreira de potencial (0,95eV), em temperaturas de sinterização de 1300°C. Nestas cerâmicas é evidente os melhores resultados em temperaturas mais baixas de sinterização, em relação a outros trabalhos, isto pode ser explicado pelo adição do Ge, causado pelo seu baixo ponto de fusão e crescimento de grão excessivo em maiores quantidades de Ge, obtendo um valor crítico para sua adição [119].

Na sequência deste trabalho, melhorou-se o desempenho das propriedades elétricas desta cerâmica, através da redução dos dopantes Ta₂O₅ e CaCO₃ para 0,20% em mol, e adição de mais um óxido (GeO₂), obtendo os melhores resultados também nas amostras sinterizadas a 1300°C, contendo 0,40% em mol de Ge e 1,20% em mol de GeO₂, com coeficiente não-linear de 14,6 e tensão de ruptura de 187V/cm e uma barreira de potencial mais alta (1,05eV). Através de mapeamento de raios X, os autores verificaram, para esta amostra, que os elementos O, Ti e Ta estão mais uniformemente distribuídos e a quantidade de Ge nos limites de grãos é maior que o restante da matriz. O elemento Ca está claramente segregado no contorno dos grãos, possivelmente este elemento e o Ge formaram uma segunda fase com outros elementos na região de contorno de grãos [120].

Kang, K. e colaboradores (2016) seguiram investigando a influência do Ge e do GeO₂ adicionados em sistemas varistores tendo o TiO₂ como base, porém desta vez, utilizando o Nb₂O₅ e SrCO₃ também como dopantes, análogo ao trabalho anterior utilizando Ta₂O₅ e BaCO₃. Obtiveram um sistema varistor na composição de 98,70%TiO₂+0,10%Nb₂O₅+0,20%SrCO₃+0,25%Ge+0,75%GeO₂ com coeficiente de não-linearidade elétrica de 11,6 e tensão de ruptura de 138V/cm, utilizando temperatura de sinterização de 1260°C. Neste caso, o Nb₂O₅ irá atuar no sentido de diminuir a resistividade do grão, através de íons doadores (Nb_{Ti}^{\bullet}), o baixo ponto de fusão do Ge e do GeO₂, ocasiona uma sinterização via fase líquida, favorecendo a segregação e melhor distribuição no contorno de grão de íons de raio iônico superiores ao do Ti⁴⁺, neste caso o Sr²⁺ (0,118nm), além de promover um crescimento mais uniforme de grão. O Sr²⁺ cria vacâncias de oxigênio, e cargas negativas na região do contorno de grão, atuando como um excelente aceitador [121].

Com objetivo de obter varistores bi-componentes, o sistema $\text{TiO}_2\text{.SrO}$ foi estudado por Delbrücke, T. e colaboradores (2016), avaliando o efeito quantidade de SrO (0,50 a 2,00% em mol) sobre o desempenho elétrico não-linear desta cerâmica. Obtendo um coeficiente de não-linearidade de 5,5 e uma tensão de ruptura elétrica de 345V/cm para as amostras contendo 1,00% em mol de SrO. Os autores atribuíram o desempenho deste binário, a formação de precipitados no contorno de grão da cerâmica, verificando que o raio iônico do Sr^{2+} é maior que o do Ti^{4+} , dificultando sua substituição na rede. Em quantidades maiores do dopante (>1,00% em mol), ocorre uma redução do desempenho elétrico, apresentando uma queda do coeficiente não-linear e da altura da barreira de potencial, possivelmente pela segregação de uma segunda fase (SrTiO_3) no contorno de grão. A natureza semicondutora da fase precipitada de SrTiO_3 nos contornos de grão foi associada com a natureza altamente isolante dos contornos dos grãos, reduzindo o número de barreiras elétricas eficazes nesta região, sendo prejudicial para as propriedades elétricas dos sistemas varistores. Os dados de impedância revelaram a alta resistividade do contorno de grão em relação aos grãos, isto está associado a geração de defeitos atômicos no contorno de grãos (equação 3.57), formando uma barreira de potencial [122].



Um modelo de defeito atômico com base nas barreiras de Schottky foi proposto para explicar os resultados obtidos por Delbrücke, T. e colaboradores (2016). A Figura 3.19 apresenta três condições observadas considerando a relação φ_b/δ : a) TiO_2 puro; b) TiO_2 dopado com 1,00% em mol de SrO e c) TiO_2 dopado com 2,00% em mol de SrO. Considerando-se que TiO_2 é um semicondutor 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 o valor da relação φ_b/δ é pequeno, resultando em um baixo valor de altura de barreira e um valor elevado de largura de barreira de potencial (Figura 3.19a). Por outro lado, uma melhor condição foi obtida com a adição de 1,00% em mol de SrO apresentando um valor maior para relação φ_b/δ , resultando uma altura maior associada com uma baixa largura de barreira de potencial (Figura 3.19b). Quando a adição de SrO é aumentada para 2,00% em mol (Figura 3.19c), esta relação diminuiu, pelo fato da formação da fase SrTiO_3 sobre a região de contorno 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 do contorno dos grãos [122].

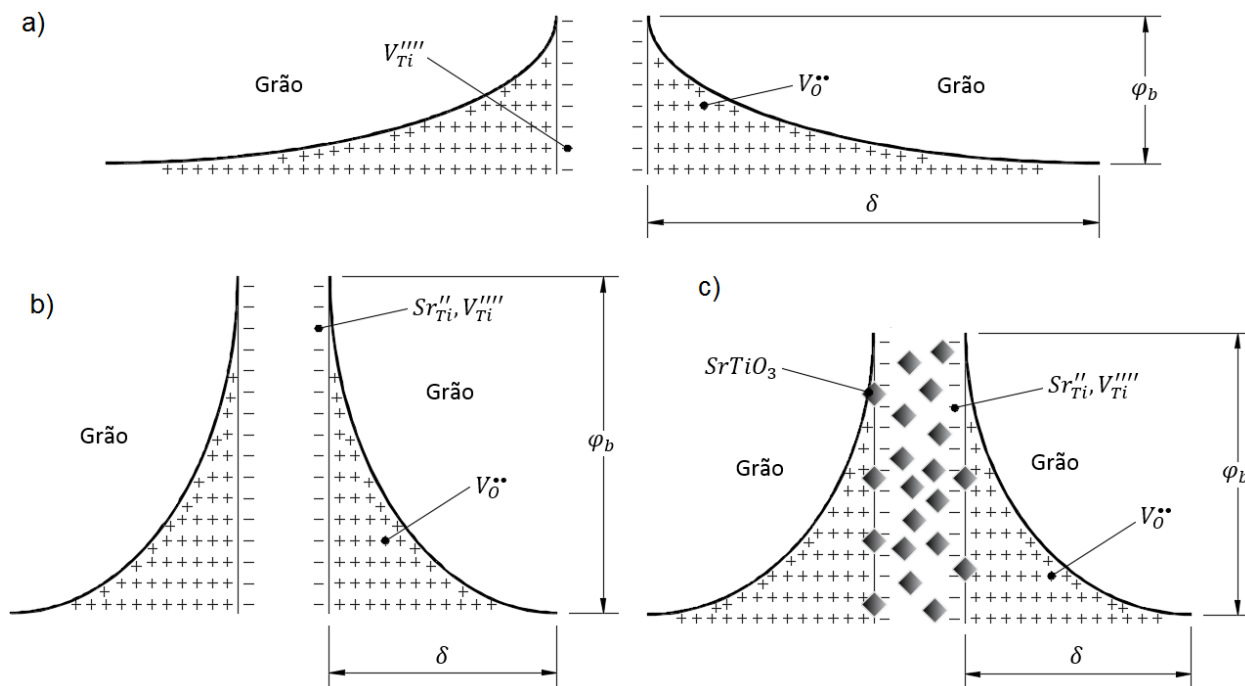


Figura 3.19 – Modelo de barreira de potencial proposto por Delbrücke, T. e colaboradores onde: a) TiO₂ puro; b) 99,00%TiO₂+1,00%SrO; c) 98,00%TiO₂+2,00%SrO (adaptado [122]).

Como relatado, os diversos estudos têm buscado elucidar questões técnicas referente ao comportamento eletrônico dos varistores a base de TiO₂, utilizando sistemas dopados com multicomponentes, com a intenção de gerar defeitos no contorno de grão destas cerâmicas, devido as pesquisas relacionadas que o comportamento não-linear de tensão em função da corrente elétrica acontece por fatores relacionados a esta região. Assim, todas as variáveis que demonstram alterações neste limite, são investigadas, propondo modificação de tamanho médio de grão, devido a alteração da densidade de contorno de grão, formação de novas fases, através de dopantes com sinterização em fase líquida ou componentes com raio iônico grande segregando nestas regiões de contorno. Ao analisar estes diversos estudos, frente a inúmeras situações de dopantes e condições de sinterização, chega-se à conclusão de que os motivos que levam os sistemas a possuírem as melhores

propriedades para utilização como varistores, ainda não foi completamente esclarecido.

Contudo, percebe-se a escassez de estudos voltados à produção de sistemas varistores binários. Este fato vai de encontro com o objetivo principal deste trabalho, investigar a influência do Ta_2O_5 como dopante, doador, nas propriedades elétricas do TiO_2 , para aplicação como varistor de baixa tensão, verificando que o raio iônico do Ta^{5+} é semelhante ao do Ti^{4+} , facilitando sua substituição na rede de TiO_2 , diminuindo a resistividade desta, doando elétrons e que esses defeitos doadores formam vacância de titânio no contorno de grão, podendo ser responsável pela formação de barreiras do tipo Schottky considerando que o oxigênio pode ser adsorvido nas interfaces e reagir com esses defeitos aceitadores.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras cerâmicas foram preparadas a partir de mistura de óxidos, buscando obter varistores de TiO_2 dopado com Ta_2O_5 . Os reagentes químicos de alta pureza (P.A.) utilizados estão apresentados na tabela abaixo, onde as impurezas contidas no TiO_2 ($\text{As} \leq 1 \text{ mg/kg}$, $\text{Fe} \leq 50 \text{ mg/kg}$, $\text{Pb} \leq 20 \text{ mg/kg}$ e $\text{Sb} \leq 50 \text{ mg/kg}$, solúvel em ácido HCl $0,5 \text{ mol/l}$, máximo $0,2\%$, perda por secagem a 105°C por 3 horas, máximo $0,5\%$, perda por ignição 800°C por 2 horas, máximo $0,5\%$) podem ser consideradas inexpressivas:

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados na obtenção de varistores.

Reagente Químico	Fórmula Molecular	P.M. [g/mol]	Pureza [%]	Fabricante
Dióxido de titânio (anatásio)	TiO_2	79,87	99,0	Vetec
Pentóxido de tântalo	Ta_2O_5	441,89	99,0	Aldrich

Para a obtenção das amostras foi utilizado o método de reação no estado sólido, no qual os componentes foram misturados estequiometricamente. Na Tabela 4.2 é apresentada as composições em porcentagem molar utilizada para cada sistema:

Tabela 4.2 – Nomenclaturas e composições utilizadas para obtenção das amostras.

Sistema	TiO_2 [% Molar]	Ta_2O_5 [% Molar]
TT0	100,0	0,0
TT1	99,5	0,5
TT2	99,0	1,0
TT3	98,5	1,5
TT4	98,0	2,0

A sequência de processamento e caracterização dos sistemas varistores, está demonstrado no fluxograma da Figura 4.1, sendo descritos nos tópicos subsequentes

cada etapa. No processamento dos óxidos, apresenta-se o processo de mistura, secagem, desaglomeração, prensagem e sinterização, seguido da caracterização, descrevendo as técnicas utilizadas para caracterização microestrutural, e elétrica dos sistemas obtidos.

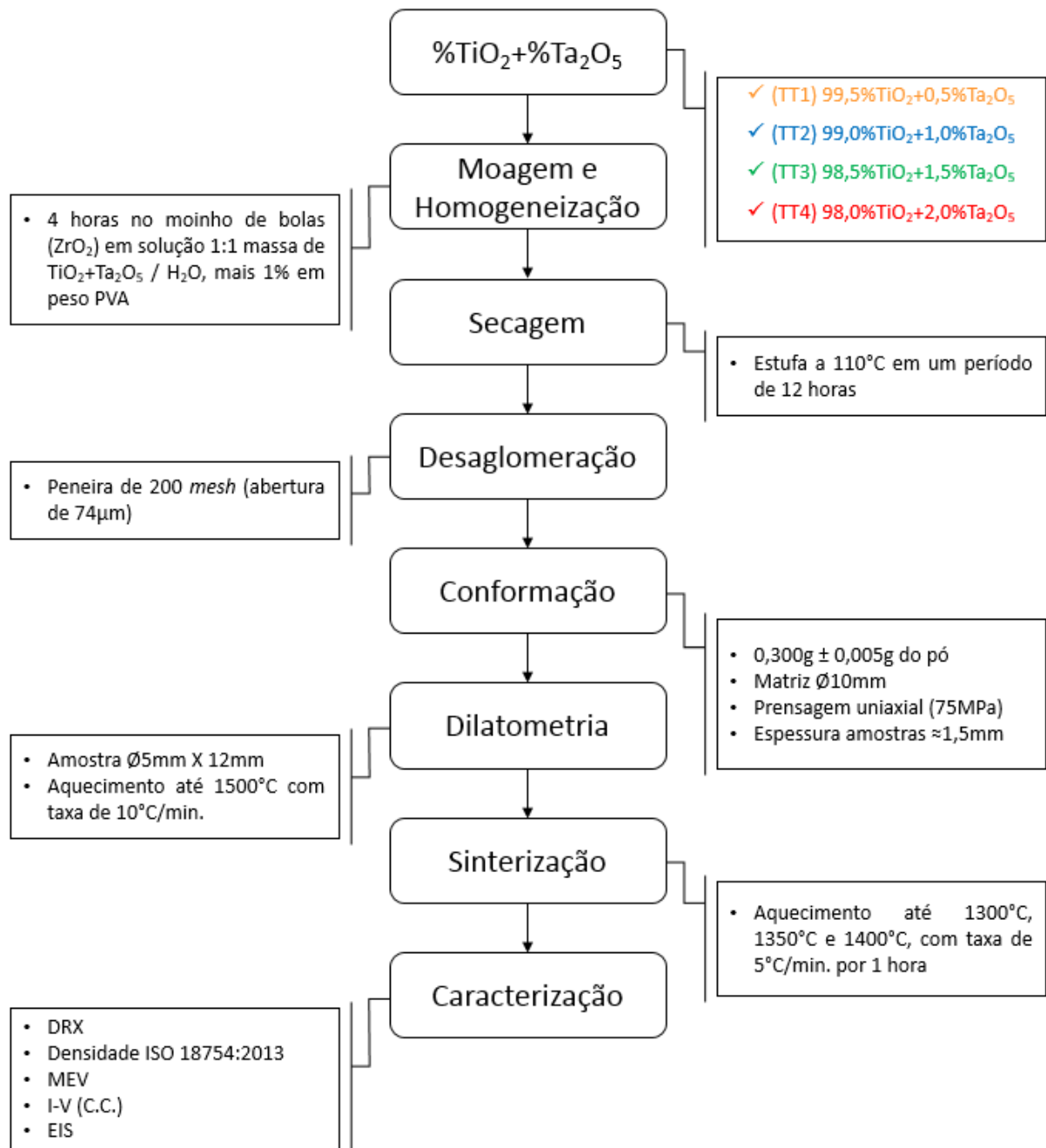


Figura 4.1 – Fluxograma para obtenção e caracterização dos sistemas varistores a base de TiO₂ dopados com Ta₂O₅.

4.1 PROCESSAMENTO

Os óxidos foram misturados em um moinho de bolas durante 4 horas, utilizando a relação 1:1 massa e água destilada, mais 1,0% de PVAI (álcool polivinílico em solução aquosa 10% em peso) como ligante, necessário para adequar a massa para a etapa de conformação por prensagem. Como agente de moagem utilizou-se bolas de zircônia com diâmetro de 5mm para assegurar uma completa homogeneização. Após homogeneização, cada mistura foi desidratada a 110°C durante 12 horas em estufa, sendo posteriormente desaglomerada em peneira de malha 200 *mesh* (abertura de 74µm).

O pó obtido foi prensado uniaxialmente a 75MPa na forma de discos (com 10,0 mm de diâmetro e 1,5mm de espessura). A quantidade de pó utilizada na conformação de cada amostra foi de aproximadamente (0,300±0,005)g.

A sinterização das amostras obtidas após a conformação do pó (corpo a verde), foi realizada ao ar, em um forno marca MAITEC® modelo FL 1.700/10 (elementos de aquecimento de dissiliceto de molibdênio MoSi₂ para altas temperaturas – 1700°C), com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto até as temperaturas de 1300, 1350 e 1400°C, permanecendo neste patamar por 1 hora e posteriormente resfriado no interior do forno até a temperatura ambiente.

4.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

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

4.2.1 Difração de Raios X

Para determinar as fases presentes nas cerâmicas, as amostras sinterizadas foram analisadas por difração de raios X, utilizando-se um difratômetro (DRX) SIEMENS® D-5000, a partir da radiação CuK α do cobre a 40kV e 40mA a uma taxa de varredura de 4°/min., 2 θ variando de 10° a 60°, em temperatura ambiente.

Este é um método de identificação de fases cristalinas muito utilizado principalmente para análise qualitativa das fases presentes. Para permitir análise dos dados obtidos destas fases, os dados foram tratados e os picos dos difratogramas

foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) por método computacional.

4.2.2 Determinação da Densidade

A densidade e porosidade aparente das amostras, após sinterização, foi analisada utilizando-se o método de Arquimedes, de acordo como a norma internacional ISO 18754:2013 – *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of density and apparent porosit*, 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 d'água, calculadas pelas seguintes equações [123]:

$$AA = \left(\frac{M_u - M_s}{M_s} \right) \cdot 100 \quad 4.1$$

$$PA = \left(\frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \right) \cdot 100 \quad 4.2$$

$$DA = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \cdot \rho_L \quad 4.3$$

$$DA_R = \left[\frac{1}{(\%_{Ta_2O_5} \cdot \rho_{Ta_2O_5}) + (\%_{TiO_2} \cdot \rho_{TiO_2})} \right] \cdot DA \quad 4.4$$

Onde:

AA – água absorvida [%];

PA – porosidade aparente [%];

DA – densidade aparente [g];

DA_R – densidade aparente relativa [%]

M_u – massa do corpo de prova úmido [g];

M_i – massa do corpo de prova imerso em água [g];

M_s – massa do corpo de prova seco a 110°C [g];

$\rho_{Ta_2O_5}$ – densidade do Ta₂O₅ [g/cm³];

ρ_{TiO_2} – densidade do TiO₂ [g/cm³];

ρ_L – densidade do meio líquido [g/cm³];

%_{Ta₂O₅} – porcentagem molar do Ta₂O₅ [%];

%_{TiO₂} – porcentagem molar do TiO₂ [%].

4.2.3 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 ($d(L)/L_0$) e a taxa de retração linear ($d(dL/L_0)/dT$) em função da temperatura do TiO₂ puro foi analisado em um dilatômetro óptico modelo HSM ODHT1400 (*Expert System Solutions*). As amostras na forma de discos (Ø 5mm x 12mm), foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min até uma temperatura de 1500°C.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a morfologia e tamanho dos grãos bem como presença de fases cristalinas e porosidade presente na microestrutura. As amostras foram lixadas com lixas de diferentes granulometrias (300, 600 e 1200), polidas com pasta de alumina (3,00 e 1,00µm) e diamante (1,00 e 0,25µm) seguido de ataque térmico a uma temperatura 50°C abaixo da temperatura de sinterização por um período de 15 minutos.

As microestruturas das amostras foram analisadas por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL 30 da marca PHILIPS®. A identificação dos elementos presentes foi feita pela técnica de espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS), no mesmo equipamento.

O tamanho médio de grãos foi obtido pelo método dos interceptos da norma ASTM E112:2013 – *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size* [124].

4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Na caracterização elétrica, as amostras foram metalizadas, por meio da deposição de tinta prata sobre as faces formando um filme fino, estabelecendo um contato elétrico nas pastilhas, seguido de um tratamento térmico a 400°C por 20 minutos para evaporação do solvente presente na solução de prata estabelecendo melhor aderência da prata à cerâmica. 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.

4.3.1 Medidas em Corrente Contínua em Temperatura Ambiente

As propriedades elétricas foram avaliadas por meio da análise do coeficiente de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f). Para realizar o ensaio, utilizou-se de uma fonte, modelo 237 da marca KEITHLEY® operando como fonte de tensão e medidora de corrente em temperatura ambiente.

Posterior a plotagem da curva de campo elétrico e densidade de corrente é possível realizar o cálculo de α , através da regressão linear da curva em escala logarítmica a partir de 1mA/cm², no ponto da curva de encontro deste valor no eixo das ordenadas é obtido o valor do campo elétrico de ruptura. Assim a corrente de fuga pode ser definida, sendo convencionalmente o valor da corrente no ponto da curva cujo valor é 80% da E_r .

4.3.2 Medidas em Corrente Contínua em Função da Temperatura

As medidas de corrente elétrica e tensão elétrica em corrente contínua, foram realizadas em função da temperatura, utilizando uma fonte de tensão estabilizada modelo 237 da marca KEITHLEY®, foram obtidas em temperaturas entre 25 e 200°C, com intervalos de medição a cada 25°C.

Admitindo-se que a condução de corrente segue o modelo de emissões tipo Schottky, foi determinada a altura e largura da barreira de potencial, aplicando a equação 3.22, que representa este modelo. Verificando que estas propriedades

compõem uma função exponencial, aplica-se logaritmo em ambos os lados da equação, obtendo a equação abaixo:

$$\ln(J) = \ln(A_R) + 2\ln(T) - \left(\frac{\varphi_b}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\beta}{k_B T}\right)(E^{1/2}) \quad 4.5$$

A partir desta equação construiu-se um gráfico $\ln(J)$ em função de $E^{1/2}$ para os valores válidos da região linear da curva de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico aplicado (E), ou seja, onde o campo elétrico é menor que o campo elétrico de ruptura, nesta região a condução é muito sensível a temperatura, sendo termicamente ativa, assim é possível determinar a constante β , através da inclinação das retas. A constante β , é inversamente dependente da largura da barreira de potencial (δ), calculada pela equação 4.6.

Para se determinar a altura da barreira de potencial (φ_b), foi obtido os valores da intersecção da extrapolação do gráfico de $\ln(J)$ em função $E^{1/2}$ em $E^{1/2} = 0$, e plotado novo gráfico destes valores em função de $1/T$, obtendo a magnitude da barreira de potencial através da inclinação desta reta.

$$\beta \propto \frac{1}{\sqrt{n_g \delta}} \quad 4.6$$

4.3.3 Medidas com Resposta em Frequência

As medidas elétricas pela técnica de espectroscopia de impedância foram realizadas através de um potenciostato modelo PGSTAT 302N da Metrohm Autolab B. V.® em temperaturas entre 350 e 550°C, a cada 50°C, para um intervalo de frequências entre 1Hz e 1MHz. Os resultados foram analisados pelo programa de análise de impedância Nova® (Versão 2.1.2).

Os valores das energias de ativação foram calculados pela equação 3.51, através da aplicação do logaritmo em ambos os lados da equação:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \left(\frac{E_a}{k_B}\right) \left(\frac{1}{T}\right) \quad 4.7$$

Determinou-se a condutividade elétrica (σ) através da equação 3.52, onde o valor da resistência das amostras é obtido da aproximação do encontro do semicírculo com o eixo X do gráfico de Nyquist, sendo o valor obtido no primeiro semicírculo referente ao grão e o valor do segundo semicírculo referente ao contorno de grão da cerâmica policristalina. Assim, a energia de ativação para a condução do grão ($E_{a,g}$) e do contorno de grão ($E_{a,cg}$) pode ser obtida a partir da inclinação das retas plotadas para cada parcela do $\ln(\sigma)$ em função de $1/T$.

Através da análise dos dados da capacitância no plano complexo (C' em função de C''), determinou-se a frequência de relaxação dos sistemas estudados, possibilitando realizar as medidas Mott-Schottky, aplicando para esta frequência, potencial entre 0 e 7,5V (corrente contínua), com incremento de 0,5V, obtendo a capacitância como resposta ($1/C^2$).

Entretanto, a análise é realizada no gráfico de $(1/C - 1/2C_0)^2$ em função de U_{dc} (equação 3.42), possibilitando estimar a concentração de doadores (N_D), por meio da equação 3.45, a densidade de estados eletrônico (N_S), através da equação 3.46, ao passo que a largura da barreira de potencial (δ) é obtida a partir da condição de neutralidade elétrica ($N_S/N_D = 2\delta$), e a altura da barreira de potencial (φ_b) é obtida através da relação $\varphi_b = A/p.B$, onde A é a extrapolação da curva em $U_{dc} = 0$, B a inclinação desta curva e p o número de barreiras que atravessam através da espessura da amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SINTERIZAÇÃO, FORMAÇÃO DE FASES E MICROESTRUTURA DO (1-X) TiO₂ - (X) Ta₂O₅ (X=0,5, 1,0, 1,5 E 2,0%)

Os vários mecanismos envolvidos na sinterização, e a sinergia destes, despertam importância na seleção da temperatura de sinterização. É nesta etapa que a massa de partícula já conformada adquire suas propriedades finais. Uma análise de dilatométrica do TiO₂ permite realizar a escolha da temperatura de sinterização, com o objetivo de obter máxima densificação sem demasiado crescimento de grãos, verificando que as propriedades de interesse, para estas cerâmicas, possuem correlação direta com o contorno de grãos, e a grande densidade destes limites depende do controle do tamanho médio dos grãos e baixa porosidade.

A curva de retração linear ($d(L)/L_0$) do TiO₂ puro, em função da temperatura (Figura 5.1a), indica que em temperaturas até 875°C ocorreu uma pequena dilatação da amostra (0,89%). Essa dilatação é devido à expansão térmica linear do material, as partículas de contato iniciam a sinterização, onde um “pescoço” cresce através de um movimento atômico de curto alcance, formando um limite entre os grãos. Em temperaturas maiores revelou-se o processo de retração (4,14%), até o intervalo entre 1130 e 1200°C apresentando o inverso deste mecanismo, com uma dilatação de 0,67% neste intervalo, seguido do retorno da retração com um total de 11,96% de retração da amostra, devido a processos de densificação. A taxa de retração linear ($d(dL/L_0)/dT$) do TiO₂ puro, em função da temperatura (Figura 5.1b), complementa os resultados, apresentando pontos de inflexão na curva. O primeiro ocorre a 875°C, devido ao início do processo de densificação e da mudança de fase anatásio para rutilo. Nesta etapa, a região de formação do “pescoço” continua a aumentar. O segundo ponto de inflexão a 1130°C, ocorre o encontro entre os grãos (impedimento dos grãos adjacentes), gerando poros na junção, e por fim, em temperaturas acima de 1200°C, supostamente acontece a densificação, justificando a retração em temperaturas maiores, devido à eliminação dos poros. Por meio destes gráficos, para o TiO₂ puro, não podemos determinar se o ponto de máxima retração do sistema já foi alcançado, pois um novo patamar acima de 1450°C não pode ser observado.

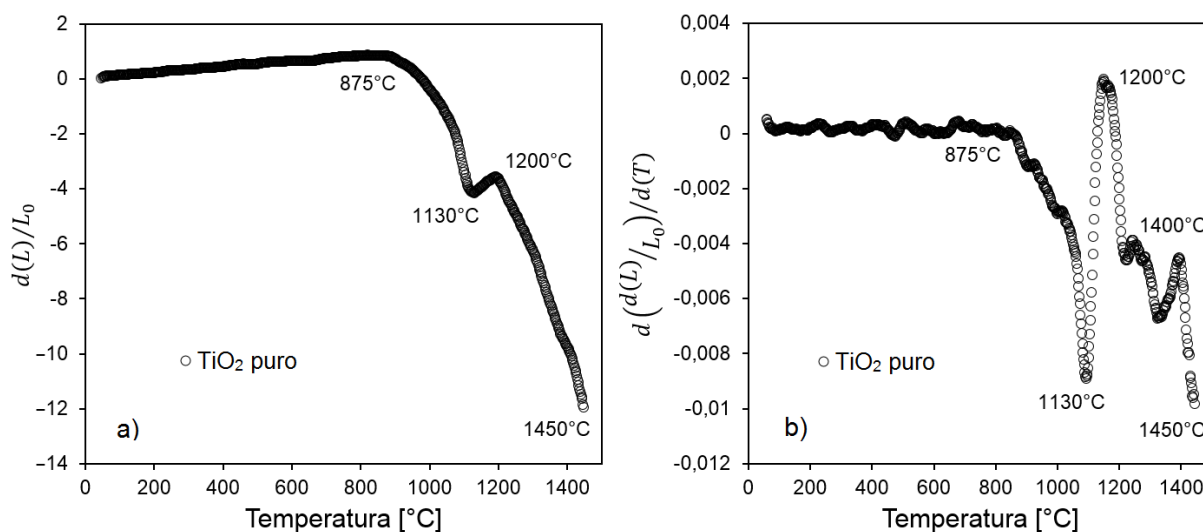


Figura 5.1 – Curvas de dilatométrica para o TiO₂ puro: a) retração linear em função da temperatura; b) taxa de retração linear em função da temperatura.

Para sistemas monofásicos a sinterização logicamente é mais simples, uma vez que as reações entre os constituintes estão descartadas e as energias envolvidas na interação entre estes componentes não precisa ser considerada. Assim, Sousa, V. C. e colaboradores (2004) apresentaram as curvas de dilatométrica para o TiO₂ dopado com Ta₂O₅, a curva de retração linear apresentou mecanismos semelhantes ao do TiO₂ puro, em 875°C existe uma inflexão na curva, devido ao início da retração da amostra, em valores próximos a 1100°C uma pequena alteração da inclinação da mesma, provavelmente pelo início da formação da fase rutilo e em temperaturas próximas a 1400°C, evidencia-se a alteração da inclinação da curva, surgindo um novo patamar indicando um mecanismo de interação do dopante. A taxa de retração linear, do mesmo sistema, exibe um mecanismo similar em temperaturas próximas a 1100°C, mas em temperaturas mais elevadas, a alteração da curva em relação ao do TiO₂ puro é evidente. Inflexões intermediárias tendem a desaparecer, podendo este fenômeno ser explicado, pela interação dos dopantes doadores (Nb⁵⁺ e Ta⁵⁺) com o TiO₂ e que este fenômeno deve ser melhor estudado [4].

Tomando como base as temperaturas observadas pelo ensaio de dilatométrica, as amostras foram submetidas à sinterização em 1300, 1350 e 1400°C, em um patamar de 1 hora, buscando evidenciar um mecanismo de interação do Ta₂O₅ na rede do TiO₂. Alguns estudos demonstraram que em temperaturas próximas a 1200°C em diversos sistemas à base de TiO₂, há um aumento da taxa de densificação,

propondo que isto ocorra devido a interação dos elementos dopantes [4,125]. Conforme o diagrama de fases $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ demonstra (Figura 5.2), a incorporação do Ta_2O_5 ao TiO_2 , dos compostos (TT1, TT2, TT3 e TT4) em temperaturas inferiores 1870°C se dá no estado sólido [126].

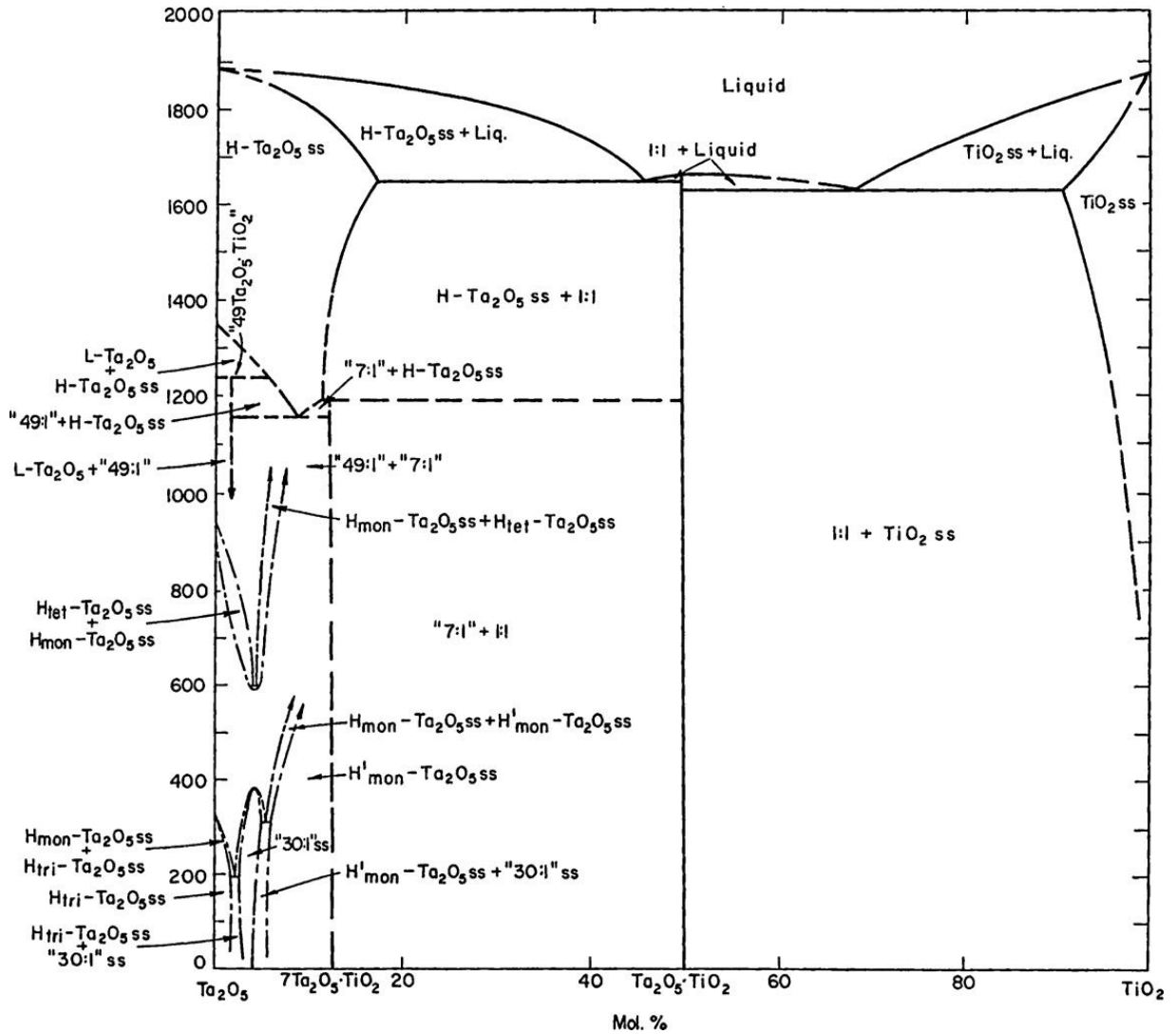


Figura 5.2 – Diagrama de fases $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

Determinado por difração de Raios X (DRX) conforme Figura 5.3, todas as composições nas três temperaturas estudadas, mostraram apenas presença da fase rutilo do TiO_2 . Este resultado já era esperado, sendo o rutilo a fase mais estável do TiO_2 em elevadas temperaturas. A formação do TiO_2 na fase rutilo se inicia em temperaturas de sinterização superiores a 800°C e é um processo irreversível [54].

A não identificação de outra fase por difração de raios X nas cerâmicas sinterizadas deve-se ao fato que, o Ta^{5+} possui raio iônico semelhante ao do Ti^{4+} , sendo incorporado a rede do TiO_2 , ou, a concentração desta fase é muito pequena, menor que o limite de detecção do equipamento. A partir destes resultados, pode-se afirmar que a quantidade de Ta_2O_5 utilizada não influencia na formação de uma segunda fase no material. Mesmo assim, outras fases só poderiam ser observadas no contorno de grão por meio de microscopia eletrônica de transmissão [127].

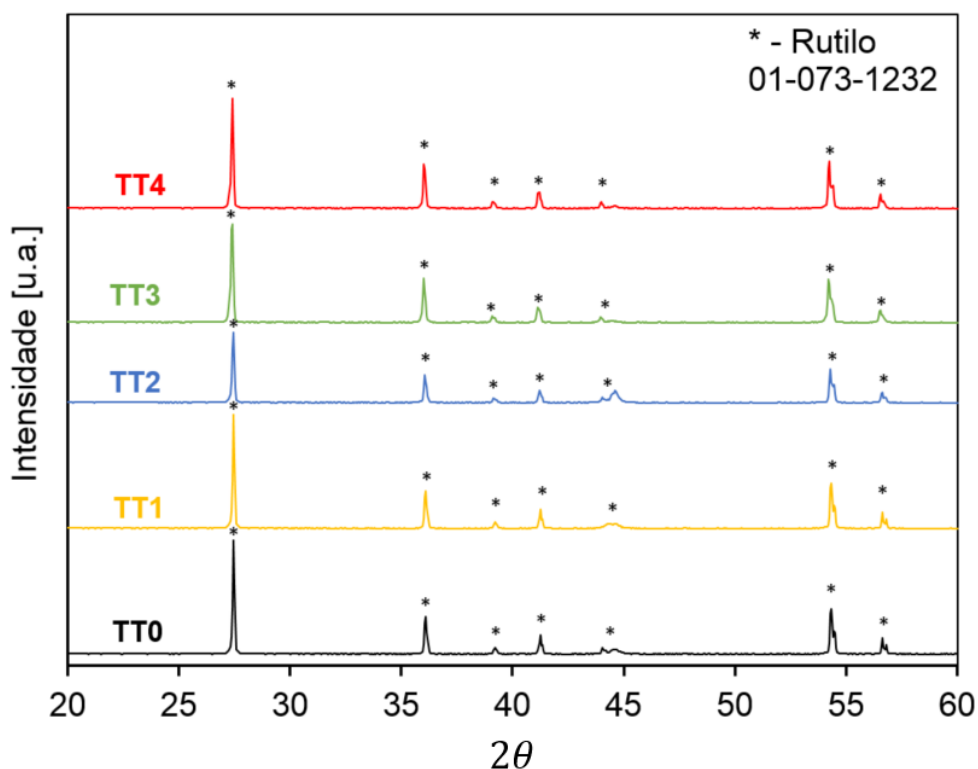


Figura 5.3 – Difratoogramas de Raios X dos sistemas TT0, TT1, TT2, TT3 e TT4 sinterizados em 1400°C.

Analisando as Tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e o gráfico da Figura 5.4, observa-se claramente a evolução do processo de densificação nas três temperaturas de sinterização utilizadas (1300, 1350 e 1400°C). A contribuição da temperatura na densificação ficou evidente, sendo as maiores densidades encontradas nas amostras sinterizadas em 1400°C, obtendo densidade aparente relativa superior a 97% em algumas amostras. Estes resultados correspondem aos apresentados em outros trabalhos. Observando que todas as temperaturas estudadas permitem a obtenção da

fase rutilo, a sinterização em 1400°C favorece a maior densificação e menor porosidade aparente em relação às demais temperaturas estudadas [113,115]. Portanto, a sinterização em 1400°C durante 1 hora é a condição ideal para obter cerâmicas de TiO₂ dopado com Ta₂O₅ com alta densificação e menor porosidade.

A adição de Ta₂O₅ também tem efeito positivo na densificação do TiO₂, através da Figura 5.4, é possível visualizar que o aumento da concentração do óxido de tântalo apresenta uma tendência ao aumento da densificação das cerâmicas. Este fato pode ser explicado, pois geralmente elétrons reúnem-se com íons de titânio formando Ti''_{Ti} , e a incorporação do Ta⁵⁺ na rede do TiO₂, aumenta a concentração de elétrons e das vacâncias de titânio, diminuindo a concentração de vacâncias de oxigênio, que promove a densificação (equação 5.1 e 5.2). No entanto, a concentração de elétrons diminuirá a resistividade dos grãos, o que facilita a difusão de íons que acelera a formação da cerâmica. O aumento da concentração do Ta₂O₅, aumenta a concentração de V'''_{Ti} que também favorece a densificação, desempenhando o efeito dominante na alta densidade das amostras [108].

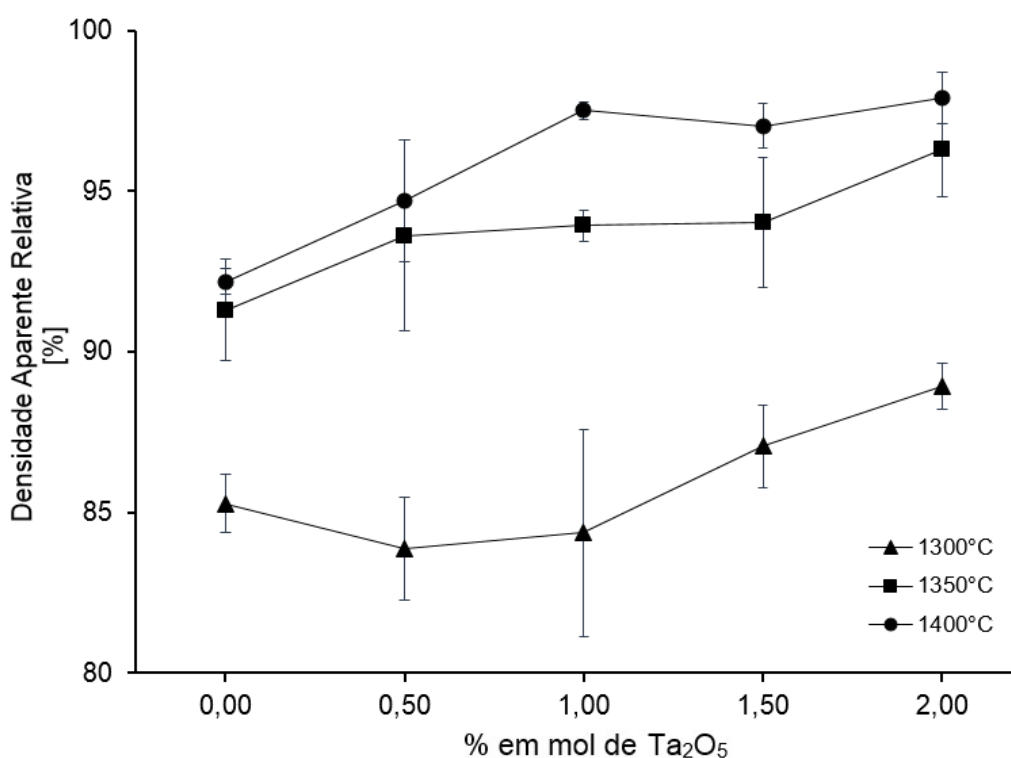


Figura 5.4 – Densidade aparente relativa (DA_R) em função da adição de Ta₂O₅ no TiO₂ para as temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C.

Tabela 5.1 – Efeito da concentração do Ta₂O₅ na absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e densidade aparente relativa (DA_R) nas amostras sinterizadas a 1300°C.

Sistemas	Absorção de Água (AA) [%]	Porosidade Aparente (PA) [%]	Densidade Aparente (DA) [g/cm ³]	Densidade Aparente Relativa (DA _R) [%]
TT0	4,48 ± 0,16	16,17 ± 0,49	3,60 ± 0,03	85,28 ± 0,92
TT1	5,15 ± 0,37	18,33 ± 1,67	3,55 ± 0,06	83,87 ± 1,61
TT2	4,70 ± 1,30	16,64 ± 4,17	3,58 ± 0,13	84,36 ± 3,23
TT3	3,18 ± 0,16	11,83 ± 0,77	3,70 ± 0,05	87,06 ± 1,28
TT4	4,15 ± 0,42	15,77 ± 1,56	3,79 ± 0,03	88,92 ± 0,71

Tabela 5.2 – Efeito da concentração do Ta₂O₅ na absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e densidade aparente relativa (DA_R) nas amostras sinterizadas a 1350°C.

Sistemas	Absorção de Água (AA) [%]	Porosidade Aparente (PA) [%]	Densidade Aparente (DA) [g/cm ³]	Densidade Aparente Relativa (DA _R) [%]
TT0	0,79 ± 0,27	3,03 ± 0,95	3,86 ± 0,06	91,31 ± 1,60
TT1	1,01 ± 0,05	4,00 ± 0,11	3,97 ± 0,12	93,62 ± 2,96
TT2	0,35 ± 0,06	1,39 ± 0,02	3,99 ± 0,02	93,93 ± 0,49
TT3	0,95 ± 0,30	3,75 ± 1,16	4,00 ± 0,08	94,01 ± 2,02
TT4	1,01 ± 0,23	4,13 ± 0,96	4,11 ± 0,06	96,30 ± 1,48

Tabela 5.3 – Efeito da concentração do Ta₂O₅ na absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA) e densidade aparente relativa (DA_R) nas amostras sinterizadas a 1400°C.

Sistemas	Absorção de Água (AA) [%]	Porosidade Aparente (PA) [%]	Densidade Aparente (DA) [g/cm ³]	Densidade Aparente Relativa (DA _R) [%]
TT0	0,49 ± 0,16	1,90 ± 0,64	3,89 ± 0,01	92,18 ± 0,40
TT1	0,26 ± 0,04	1,06 ± 0,14	4,01 ± 0,08	94,69 ± 1,90
TT2	0,22 ± 0,02	0,92 ± 0,07	4,14 ± 0,01	97,41 ± 0,27
TT3	0,25 ± 0,07	1,02 ± 0,29	4,13 ± 0,03	97,04 ± 0,69
TT4	0,35 ± 0,19	1,47 ± 0,79	4,18 ± 0,29	97,92 ± 0,68

A microscopia eletrônica de varredura das amostras sinterizadas em 1300, 1350 e 1400°C, corroboram com os resultados das medidas de densidade e porosidade obtidas pelo método de Arquimedes. As Figura 5.5 a 5.7, apresentam a evolução da microestrutura em função da temperatura de sinterização, onde, em temperaturas mais baixas (Figura 5.5), é clara a alta porosidade das amostras, correlacionando com os valores da Tabela 5.1, 5.2 e 5.3, estas amostras possuem aproximadamente porosidade aparente entre 11 e 18%, valores muito superiores das amostras sinterizadas em temperaturas mais altas (1350 e 1400°C) que apresentam valores abaixo de 4%, sendo os menores valores de porosidade aparente obtidos nas amostras sinterizadas em 1400°C, aproximadamente 1%, o que é conclusivo com as imagens obtidas (Figura 5.7).

Analisando a morfologia das amostras sinterizadas em 1300°C (Figura 5.5), é possível verificar uma distribuição heterogênea do tamanho de grão, por se tratar da fase inicial da sinterização da cerâmica, sendo facilmente observado para a composição de 0,5% em mol de Ta₂O₅ através da Figura 5.5a, a interação de partículas menores (>1µm) com grãos maiores. Estas amostras apresentaram tamanho médio de grão entre 1,8 e 2,6µm conforme Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Efeito da temperatura de sinterização no tamanho médio de grão das amostras obtidas.

Sistemas	Tamanho Médio de Grão em 1300°C \bar{d} [µm]	Tamanho Médio de Grão em 1350°C \bar{d} [µm]	Tamanho Médio de Grão em 1400°C \bar{d} [µm]
TT1	1,84 ± 0,16	1,44 ± 0,14	3,90 ± 0,71
TT2	2,67 ± 0,09	1,49 ± 0,18	3,78 ± 0,73
TT3	1,97 ± 0,18	1,53 ± 0,19	4,20 ± 1,01
TT4	2,45 ± 0,43	1,65 ± 0,13	7,53 ± 1,34

Em temperaturas mais elevadas de sinterização, 1350°C, (Figura 5.6), as amostras revelam grãos com estrutura mais alongada, sugerindo uma maior coalescência entre os grãos, e uma distribuição mais homogênea do tamanho médio de grão entre 1,4 e 1,6µm. A microestrutura típica de sistema varistor a base de TiO₂ é apresentada na Figura 5.7, correspondendo as amostras sinterizadas em 1400°C, com microestrutura uniforme e tamanho médio de grão entre 3,9 e 7,5µm, sem a

existência de uma segunda fase no contorno de grão, o que propõem a substituição completa dos íons de tântalo na rede do TiO_2 .

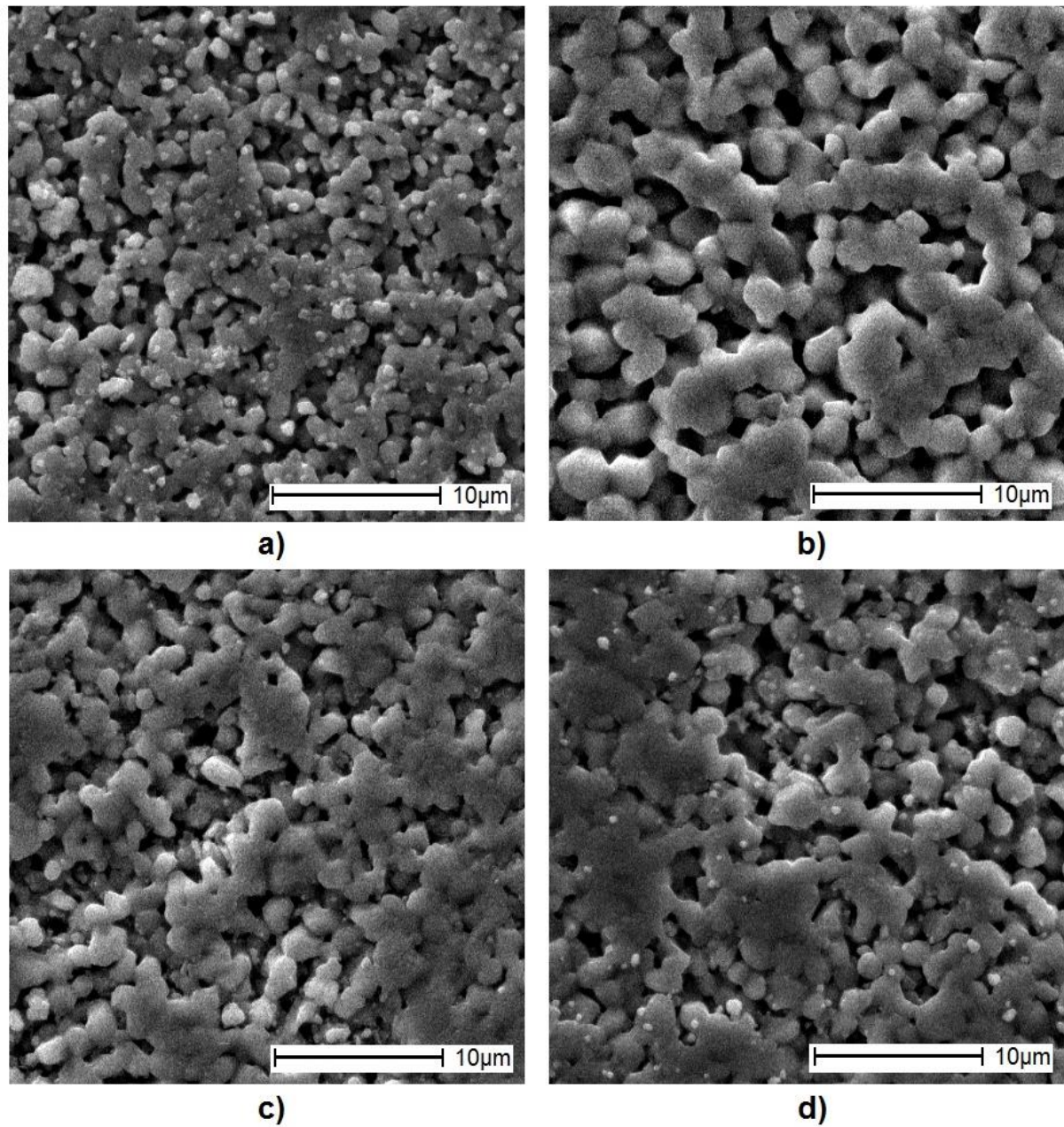


Figura 5.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sinterizadas a 1300°C. a) TT1; b) TT2; c) TT3; d) TT4.

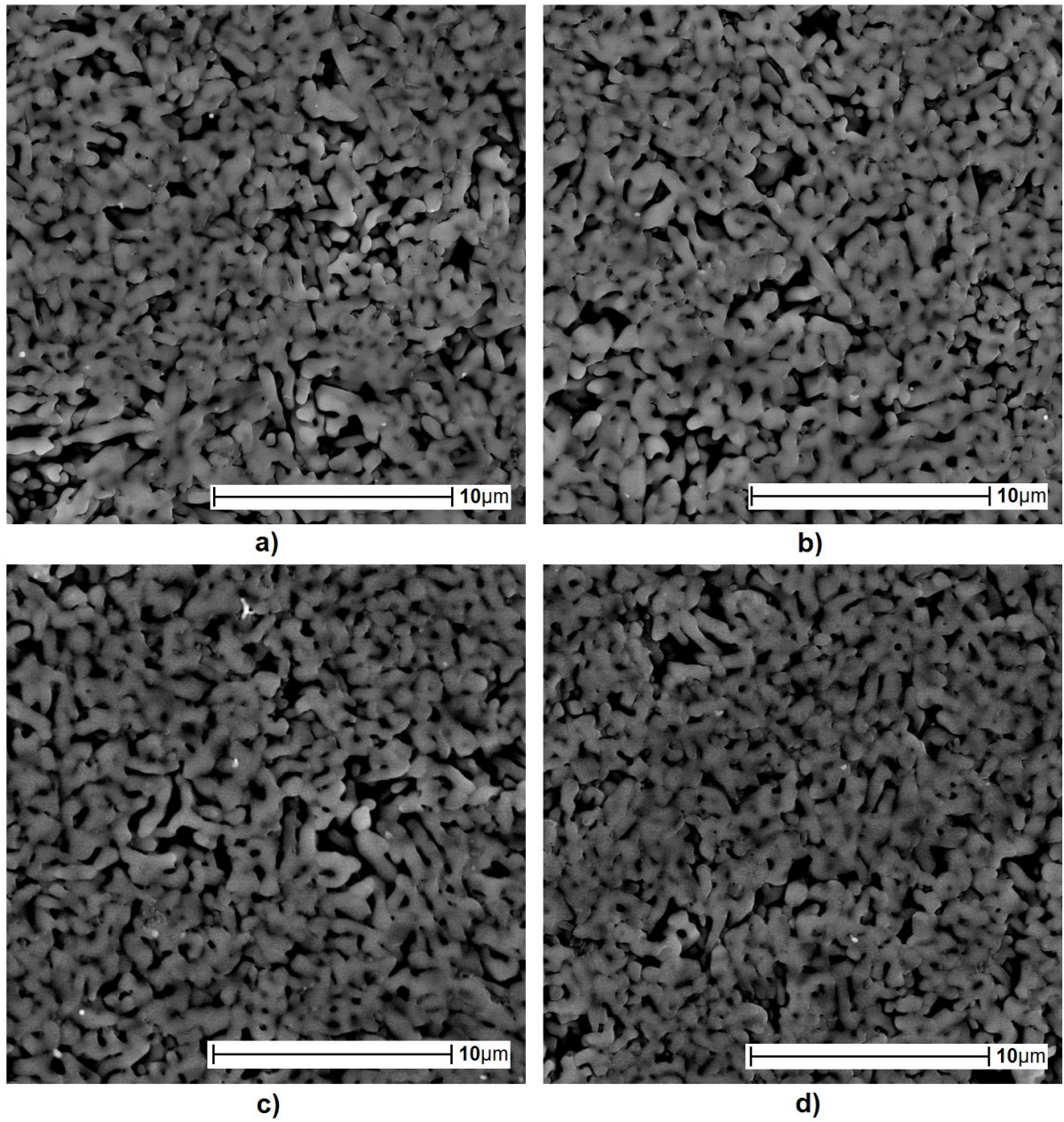


Figura 5.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sinterizadas a 1350°C. a) TT1; b) TT2; c) TT3; d) TT4.

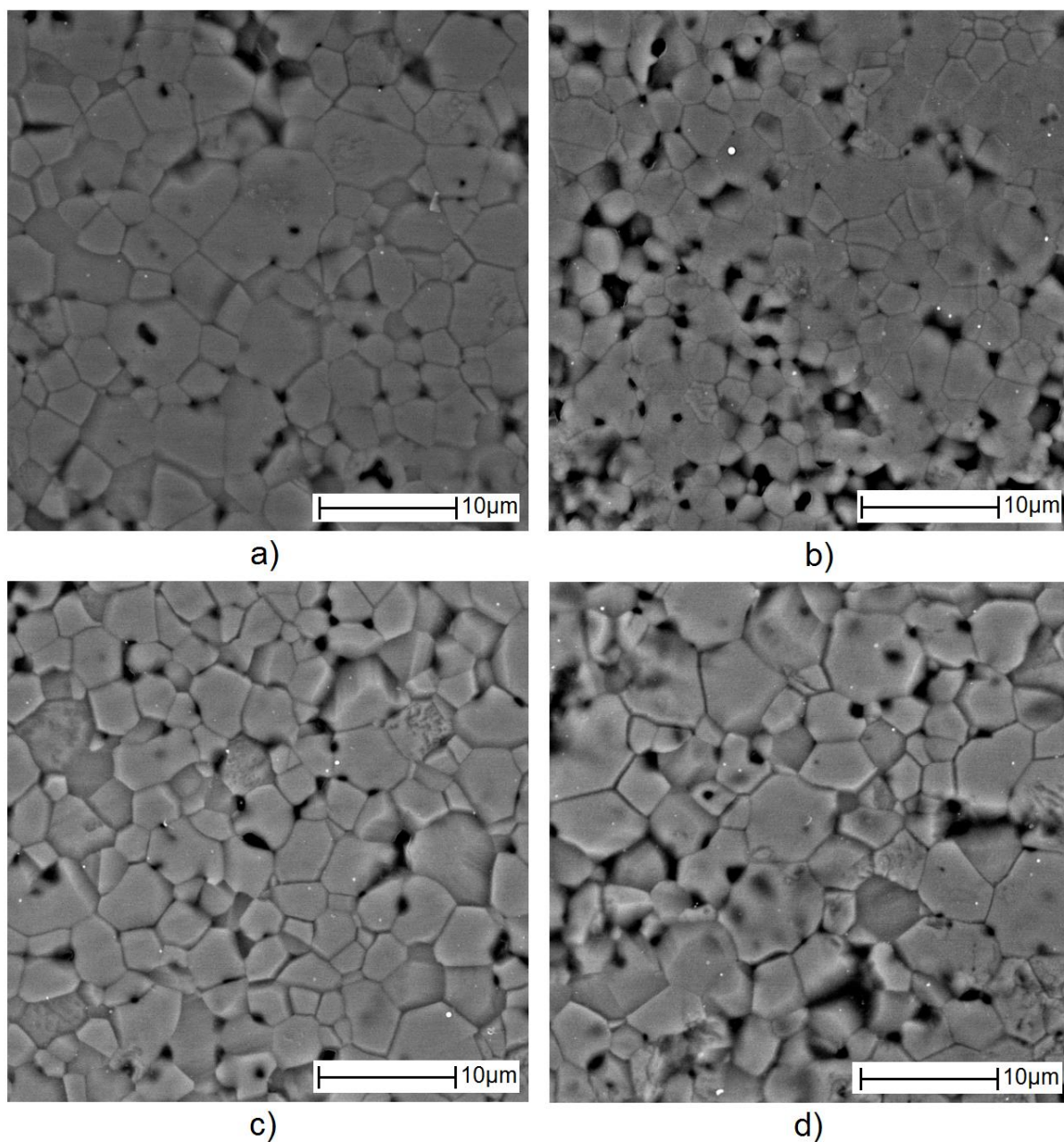


Figura 5.7 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sinterizadas a 1400°C. a) TT1; b) TT2; c) TT3; d) TT4.

Utilizando a técnica BSE (*backscattering electron*) em conjunto com o EDS (*Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy*) acoplado ao microscópio de eletrônico de varredura, buscou-se identificar quais as fases presentes nestas microestruturas. Nas amostras sinterizadas em 1350°C (Figura 5.8), foi possível observar, por contraste de número atômico, a existência de uma segunda fase dispersa sobre a superfície das cerâmicas, onde o EDS (Figura 5.9b) revelou a existência do tântalo nesta fase,

possivelmente pela baixa energia envolvida na cinética de sinterização neste patamar, não houve substituição do Ta^{5+} na rede do TiO_2 , o que não é conclusivo, pois conforme é apresentado na Figura 5.10c, detectou-se a presença de uma pequena quantidade do tântalo no grão, ou seja, uma parcela do dopante está presente na rede do TiO_2 , sugerindo a existência de defeitos eletrônicos do tipo doadores (Ta_{Ti}^{\bullet}). Através da análise da Figura 5.10a, em conjunto com o EDS (Figura 5.10b), seria fácil esperar que em temperaturas mais elevadas, ocorresse a segregação substancial de tântalo no contorno de grão desta cerâmica. Entretanto, estudando a evolução da microestrutura frente à temperatura de sinterização, as amostras sinterizadas em $1400^{\circ}C$ (Figura 5.11), não apresentaram a formação de uma segunda fase, onde, as medidas do EDS revelaram pequenas quantidades de tântalo em uma matriz de titânio, tanto no grão (Figura 5.11b), como no contorno de grão (Figura 5.11c). Este resultado indica a incorporação do Ta^{5+} na rede do TiO_2 , propondo a formação de defeitos conforme a equação 5.4.

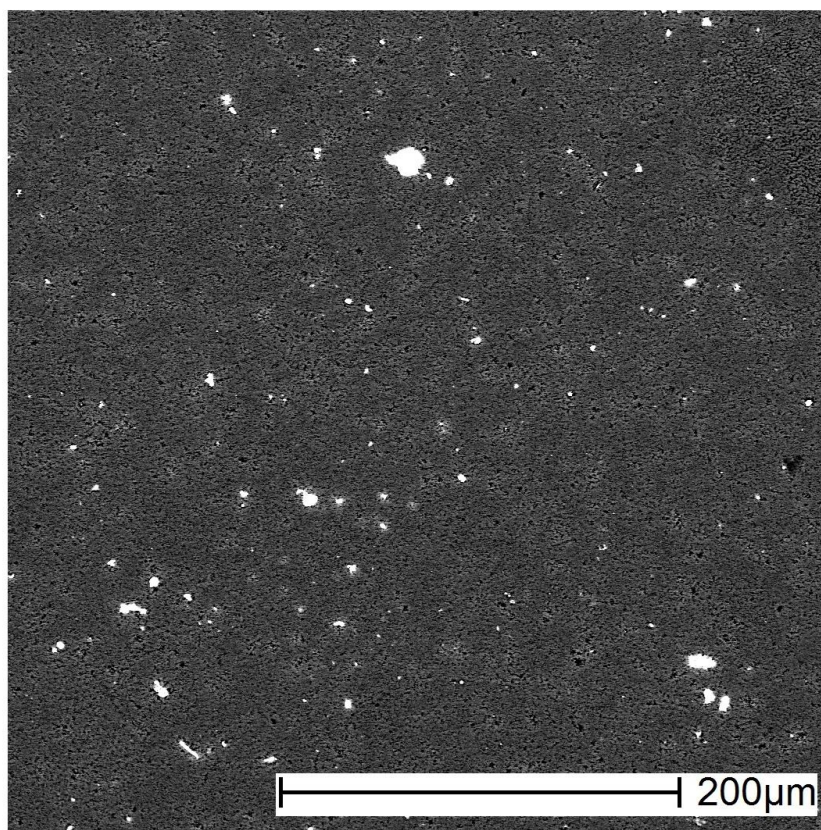


Figura 5.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentando matriz típica das amostras sinterizadas a $1350^{\circ}C$ (TT4).

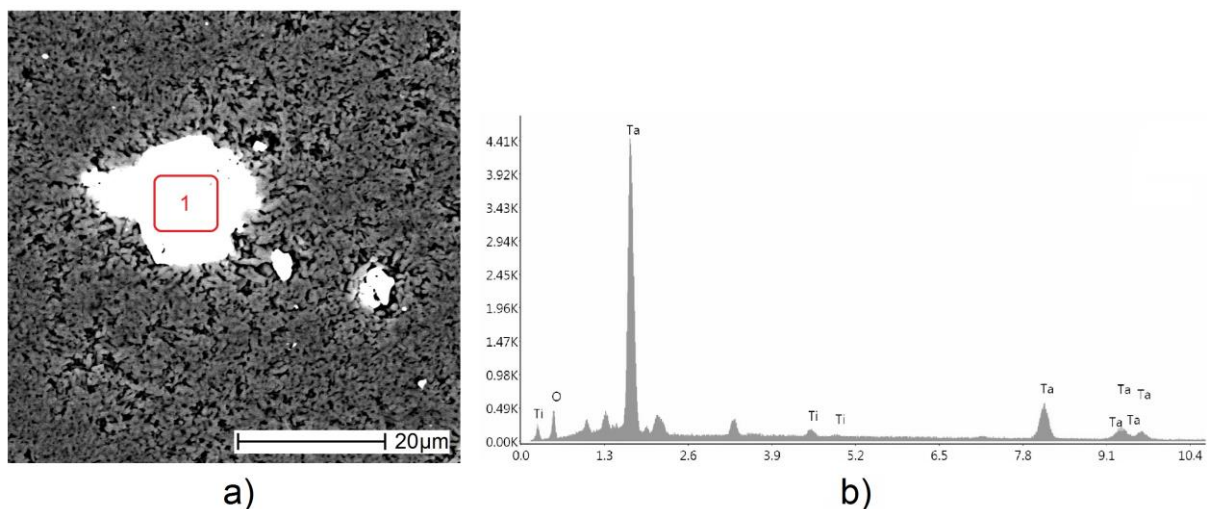


Figura 5.9 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) amostra sinterizada em 1350°C contendo 2% em mol de Ta₂O₅. a) Região ampliada; b) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 1.

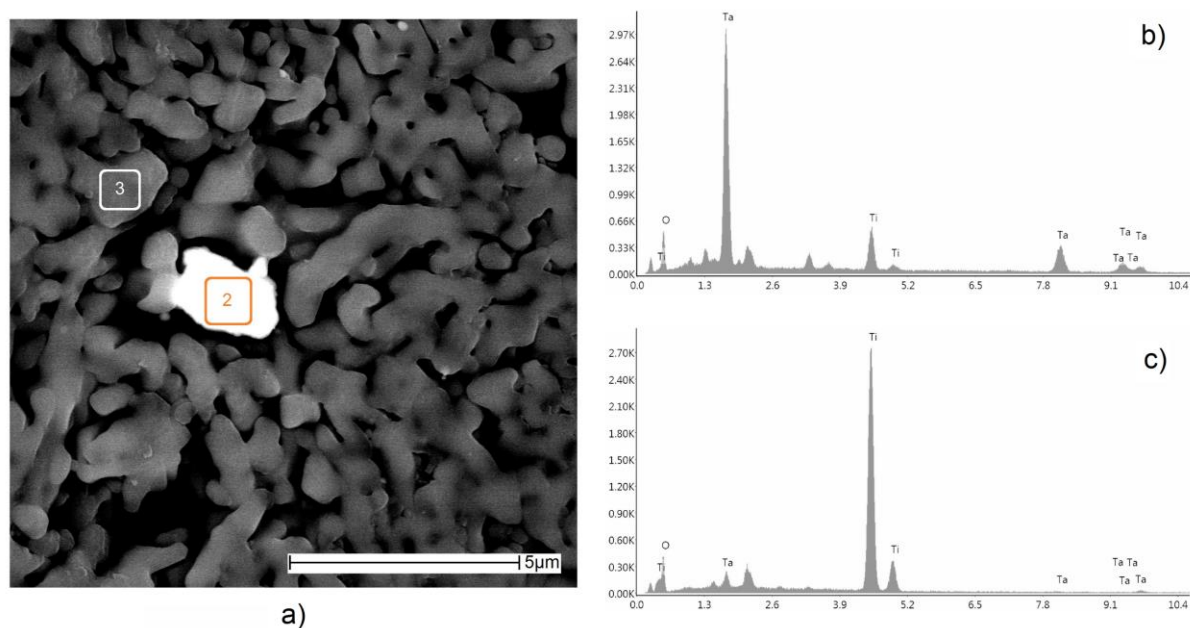


Figura 5.10 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) amostra sinterizada em 1350°C contendo 2% em mol de Ta₂O₅. a) Região ampliada; b) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 2; c) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 3.

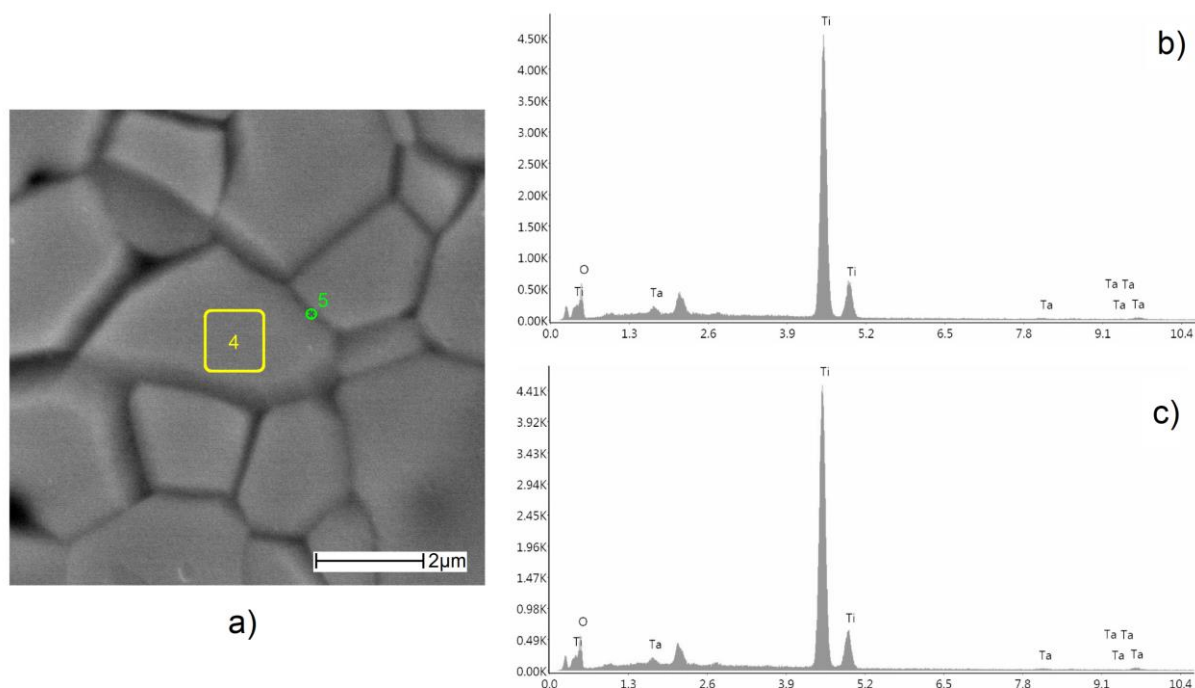


Figura 5.11 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) amostra sinterizada em 1400°C contendo 2% em mol de Ta₂O₅. a) Região ampliada; b) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 4; c) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 5.

A microscopia de amostras fraturadas contendo 2% em mol de Ta₂O₅, e sinterizadas em 1400°C, foram analisadas (Figura 5.12) e identificou-se no contorno de grão do interior das cerâmicas, uma fase (região mais clara) diferente da apresentada no grão (região mais cinzenta). O EDS desta região (Figura 5.12b), apontou um pico de energia mais elevado, referente a uma maior presença de oxigênio em relação a região do grão fraturado (Figura 5.12c). O titânio pode formar uma grande gama de óxidos, o que sugere, que no contorno de grão desta cerâmica, o TiO₂ e outra composição química formada por Ta⁵⁺ e Ti⁴⁺ em uma maior porcentagem de oxigênio possam coexistir, e esta nova fase facilita a condução no contorno de grão, prejudicando o comportamento não-linear destas cerâmicas.

Através do mapeamento de elementos químicos por EDS (Figura 5.13 e 5.16) das amostras contendo 2% em mol de Ta₂O₅ sinterizadas em 1400°C, é observável a distribuição homogênea dos elementos na matriz cerâmica, o que é relatado em outros trabalhos utilizando Ta₂O₅ como dopante [120].

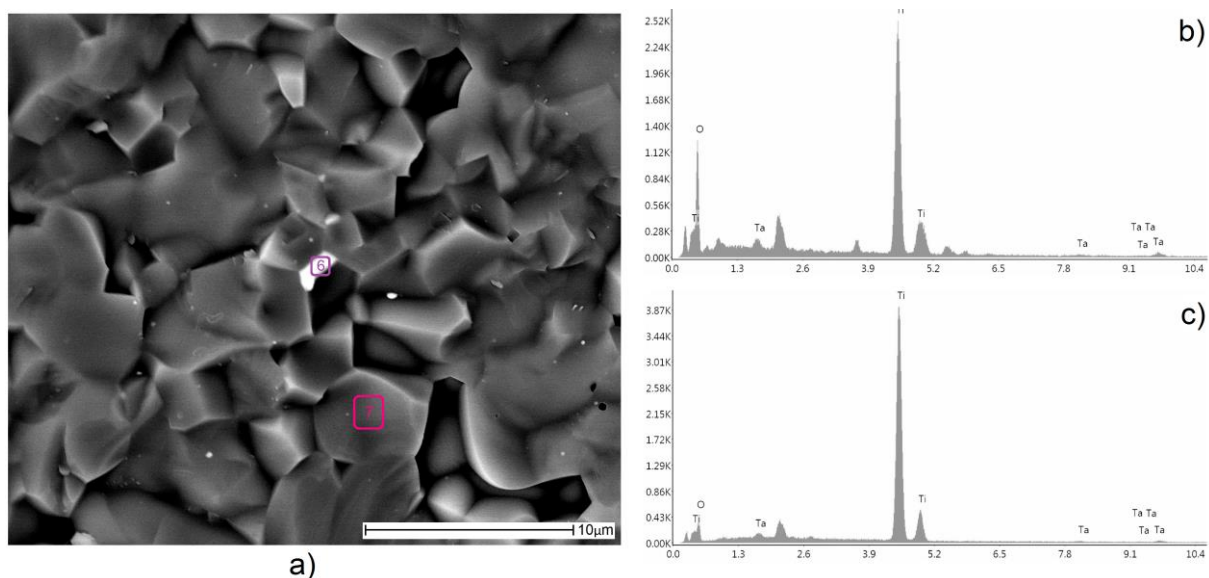


Figura 5.12 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) amostra sinterizada em 1400°C contendo 2% em mol de Ta_2O_5 . a) Região ampliada da superfície de fratura; b) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 6; c) Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da região 7.

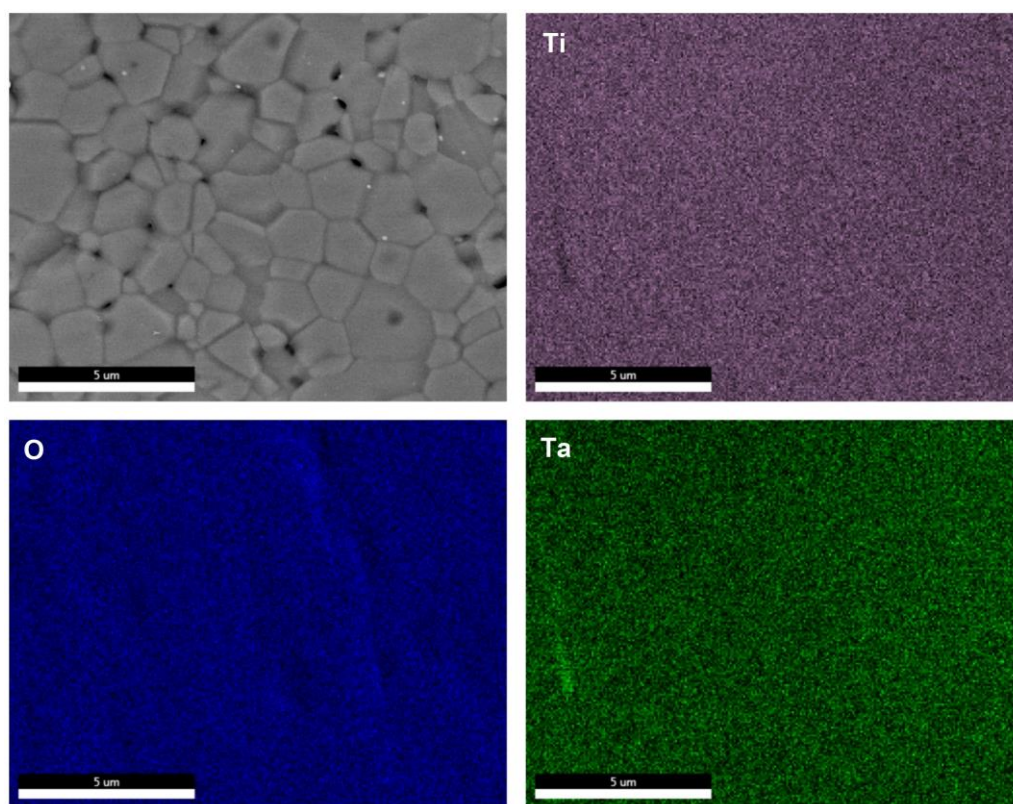


Figura 5.13 – Mapeamento de elementos químicos por EDS do sistema contendo 2% em mol de Ta_2O_5 sinterizado em 1400°C. Elementos apresentados individualmente.

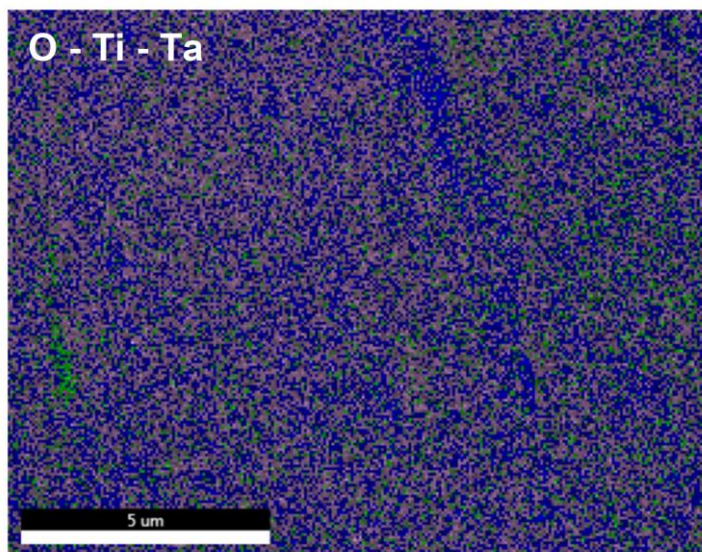


Figura 5.14 – Mapeamento de elementos químicos por EDS do sistema contendo 2% em mol de Ta_2O_5 sinterizado em $1400^\circ C$. Elementos sobrepostos, Ti (magenta), O (azul) e Ta (verde).

A microestrutura pode ser considerada como o caminho através do qual todas as propriedades, físicas, químicas, e elétricas dos varistores são manifestadas, portanto, os parâmetros de sinterização são de fundamental importância, durante este processo é que ocorre a distribuição dos elementos envolvidos na composição da cerâmica semicondutora, de tal modo que a fronteira entre os grãos torna-se altamente resistiva, e o interior do grão torna-se condutivo, sendo que as propriedades semicondutoras, estão diretamente ligadas a estas fronteiras, a formação de defeitos eletrônicos, a alta densidade sem demasiado crescimento de grão é a situação ideal para obter varistores de baixa tensão. Assim, as cerâmicas sinterizadas em temperaturas mais altas ($1400^\circ C$), apresentaram estrutura típica de sistemas varistores a base de TiO_2 , com baixa porosidade e alta densidade em grande extensão, mesmo sem segregação de uma segunda fase formada pelo tântalo no contorno de grãos, o que é esperado, propondo a substituição do Ti^{4+} ($0,061nm$) pelos íons de Ta^{5+} ($0,064nm$), diminuindo a resistividade da rede do TiO_2 , doando elétrons, favorecendo a característica semicondutora destas cerâmicas.

5.2 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS

As propriedades elétricas dos varistores, como já comentado, estão intimamente ligadas à formação de defeitos nestas cerâmicas semicondutoras. O TiO_2 possui um intervalo de banda relativamente grande (3,05eV), sendo um material isolante na temperatura ambiente. A adição do Ta_2O_5 como dopante, disponibiliza a substituição de Ti^{4+} pelo Ta^{5+} promovendo a formação de defeitos nas amostras, atua como doador quando dissolvido na rede do TiO_2 , criando camadas de depleção nos limites de grãos levando à formação de uma barreira de potencial. A diminuição da resistência do grão também facilita a formação das barreiras nos limites dos grãos pela adsorção de oxigênio. Assim, a dissolução de Ta em grãos de rutilo dará lugar ao comportamento semicondutor da cerâmica.

A evolução do comportamento não-linear, em relação a temperatura de sinterização, das amostras de TiO_2 dopadas com 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0% em mol de Ta_2O_5 , está apresentado nas Figura 5.15 a 5.17.

Todas as amostras sinterizadas em 1300°C (Figura 5.15) apresentaram comportamento mais próximo ao linear, o que já era esperado devido à alta porosidade das mesmas e a baixa densidade em relação às demais temperaturas de sinterização, pois as características semicondutoras estão relacionadas a fatores existentes no contorno de grão das cerâmicas. A amostra de TiO_2 puro demonstrou uma relação do campo elétrico em função da densidade de corrente, fortemente linear, em comparação às demais composições, sendo possível afirmar que a mudança deste comportamento, se deve à adição do Ta_2O_5 , fato que pode ser melhor interpretado analisando a Tabela 5.5, onde o valor do coeficiente de não-linearidade das amostras tende a aumentar em concentrações maiores de Ta_2O_5 . Estes resultados precisam ser otimizados, uma vez que a aplicação para varistores de baixa tensão requer um coeficiente de não-linearidade mais elevado, e uma tensão de ruptura menor do que as apresentadas nestas amostras sinterizadas em 1300°C.

Para as composições sinterizadas em 1350°C, as curvas (Figura 5.16) apresentam comportamento característicos de varistores, com exceção do TiO_2 puro, que se mostrou novamente de forma resistiva, assim, é possível afirmar os efeitos positivos da adição de Ta_2O_5 nas propriedades elétricas semicondutoras. Através da análise dos dados da Tabela 5.6, é apreciável o melhor desempenho dos sistemas

sinterizados em 1350°C, com coeficientes de não-linearidade superiores a 2,40 e campo elétrico de ruptura inferiores às amostras sinterizadas em 1300°C. O sistema contendo 0,5% em mol de Ta₂O₅ (TT1) apresentou um coeficiente não-linear de 3,50, mas com um campo elétrico de ruptura mais elevado em relação as demais composições, com 476,8V/cm, e, em comparação, uma alta corrente de fuga de 0,175mA. Ao analisar o formato desta curva, é possível evidenciar o início da região de pós-ruptura. As demais composições, apresentaram condições uniformes, com pequenas alterações de coeficiente não-linear, de 2,54 para 3,19, com o acréscimo de Ta₂O₅ de 1,0% para 2,0% em mol, ocorrendo o mesmo com o campo elétrico de ruptura, de 126,8V/cm para 252,4V/cm, a corrente de fuga diminuiu de forma sensível a adição do dopante de 0,168mA para 0,164mA, a densidade das amostras deste segundo grupo, também tem um aumento com o aumento da concentração do dopante. Estes resultados podem ser explicados através da influência do Ta₂O₅ na formação de defeitos na rede do TiO₂ e da maior densificação das amostras em relação à temperatura de sinterização de 1300°C, o que colaborou na evolução das características semicondutoras destes sistemas sinterizados em 1350°C.

Quando a temperatura de sinterização passa a ser de 1400°C, observando as curvas da Figura 5.17 e analisando a Tabela 5.7, confirma-se a evolução do comportamento semicondutivo das amostras, obtendo um coeficiente de não-linearidade de 5,33 e campo elétrico de ruptura de 38,4V/cm para a amostra contendo 1,0% em mol de Ta₂O₅ (TT2) correspondendo ao melhor resultado, com baixíssima corrente de fuga de 0,05mA. As demais composições também obtiveram melhor desempenho, em relação às amostras sinterizadas em temperaturas inferiores, apresentando um baixo campo de ruptura e baixa corrente de fuga, ideais para varistores de baixa tensão. Estas curvas apresentaram o início da região de pós-ruptura para valores de densidade de corrente acima de 18mA/cm². Esta região possui alta densidade de corrente e a característica é novamente linear, mas com a tensão aumentando mais rapidamente com a corrente que na região de não-linearidade e é uma região altamente afetada pela temperatura. Em relação ao comportamento, frente à concentração de dopante, observa-se um aumento do desempenho das características semicondutoras até a composição de 1,0% em mol de Ta₂O₅ (TT2), partindo de um coeficiente não-linear de 4,07 e campo elétrico de ruptura de 83,4V/cm e corrente de fuga de 0,11mA para a composição contendo 0,5% em mol de Ta₂O₅

(TT1), em valores superiores da concentração de Ta₂O₅ (1,5 e 2,0% em mol) o desempenho frente a semicondutividade são prejudicados, apresentando menor coeficiente de não-linearidade.

Tabela 5.5 – Efeito da concentração do Ta₂O₅ no coeficiente não-linear (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f) para as amostras sinterizadas em 1300°C.

Sistemas	α	E_r [V/cm]	I_f [mA]
TT0	-	-	-
TT1	1,12 ± 0,15	745,7 ± 48,4	0,246 ± 0,032
TT2	1,03 ± 0,10	448,8 ± 112,8	0,254 ± 0,019
TT3	1,37 ± 0,16	1410,1 ± 407,1	0,202 ± 0,035
TT4	1,39 ± 0,23	834,5 ± 285,8	0,246 ± 0,011

Tabela 5.6 – Efeito da concentração do Ta₂O₅ no coeficiente não-linear (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f) para as amostras sinterizadas em 1350°C.

Sistemas	α	E_r [V/cm]	I_f [mA]
TT0	-	-	-
TT1	3,50 ± 0,13	476,86 ± 27,65	0,175 ± 0,004
TT2	2,54 ± 0,25	126,84 ± 12,04	0,168 ± 0,001
TT3	2,49 ± 0,11	205,08 ± 3,48	0,166 ± 0,002
TT4	3,19 ± 0,31	252,41 ± 32,82	0,164 ± 0,007

Tabela 5.7 – Efeito da concentração do Ta₂O₅ no coeficiente não-linear (α), campo elétrico de ruptura (E_r) e corrente de fuga (I_f) para as amostras sinterizadas em 1400°C.

Sistemas	α	E_r [V/cm]	I_f [mA]
TT0	1,05 ± 0,12	10,34 ± 0,20	0,207 ± 0,002
TT1	4,07 ± 0,41	83,39 ± 4,63	0,111 ± 0,012
TT2	5,33 ± 0,32	38,41 ± 3,77	0,058 ± 0,004
TT3	3,61 ± 0,09	60,81 ± 3,97	0,107 ± 0,019
TT4	3,29 ± 0,27	41,80 ± 3,07	0,090 ± 0,001

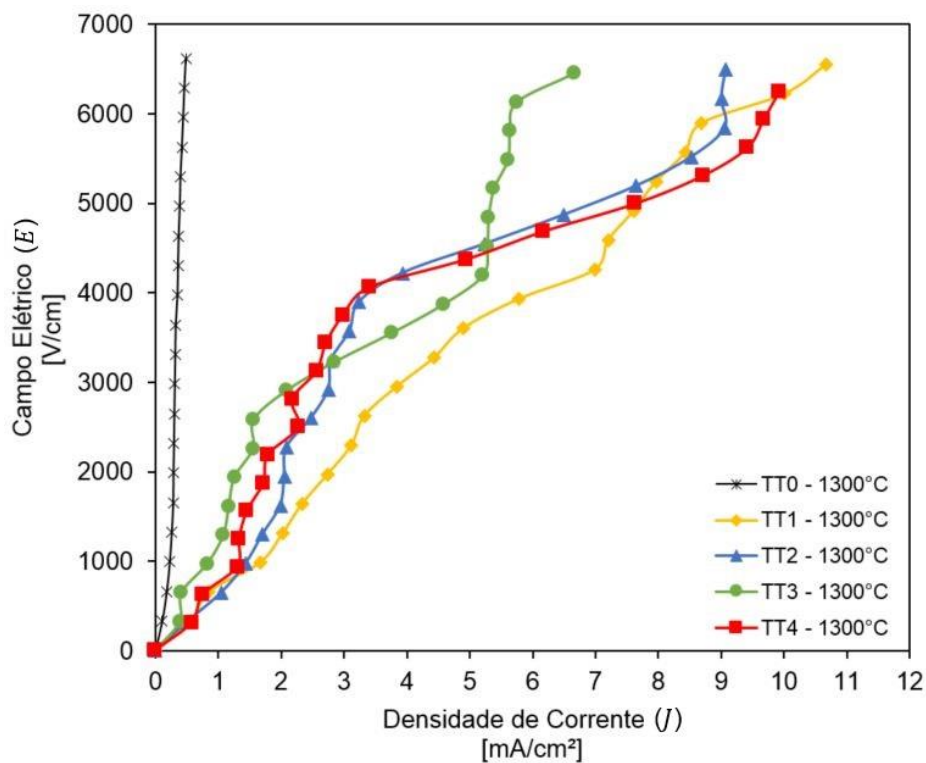


Figura 5.15 – Campo elétrico em função da densidade de corrente para as amostras sinterizadas em 1300°C.

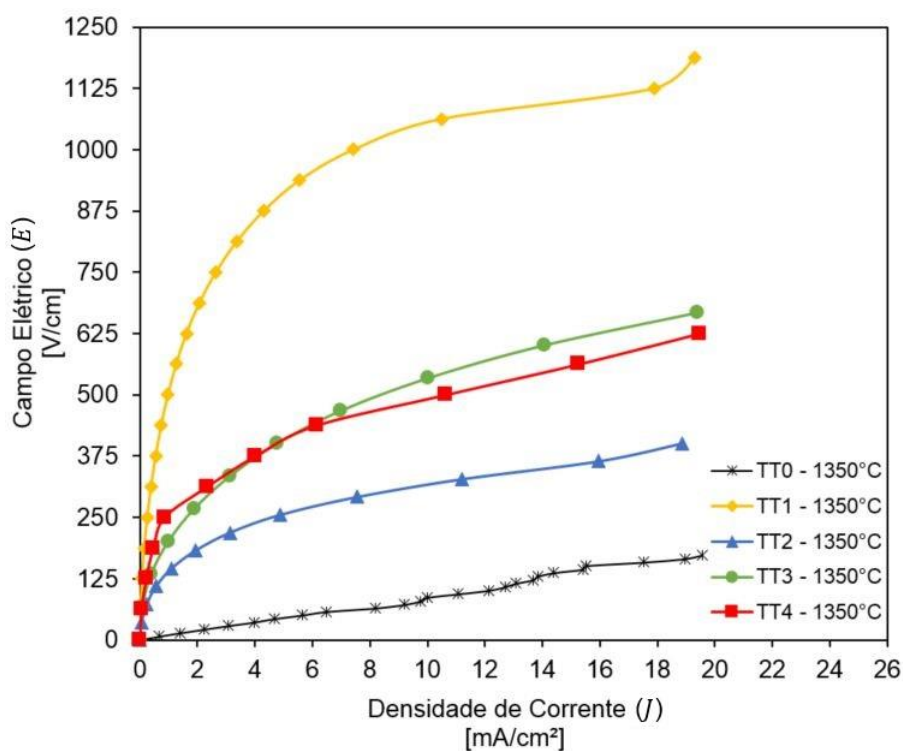


Figura 5.16 – Campo elétrico em função da densidade de corrente para as amostras sinterizadas em 1350°C.

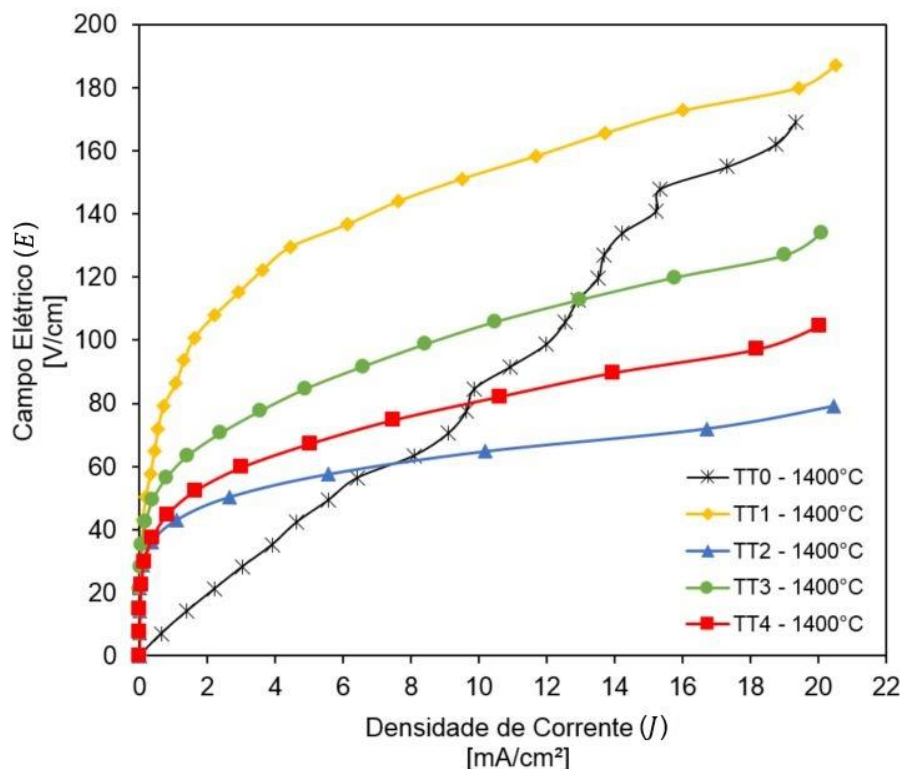
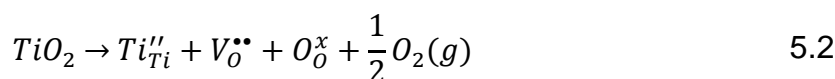
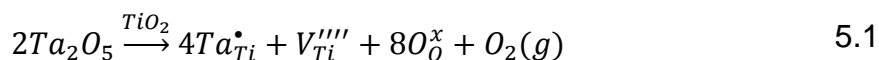
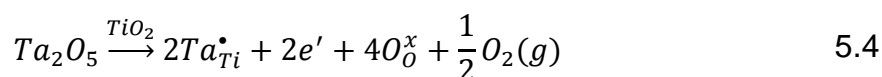


Figura 5.17 – Campo elétrico em função da densidade de corrente para as amostras sinterizadas em 1400°C.

O mecanismo de substituição dos íons de tântalo na rede do TiO₂ (equação 5.4) pode ser atestado pelas medições da condutividade elétrica. Se o termo de mobilidade é independente da atividade do oxigênio, as mudanças da condutividade elétrica são diretamente proporcionais à concentração de tântalo. No entanto, quando o processamento ocorre em condições oxidantes, a formação de íons de tântalo carregados positivamente no local de titânio é compensada por vacâncias de titânio carregadas negativamente [128]:



Como já mencionado o Ta^{5+} incorpora de forma substitucional na rede do TiO_2 , ocupando a posição do Ti^{4+} devido à proximidade do raio iônico destes elementos (0,064nm e 0,061nm respectivamente). O mecanismo desta incorporação do Ta^{5+} na rede de TiO_2 nas condições de redução ($p(O_2) = 0,021MPa$), leva à formação de íons carregados individualmente e elétrons “livres”, conforme representado pela equação 5.4 [128].



A neutralidade de carga requer que a carga positiva dos íons de tântalo seja compensada por elétrons:

$$n = [Ta_{Ti}^{\bullet}] \quad 5.5$$

Assim, a dissolução de tântalo em cerâmicas de TiO_2 aumenta a concentração de elétrons, o que equivale à formação de íons no contorno de grão, juntamente com a concentração de vacâncias de titânio tendem a diminuir a concentração de vacâncias de oxigênio (predominantes no regime fortemente reduzido), o que promove a densificação. Com o aumento da concentração de Ta_2O_5 , a concentração de vacâncias de titânio e elétrons também tendem a aumentar levando a uma maior densificação destas cerâmicas. A alta densidade destas amostras, juntamente com a baixa porosidade, são fatores determinantes no desempenho elétrico das cerâmicas. A adição do dopante também tem papel fundamental no comportamento semicondutor, o que pode ser visualizado na comparação das curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente entre o TiO_2 puro e os demais sistemas dopados com Ta_2O_5 .

Analisando o gráfico da Figura 5.18, que apresenta a evolução do coeficiente não-linear em função da concentração de Ta_2O_5 , para todas as temperaturas de sinterização, o desempenho das cerâmicas em relação à semicondutividade melhorou com o aumento da temperatura de sinterização, mas a sinergia com o dopante não pode ser claramente evidenciada nas amostras sinterizadas em temperaturas mais baixas, demonstrando que temperaturas inferiores a $1400^{\circ}C$ são ineficientes para

produção de sistemas varistores de TiO_2 dopados com Ta_2O_5 . Estes resultados se refletem para o comportamento das cerâmicas em relação ao campo elétrico de ruptura (Figura 5.19) e a corrente de fuga (Figura 5.20), com o aumento da temperatura o campo elétrico de ruptura diminuiu e a corrente de fuga acompanhou esta tendência, este fato está diretamente relacionado com a evolução a microestrutural.

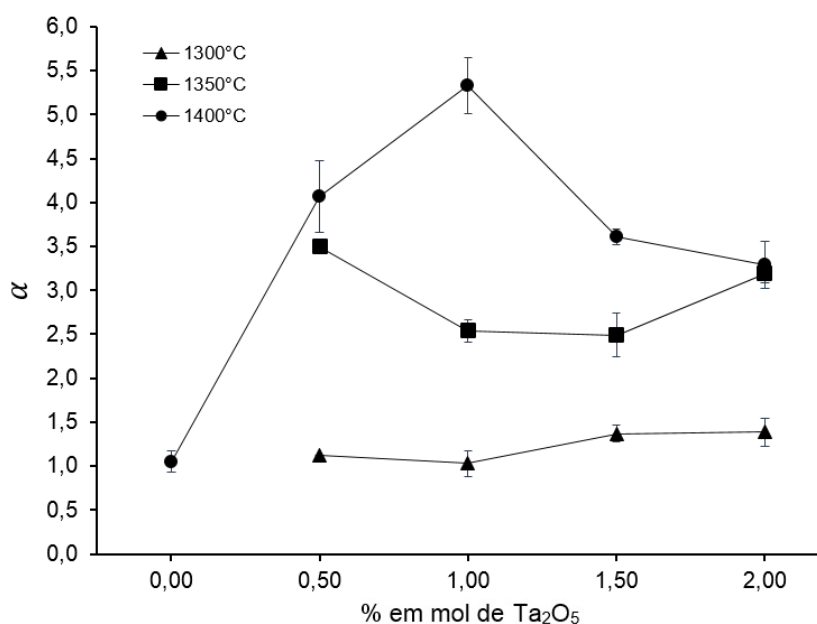


Figura 5.18 – Coeficiente não-linear (α) em função da adição de Ta_2O_5 no TiO_2 para as temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C.

Nas amostras sinterizadas em 1400°C, obteve-se os melhores resultados. Avaliando o efeito do dopante nas propriedades não-lineares do TiO_2 dopado com Ta_2O_5 , é possível afirmar que a substituição de Ti^{4+} pelo Ta^{5+} foi mais efetiva nas amostras contendo 1% em mol de Ta_2O_5 , em valores superiores. Sugere-se um bloqueio físico que tende a afetar a formação e a transformação de elétrons e outros defeitos, que prejudica diretamente as propriedades elétricas destas cerâmicas, isto é, acima deste limite os íons de tântalo que não pôde ser integrado à rede do TiO_2 , pode formar nova fase ou segregar no contorno de grão, o que não está evidenciado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Entretanto, o aumento da concentração de Ta_2O_5 , provocou ostensivo crescimento de grãos, relacionado à substituição dos íons de titânio pelos íons de tântalo, diminuindo a densidade da

região de contorno de grão, admitindo que as propriedades semicondutoras estão intimamente ligadas aos defeitos gerados nesta região, o tântalo em excesso, prejudicou o desempenho eletrônico destas cerâmicas.

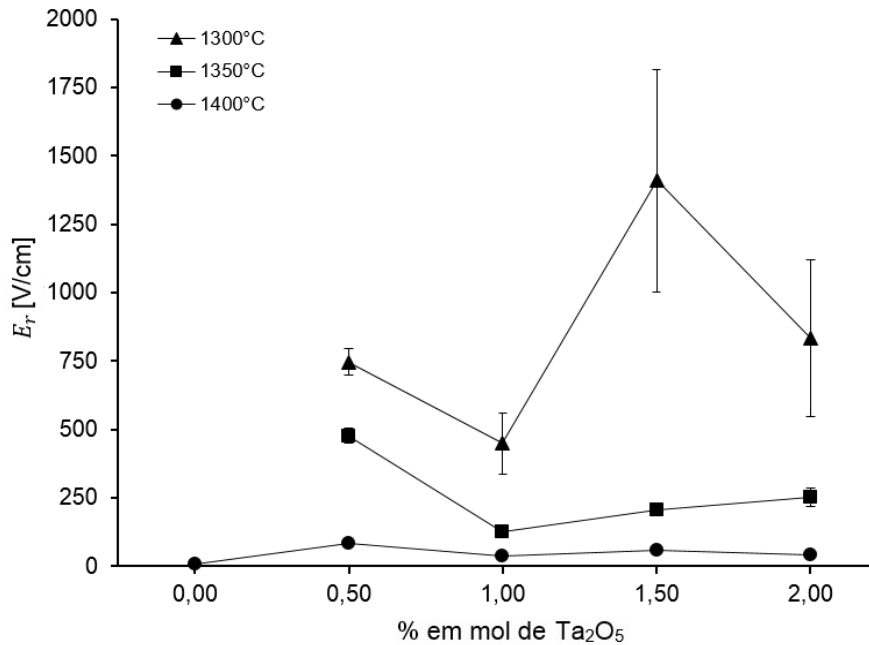


Figura 5.19 – Campo elétrico de ruptura (E_r) em função da adição de Ta₂O₅ no TiO₂ para as temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C.

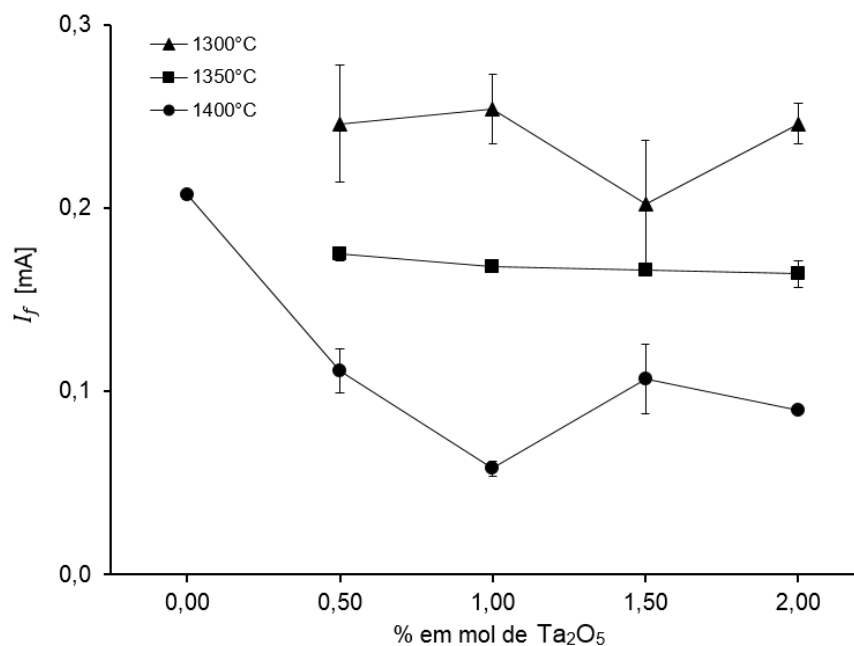


Figura 5.20 – Corrente de fuga (I_f) em função da adição de Ta₂O₅ no TiO₂ para as temperaturas de sinterização de 1300°C, 1350°C e 1400°C.

Para avaliação da influência da temperatura sobre o comportamento elétrico dos sistemas, foi realizada medidas de campo elétrico em função da densidade de corrente em temperaturas de 50°C a 200°C a cada intervalo de 25°C, para as amostras sinterizadas em 1400°C, analisando que as mesmas apresentaram o melhor comportamento semicondutor. As figuras abaixo apresentam a evolução deste comportamento, sendo possível afirmar que o campo elétrico de ruptura tende a diminuir com o aumento da temperatura. O mecanismo de condução na região de pré-ruptura, é influenciado principalmente pela temperatura, onde elétrons são emitidos por ação da temperatura e do campo elétrico aplicado que distorce o diagrama de bandas de energia próximo à interface grão-contorno de grão. A emissão tipo Schottky (que governa este mecanismo) supõem a formação de uma barreira de potencial nesta interface, alterando diretamente a condução nesta região com o aumento da temperatura. A magnitude do campo elétrico de ruptura pode ser obtida através do valor no eixo das ordenadas ($\log(E)$) correspondente ao valor do $\log(J) = 0$, ou seja, onde o valor da densidade de corrente é 1 mA/cm.

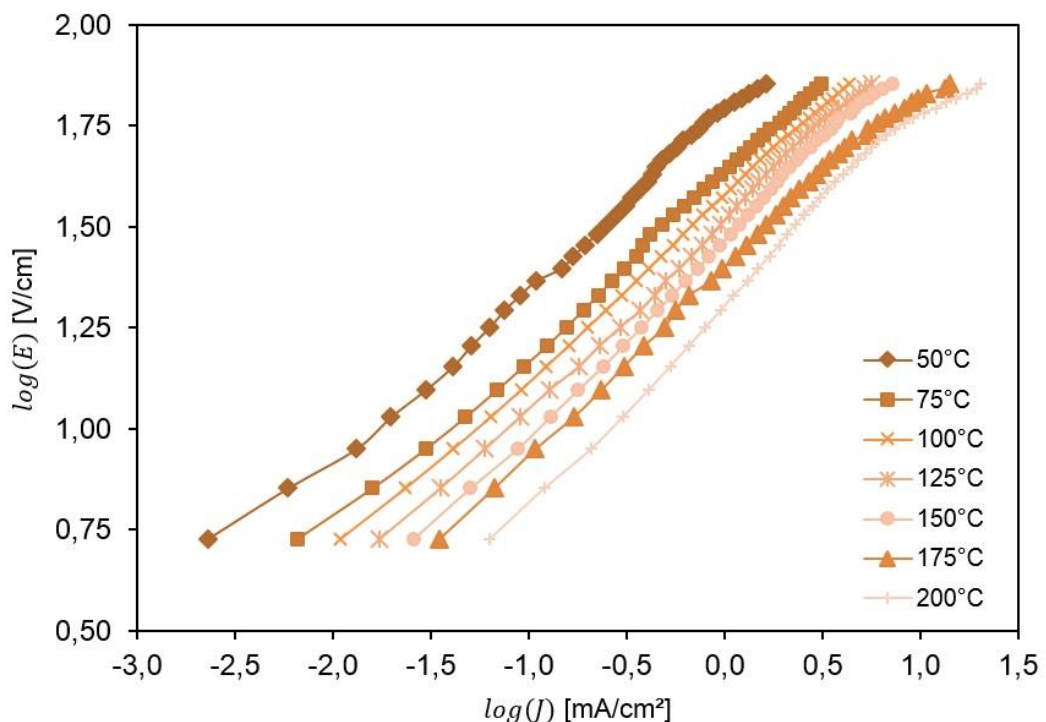


Figura 5.21 – Influência da temperatura sobre a condução elétrica das amostras contendo 0,5% em mol de Ta_2O_5 (TT1), sinterizadas em 1400°C.

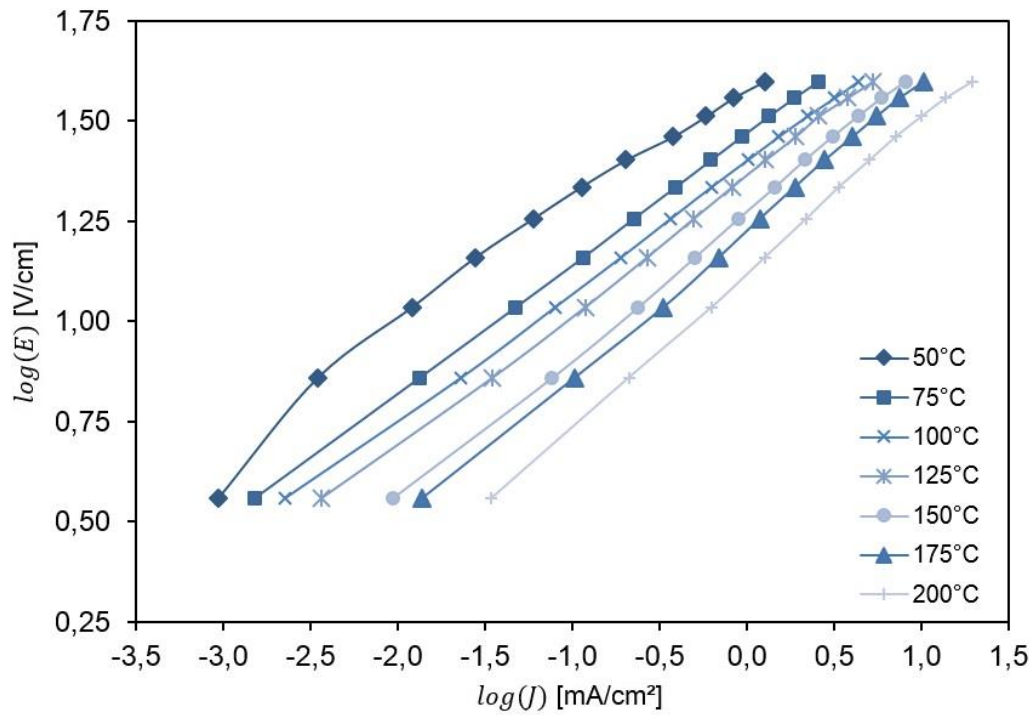


Figura 5.22 – Influência da temperatura sobre a condução elétrica das amostras contendo 1,0% em mol de Ta_2O_5 (TT2), sinterizadas em 1400°C.

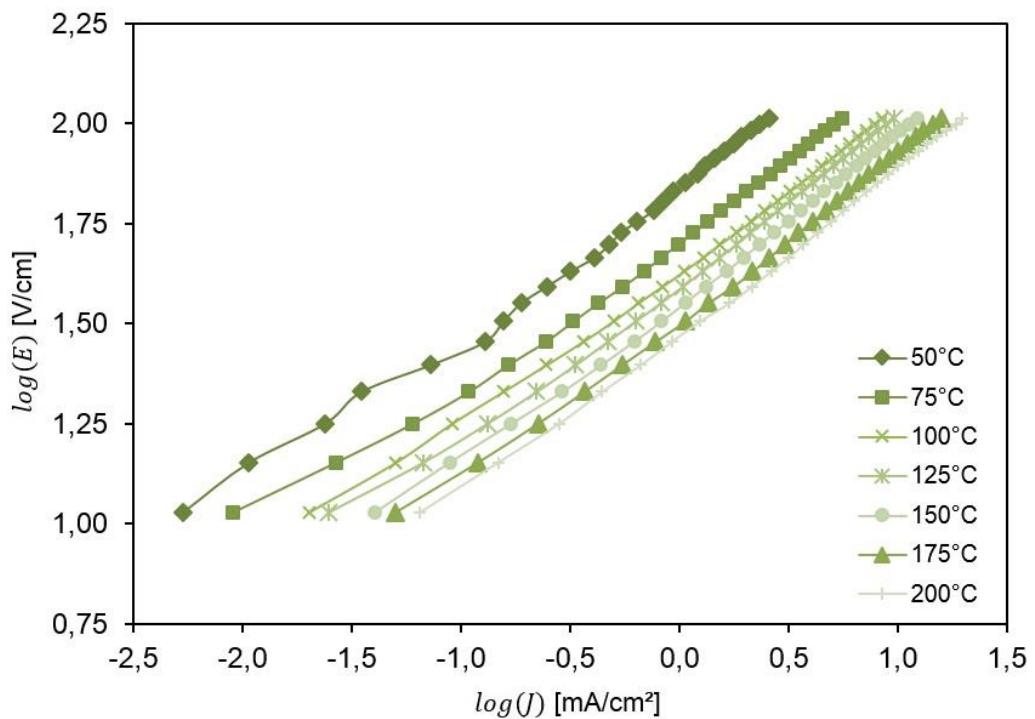


Figura 5.23 – Influência da temperatura sobre a condução elétrica das amostras contendo 1,5% em mol de Ta_2O_5 (TT3), sinterizadas em 1400°C.

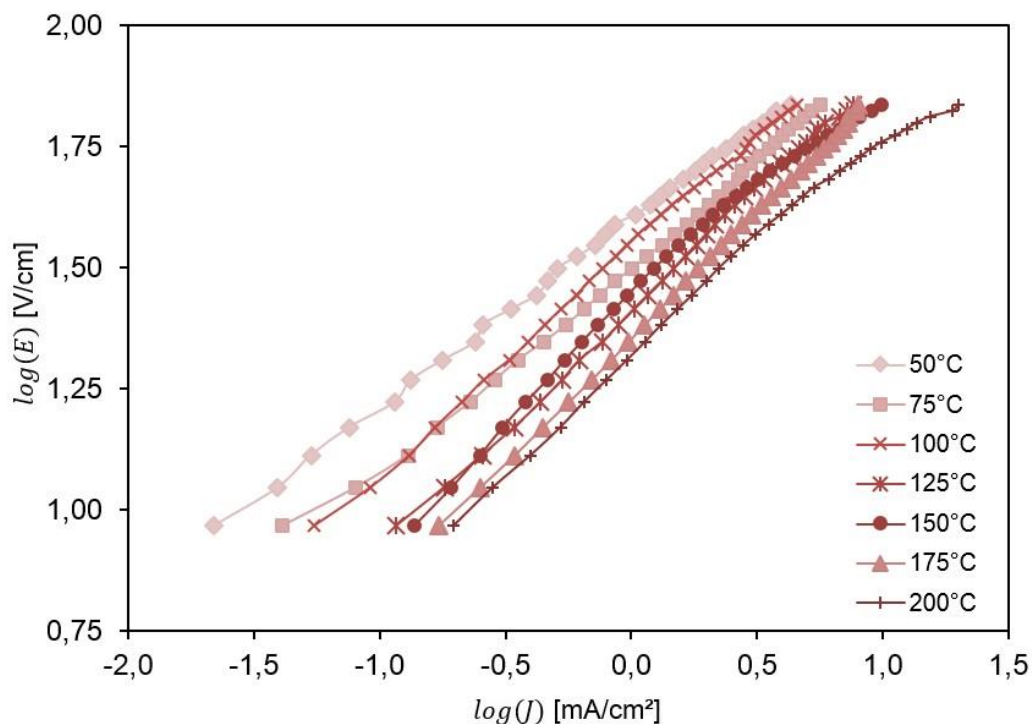


Figura 5.24 – Influência da temperatura sobre a condução elétrica das amostras contendo 2,0% em mol de Ta_2O_5 (TT4), sinterizadas em $1400^\circ C$.

Para o cálculo da altura e largura da barreira de potencial (equação 4.5), é necessário considerar os dados da região associada à emissão termiônica tipo Schottky (região de pré-ruptura), e obter as curvas de $\ln(J)$ em função de $E^{1/2}$ nas diversas temperaturas, conforme as Figura 5.25 a 5.28. Através da inclinação das curvas é possível determinar a constante β , que está inversamente relacionada a largura da barreira de potencial (equação 4.6). Com os valores da intersecção das linhas de tendência com o eixo das ordenadas em $E^{1/2} = 0$, destes gráficos (para cada temperatura e sistema), é possível plotar novo gráfico, com $\ln(J)$ em função de $1/T$, e através da inclinação das linhas de tendências obter o valor da altura da barreira de potencial para cada sistema (Figura 5.29).

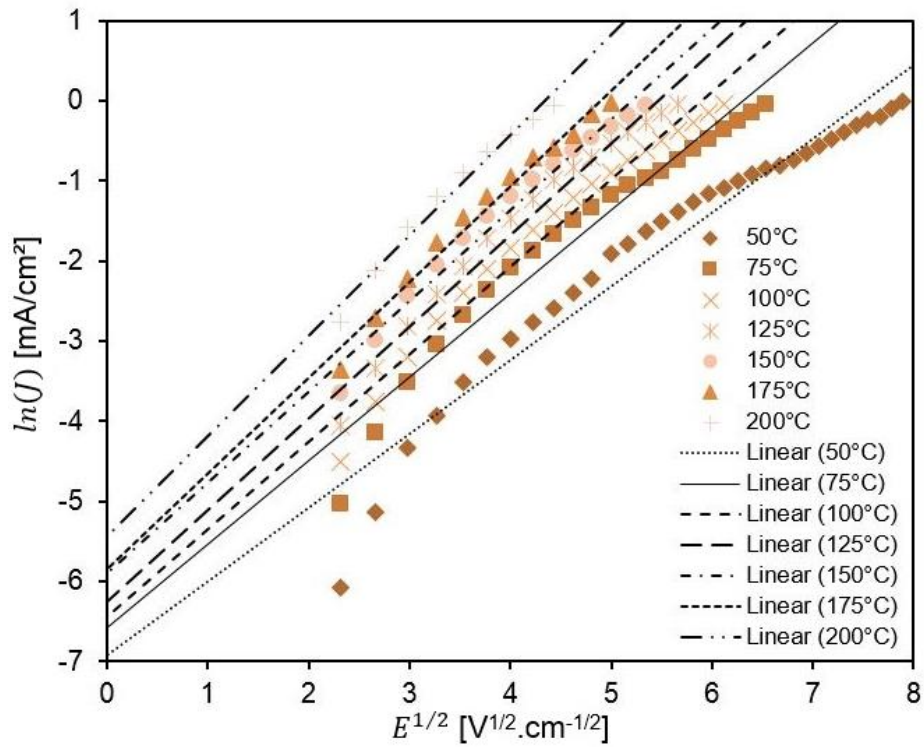


Figura 5.25 – Extrapolação das linhas de tendência dos pontos de $\ln(J)$ em função de $E^{1/2}$ para o sistema com 0,5% em mol de Ta₂O₅ (TT1) sinterizado em 1400°C.

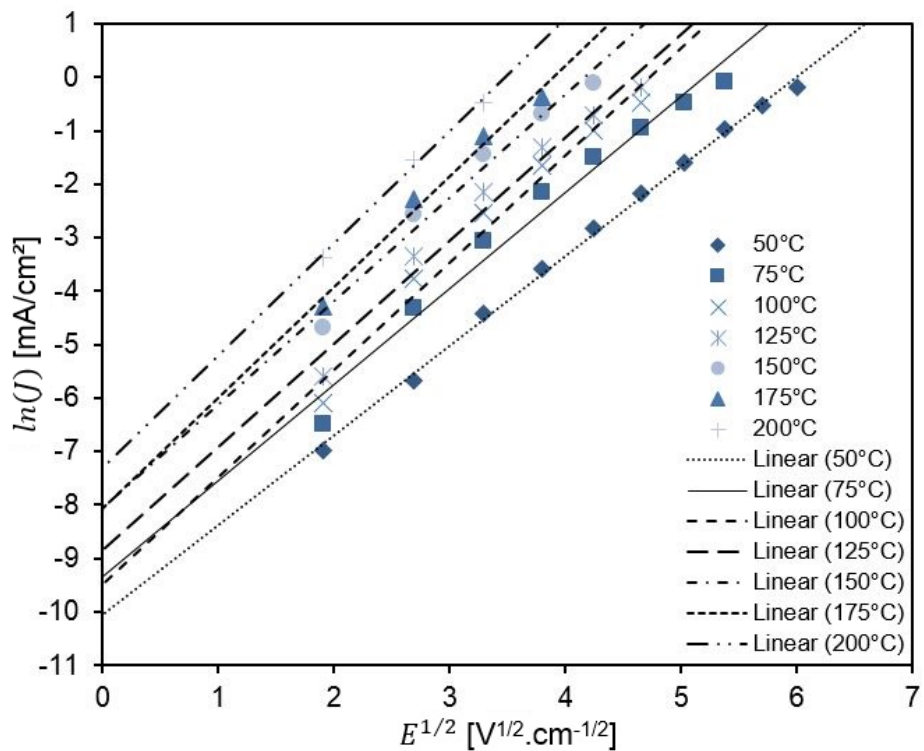


Figura 5.26 – Extrapolação das linhas de tendência dos pontos de $\ln(J)$ em função de $E^{1/2}$ para o sistema com 1,0% em mol de Ta₂O₅ (TT2) sinterizado em 1400°C.

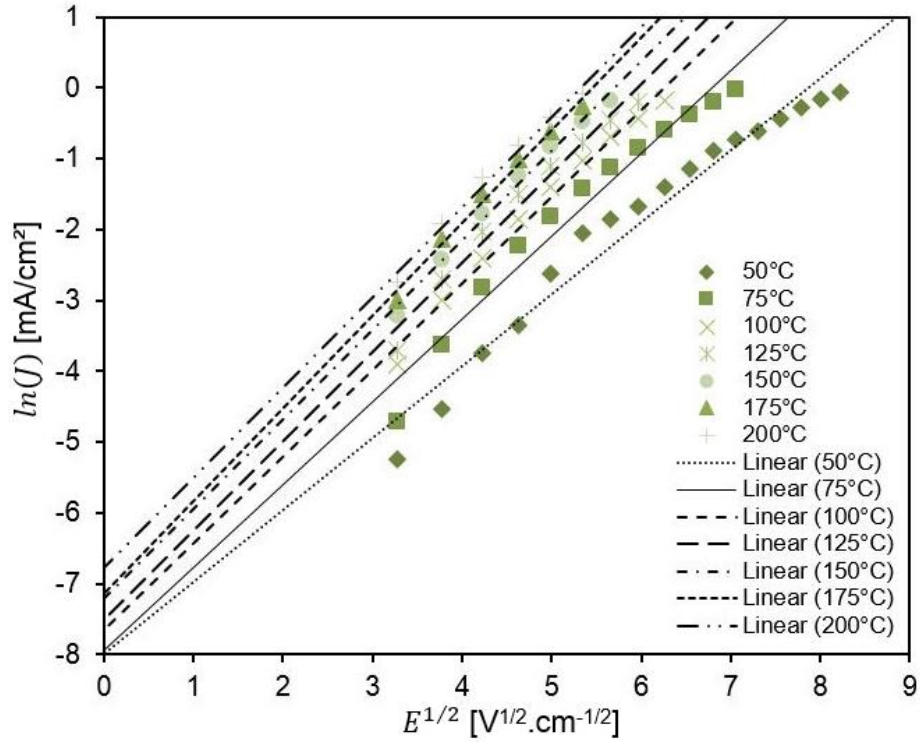


Figura 5.27 – Extrapolação das linhas de tendência dos pontos de $\ln(J)$ em função de $E^{1/2}$ para o sistema com 1,5% em mol de Ta₂O₅ (TT3) sinterizado em 1400°C.

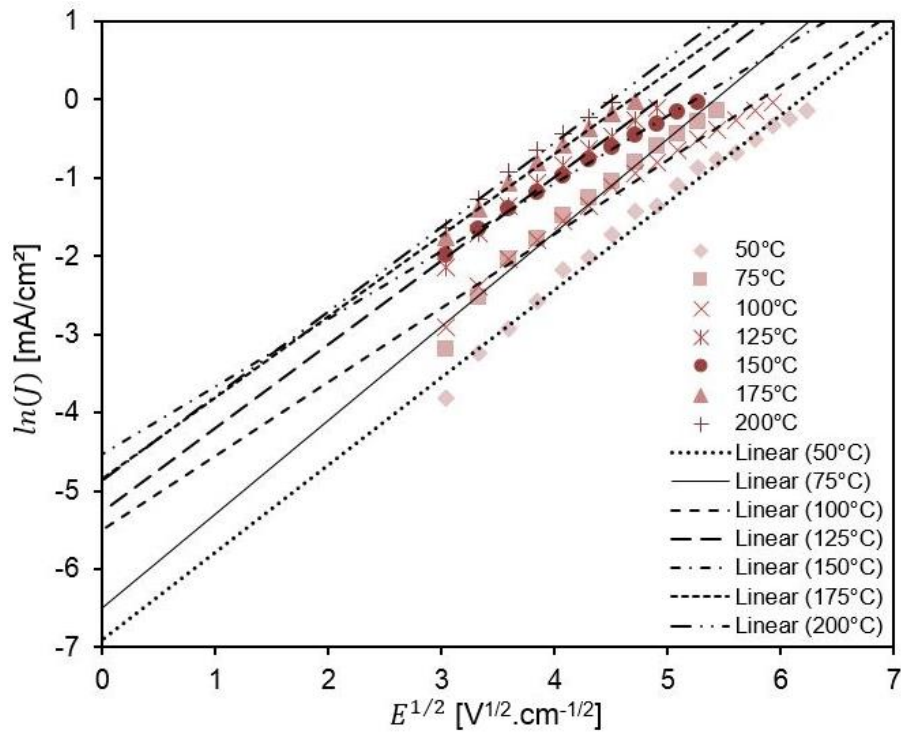


Figura 5.28 – Extrapolação das linhas de tendência dos pontos de $\ln(J)$ em função de $E^{1/2}$ para o sistema com 2,0% em mol de Ta₂O₅ (TT4) sinterizado em 1400°C.

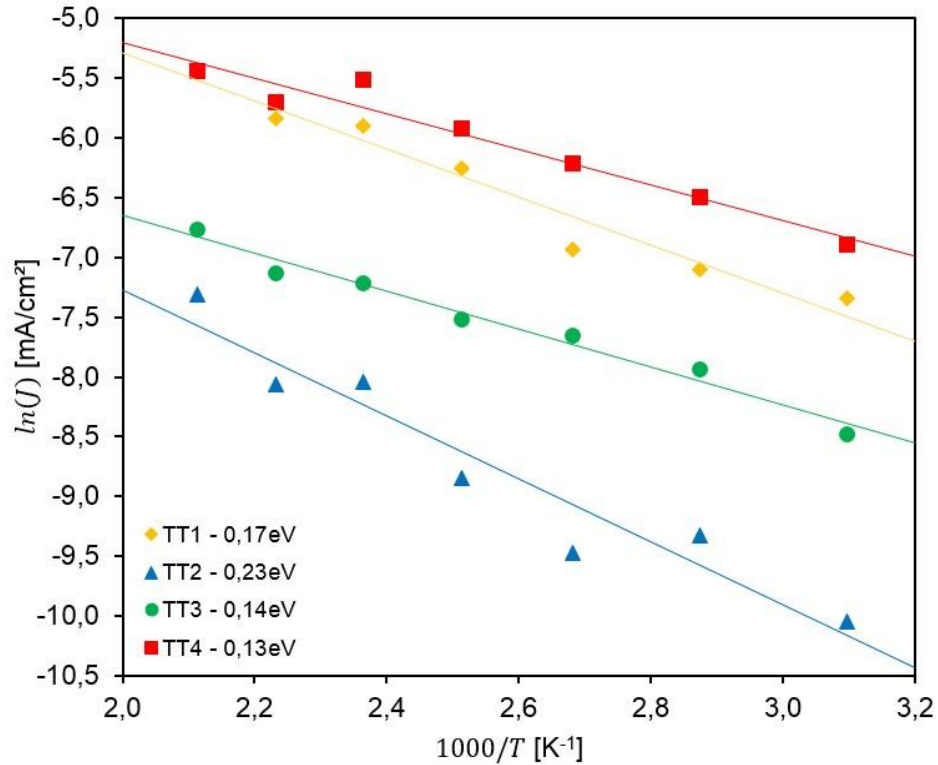


Figura 5.29 – Linhas de tendência dos pontos de $\ln(J)$ em função de $1000/T$ para os sistemas sinterizados em 1400°C .

Os valores de largura e altura da barreira de potencial para os sistemas sinterizados em 1400°C estão apresentados na Tabela 5.8. Observou-se que as barreiras para o sistema dopado com 1% em mol de Ta_2O_5 (TT2), são mais altas (0,23eV) e mais estreitas (0,68eV) que as demais composições, o que é consistente com as melhores propriedades elétricas destas cerâmicas.

Tabela 5.8 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 no tamanho médio de grão (\bar{d}), na constante β (β), largura da barreira de potencial (δ) e altura da barreira de potencial (φ_b) para as amostras sinterizadas em 1400°C .

Sistemas	Tamanho Médio de Grão \bar{d} [μm]	β [$\text{V}^{-1/2} \cdot \text{cm}^{1/2}$]	δ [eV]	φ_b [eV]
TT1	$3,90 \pm 0,71$	$0,038 \pm 0,006$	$2,15 \pm 0,81$	0,17
TT2	$3,78 \pm 0,73$	$0,066 \pm 0,010$	$0,68 \pm 0,23$	0,23
TT3	$4,20 \pm 1,01$	$0,031 \pm 0,004$	$3,30 \pm 0,98$	0,14
TT4	$7,53 \pm 1,34$	$0,035 \pm 0,003$	$4,57 \pm 0,88$	0,13

A introdução de tântalo aumenta a altura da barreira na interface dos grãos, o que leva ao aumento da resistividade nesta região e queda na resistividade dos grãos. No entanto, é fácil notar que a substituição de Ti^{4+} por Ta^{5+} , apresenta um limite ao desempenho semiconductor, em maiores concentrações de Ta_2O_5 a altura da barreira de potencial tende a diminuir, e a largura destas barreiras a aumentar, propondo um bloqueio na formação de defeitos eletrônicos na região de contorno de grão, o que seria possível, através da segregação de uma nova fase formada pelo excesso de substituição dos íons de tântalo na rede do TiO_2 , sugerindo que o Ti^{4+} expulso da sua posição da rede mais o excesso de Ta^{5+} , forme nova composição no contorno de grão, proporcionando um caminho alternativo para o fluxo de corrente nestas cerâmicas, devido à resistividade elétrica inferior desta fase em comparação com região de contorno de grão com natureza isolante.

Ao estudarem as propriedades não-lineares de TiO_2 dopado com quantidades inferiores a 1,0% em mol de Ta_2O_5 , Li, C. e colaboradores (2002), apresentaram um modelo de barreira análogo a de varistores de ZnO proposto por Gupta, T. K. e Carlson, W. G. (1985), ilustrando a formação de barreiras no contorno dos grãos nos varistores TiO_2 - Ta_2O_5 (Figura 5.30), onde os defeitos doadores de carga positiva ($V_O^{\bullet\bullet}$, V_O^{\bullet} e Ta_{Ti}^{\bullet}) que se estendem de ambos os lados dos limites dos grãos, são compensados por defeitos aceitadores carregados negativamente (V_{Ti}''' , V_{Ti}'' , Ti_{Ti}'' , O' e O'') na interface destes limites. Neste trabalho, o valor mais alto para altura da barreira de potencial (0,62eV), foi obtido nas amostras contendo 0,25% em mol de Ta_2O_5 , apresentando um valor de coeficiente de não-linearidade de 8,8. Em maiores concentrações de 0,5 e 1,0% a altura da barreira de potencial foi de 0,6 e 0,57eV respectivamente, ou seja, com o aumento de tântalo o desempenho varistor foi prejudicado, obtendo coeficiente não-linear de 5,4 e 4,1. Este comportamento foi atribuído à segregação de uma fase rica em Ta no contorno de grão [108]. Este efeito pode ser confirmado pelas medidas de espectroscopia de impedância, onde a resistividade total das amostras é composta pela soma das contribuições, do grão e do contorno de grão, e, conforme relatado nos capítulos iniciais, as propriedades condutivas estão intimamente ligadas aos defeitos eletrônicos, neste caso, por se tratar de cerâmica policristalina, e, espera-se que a concentração de defeitos do contorno de grão seja inteiramente diferente da fase em massa, o efeito do contorno

do grão na condutividade elétrica, depende da sua densidade e suas propriedades locais.

É importante ressaltar que com o aumento da temperatura há uma diminuição da resistência elétrica dos sistemas varistores, pois a condução associada aos elétrons ancorados nos contornos de grão é ativada devido aos níveis doadores ou aceitadores eletrônicos formados pela adição dos dopantes, seguido da excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos, que também contribuem para diminuição dessa resistência. Assim, só é possível obter a parcela de contribuição do contorno de grão em temperaturas mais elevadas [129].

Portanto as Figura 5.31 a 5.34 apresentam os diagramas de Nyquist obtidos a 450°C, das amostras dopadas com 0,5, 1,0, 1,5, e 2,0% em mol de Ta₂O₅ sinterizadas a 1400°C.

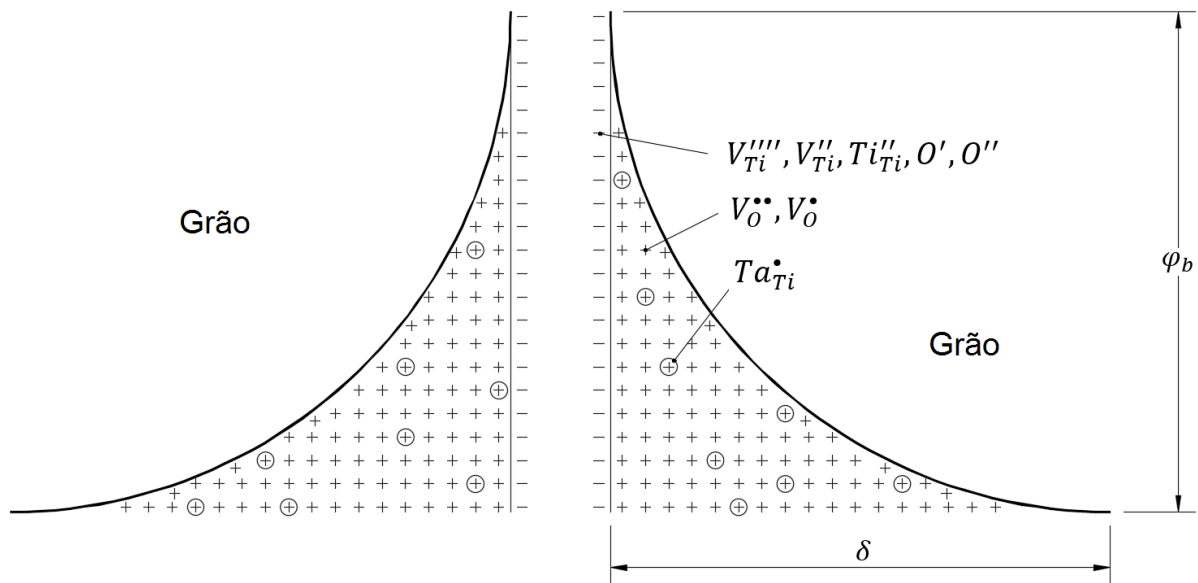


Figura 5.30 - Modelo de barreira de potencial para varistores TiO₂ dopado com Ta₂O₅ (adaptado [108]).

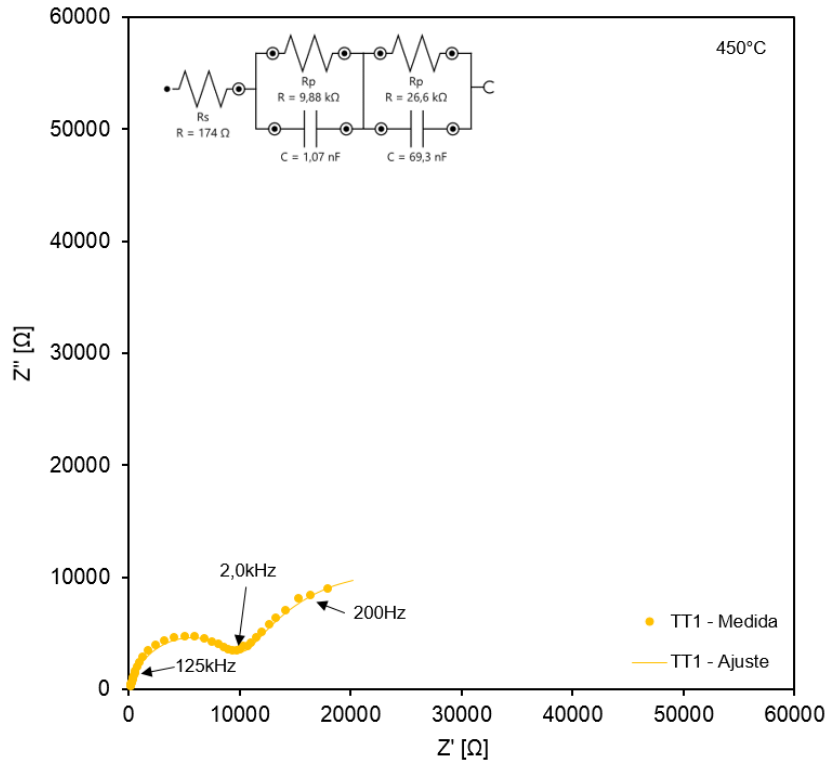


Figura 5.31 – Diagrama de Nyquist a 450°C para as amostras dopadas com 0,5% em mol de Ta₂O₅ (TT1) sinterizadas a 1400°C.

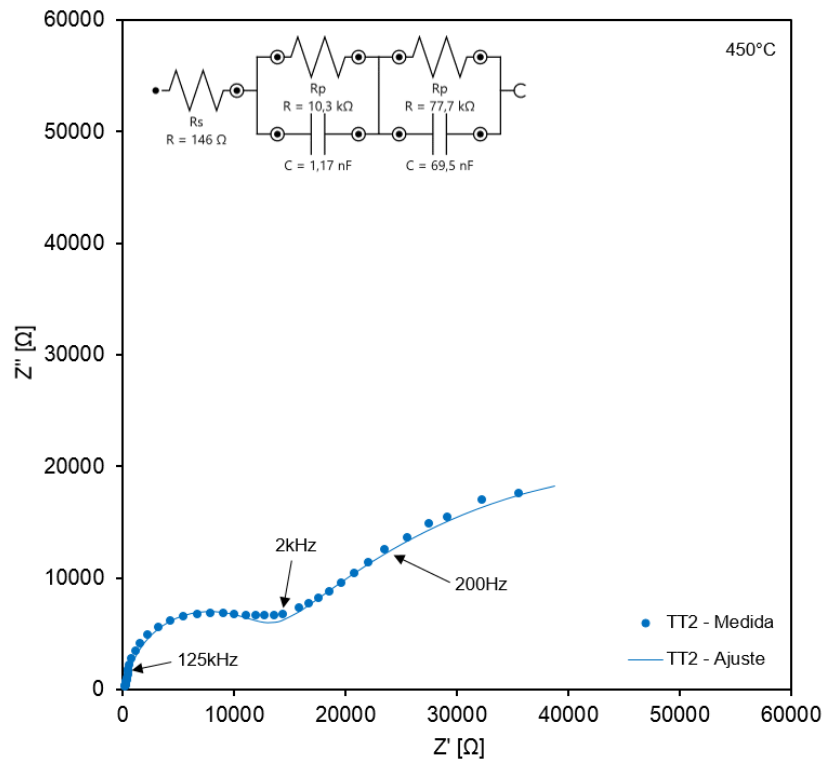


Figura 5.32 – Diagrama de Nyquist a 450°C para as amostras dopadas com 1,0% em mol de Ta₂O₅ (TT2) sinterizadas a 1400°C.

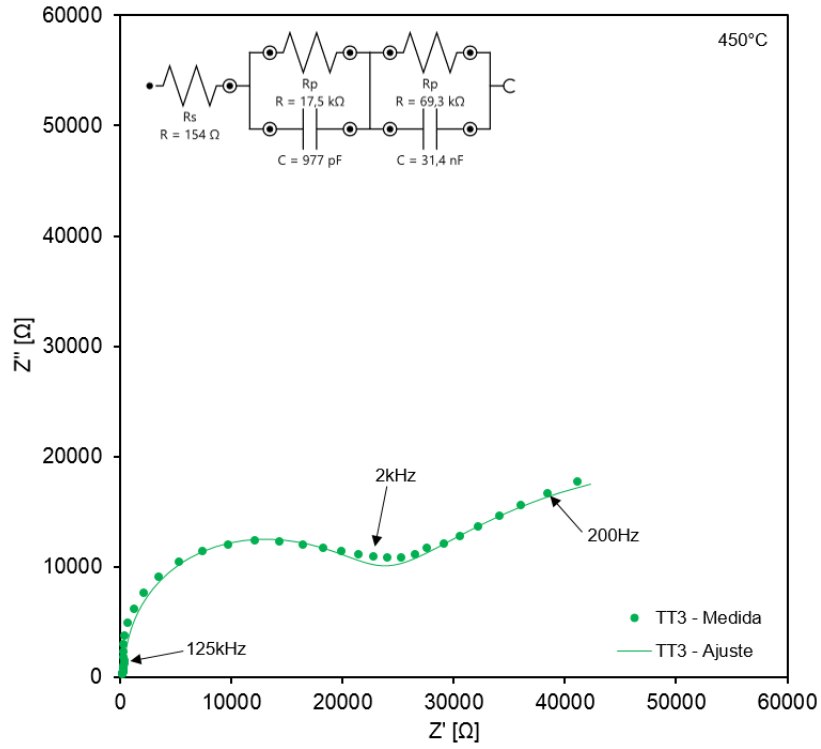


Figura 5.33 – Diagrama de Nyquist a 450°C para as amostras dopadas com 1,5% em mol de Ta₂O₅ (TT3) sinterizadas a 1400°C.

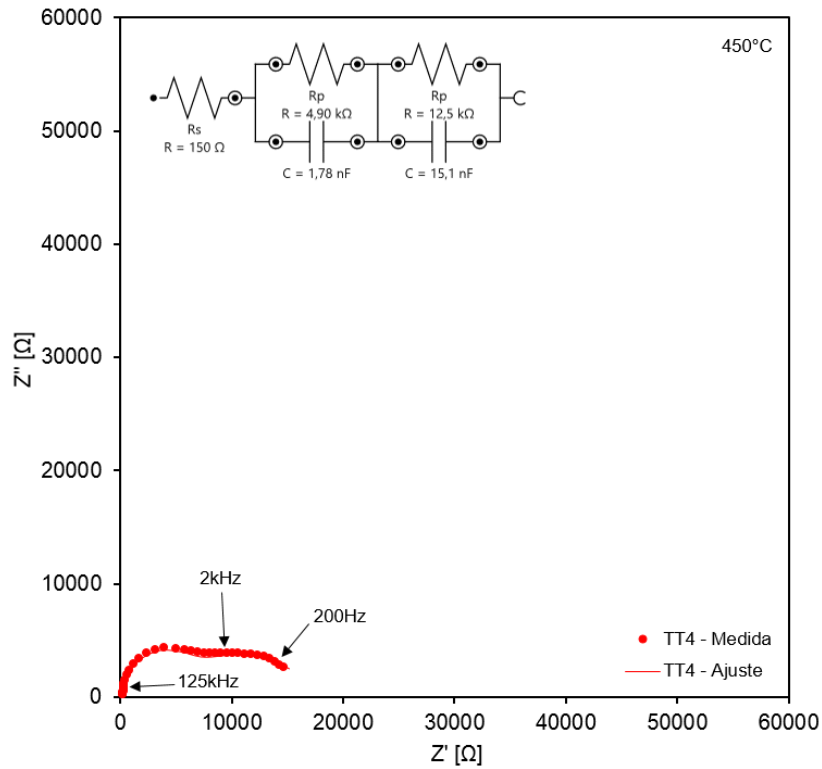


Figura 5.34 – Diagrama de Nyquist a 450°C para as amostras dopadas com 2,0% em mol de Ta₂O₅ (TT4) sinterizadas a 1400°C.

Na prática, todos os parâmetros envolvidos no circuito equivalente (resistência e capacitância) podem ser estimados ajustando os dados experimentais. Desta forma, com base em medições de espectroscopia de impedância, ilustradas nas Figura 5.31 a 5.34, separou-se as contribuições associadas aos grãos e aos contornos de grão, ajustando os dados experimentais obtidos, com auxílio de circuitos equivalentes. Porém a utilização de circuitos equivalentes compostos por componentes ideais, nem sempre descreve adequadamente um dado sistema físico, sendo assim, não podem ser relacionados de forma exata a um circuito equivalente composto somente por elementos ideais. A presença de semicírculos deslocados sugere um comportamento não ideal do capacitor, conduzindo à introdução do elemento de fase constante (CPE) nos circuitos equivalente, sendo que N está relacionado ao ângulo de depressão, quando $N=1$, o elemento de fase constante representa um capacitor ideal e $N=0$ um resistor ideal. Resultados experimentais estabeleceram a ordem de magnitude da capacitância e seus respectivos fenômenos (Tabela 5.9).

Tabela 5.9 – Valores de capacitância e suas possíveis interpretações (adaptado [130]).

Capacitância [F]	Fenômeno Responsável
10^{-12}	<i>Bulk</i>
10^{-11}	Fases secundarias
$10^{-11} \sim 10^{-8}$	Contorno de grão
$10^{-10} \sim 10^{-9}$	<i>Bulk</i> ferroelétrico próximo a temperatura de Curie
$10^{-9} \sim 10^{-7}$	Camada da superfície
$10^{-7} \sim 10^{-5}$	Interface amostra eletrodo
10^{-4}	Reações eletroquímicas

Todos os diagramas apresentaram dois semicírculos, o primeiro corresponde à parcela do grão (alta frequência) e o segundo semicírculo (incompleto) corresponde a parcela do contorno de grão (baixa frequência). Nos dados apresentados (Tabela 5.10), os valores de pseudo-capacitância encontrados após o ajuste dos espectros de impedância são da ordem de $\sim 10^{-9}$ F (em alta frequência) e $\sim 10^{-8}$ F (em baixa frequência), e também são identificados como parcelas provenientes do grão e

contorno de grãos respectivamente. Os valores de pseudo-capacitância pertencente ao grão são sensivelmente semelhantes para todas as amostras, enquanto para a parcela referente ao contorno de grão, as amostras com 0,5 e 1,0% em mol de Ta₂O₅ possuem valores mais elevados ($\sim 7 \times 10^{-8} \text{F}$), com uma tendência a diminuir em quantidades maiores de óxido de tântalo. Analisando os circuitos utilizando elemento de fase constante, para o grão, os valores de N são muito próximos a 1, o que sugere um comportamento capacitivo do grão, enquanto para o contorno os valores de N estão próximos a 0,6, assim, assumindo que o semicírculo relacionado ao contorno de grão é mais achatado do que o semicírculo referente ao grão, esta diferença deve ir de encontro, que o contorno de grão é caracterizado por uma maior quantidade de defeitos, o que implica uma distribuição muito mais ampla de tempos de relaxação. Além disso, o contorno de grão geralmente atua como barreira onde uma grande quantidade de portadores de carga se acumulam [131].

Tabela 5.10 – Valores obtidos em 450°C de resistência do grão e contorno de grão (R_g , R_{cg}), elemento de fase constante do grão e contorno de grão (Q_g , Q_{cg}), ângulo de depressão referente aos elementos de fase constante do grão e contorno de grão (N_g , N_{cg}) e pseudo-capacitância do grão e contorno de grão (C_g , C_{cg}), para as amostras sinterizadas em 1400°C.

Sistemas	R_g [k Ω]	R_{cg} [k Ω]	Q_g [10^{-9}F]	N_g	Q_{cg} [10^{-7}F]	N_{cg}	C_g [10^{-9}F]	C_{cg} [10^{-8}F]
TT1	9,88	26,6	3,54	0,896	2,21	0,816	1,07	6,93
TT2	10,3	77,7	1,31	0,989	5,61	0,602	1,17	6,95
TT3	17,5	69,3	0,32	0,991	2,53	0,642	0,97	3,14
TT4	4,90	12,5	0,55	0,994	2,78	0,660	1,78	1,51

Além de apresentar a maior pseudo-capacitância no contorno de grão 69,5nF com o menor valor de ângulo de depressão $N=0,602$, a amostra contendo 1% em mol de Ta₂O₅ (Figura 5.32), sustentou seu melhor comportamento semicondutor, apresentando um contorno de grão mais resistivo (77,7k Ω) e uma diferença maior entre a resistências do grão e contorno de grão, em comparação com as demais composições, o que pode explicar valores menores para os coeficientes de não-linearidade para estes sistemas. As amostras contendo 0,5 e 1% em mol de Ta₂O₅,

revelaram valores muito próximos de resistência do grão ($\sim 10\text{k}\Omega$), ao contrário das demais composições, em 1,5% em mol de Ta_2O_5 , ocorre um sensível aumento do valor desta parcela ($17,5\text{k}\Omega$) enquanto para o sistema contendo 2,0% em mol de Ta_2O_5 , a resistência do grão diminui ($4,9\text{k}\Omega$). Este último resultado, está relacionado ao excesso de tântalo, que diminui a resistividade do grão através de defeitos doadores, mostrando que a adição do Ta_2O_5 tende a reduzir a resistência do grão. Pois, o TiO_2 puro, conformado e sinterizado nas mesmas condições e temperatura, apresentou $20\text{k}\Omega$ de resistência no trabalho desenvolvido por Delbrücke. T. (2016) [66]. Entretanto, a resistência do contorno de grão para esta amostra ($12,5\text{k}\Omega$), justificou o menor desempenho varistor, revelando uma pequena diferença entre a resistência do grão e do contorno de grão, provavelmente devido ao aumento do tamanho de grão que diminui a densidade de contornos de grão e como consequência o número de barreiras efetivas.

Os circuitos equivalentes apresentam um resistor em série a dois circuitos RC, esta resistência com valor aproximado de 150Ω é referente à parcela resistiva do sistema de medição utilizado, e deve ser desprezado da avaliação.

A energia de ativação das amostras foram obtidas segundo a equação de Arrhenius (3.51), calculadas a partir das resistividades elétricas em alta e baixa frequência (equação 3.52), utilizando os modelos de circuito equivalentes respectivos de cada sistema, nas diferentes temperaturas (Tabela 5.11 e Figura 5.36 a 5.39).

Tabela 5.11 – Efeito da concentração do Ta_2O_5 na energia de ativação do grão ($E_{a,g}$) e contorno de grão ($E_{a,cg}$) para as amostras sinterizadas em 1400°C .

Sistemas	Grão Energia de Ativação $E_{a,g}$ [eV]	Contorno de Grão Energia de Ativação $E_{a,cg}$ [eV]
TT1	1,22	1,45
TT2	1,03	1,64
TT3	1,60	1,57
TT4	0,75	0,99

Considerando as diferenças nas energias de ativação apresentadas nesta tabela (Tabela 5.11), os valores mostram prontamente que a adição única de óxido de tântalo produz uma energia de ativação mais alta para o sistema TT2, devido à

formação de barreira mais efetiva neste sistema. Em outros trabalhos utilizando TiO_2 como base para varistores, os melhores valores apresentados para energia de ativação, foram de 0,42eV para sistemas dopados com Nb [20,21]. Podemos atribuir estes valores a oxigênio adsorvido no contorno do grão que capta os elétrons de defeitos carregados negativamente nestes limites e permanecem nesta interface, sendo responsável pela formação de barreiras do tipo Schottky de acordo com as seguintes reações [108]:



ou a defeitos intrínsecos como vacâncias de titânio, este último, foi relatado em estudo de formação de defeitos em cerâmicas de TiO_2 dopadas com 0,39% em mol de Ta_2O_5 onde a incorporação de tântalo em TiO_2 resulta na formação de vacâncias de titânio [128].

Por meio das análises elétricas constatou-se que a resistividade assim como a energia de ativação sofreu influência direta de fases, poros e contorno de grãos. Todos estes elementos contribuíram diretamente para alteração da resistividade das amostras, visto que interferem no caminho médio dos elétrons, como se pode observar no desenho esquemático da Figura 5.35.

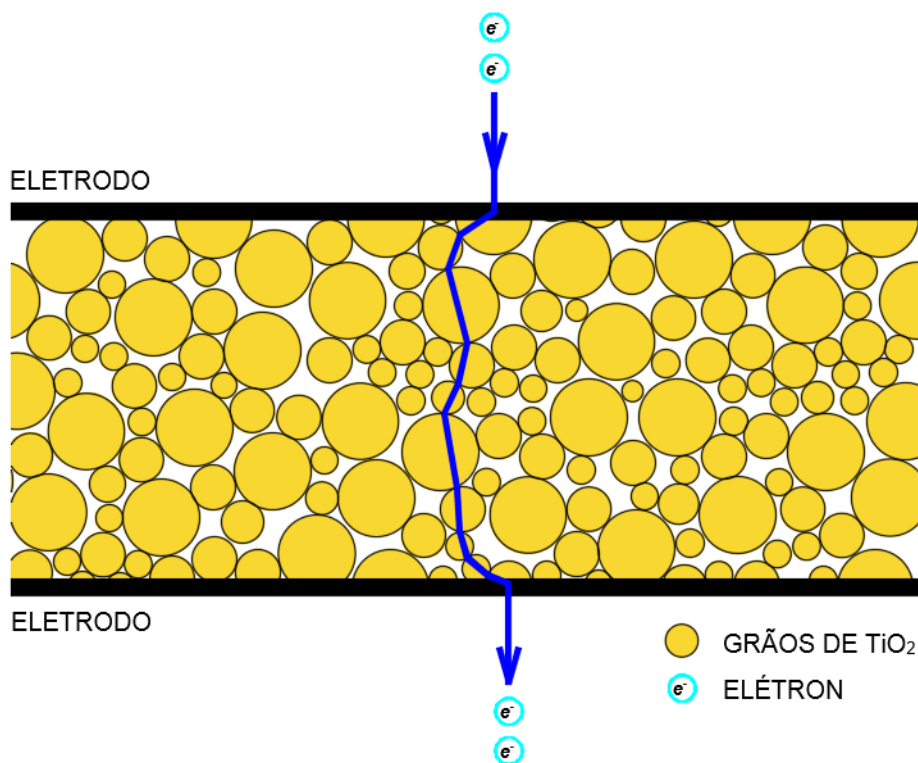


Figura 5.35 – Esquema representativo do caminho médio dos elétrons nas amostras de TiO₂.

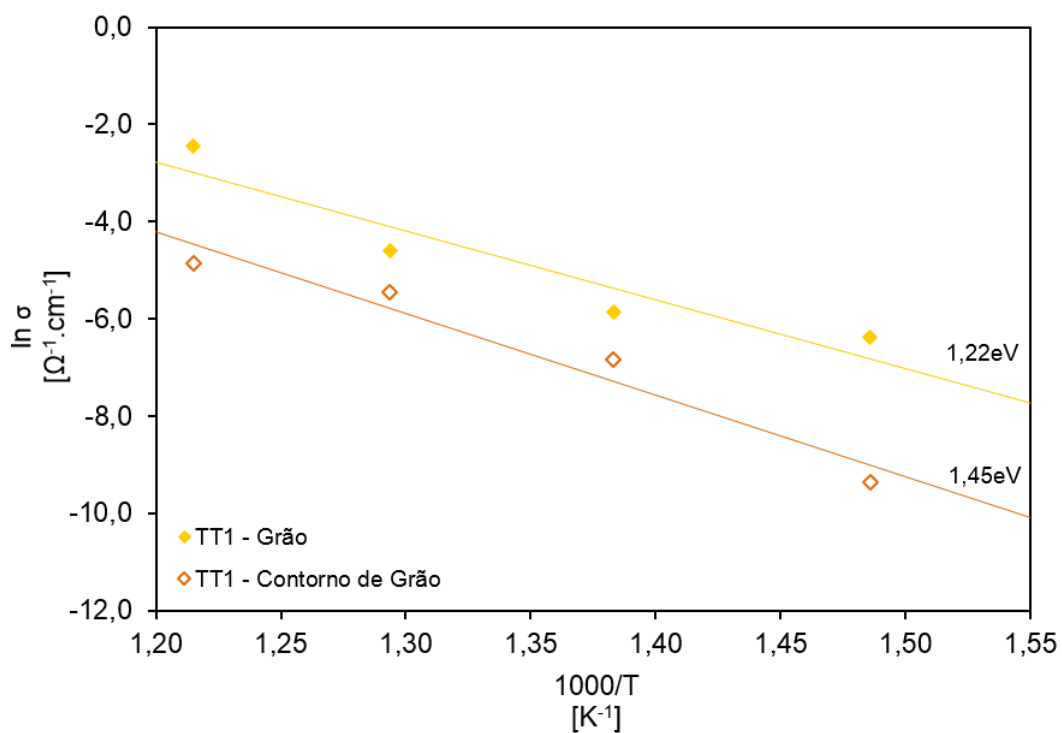


Figura 5.36 – Energia de ativação para o Grão e Contorno de Grão do sistema contendo 0,5% em mol de Ta₂O₅ (TT1) sinterizado em 1400°C.

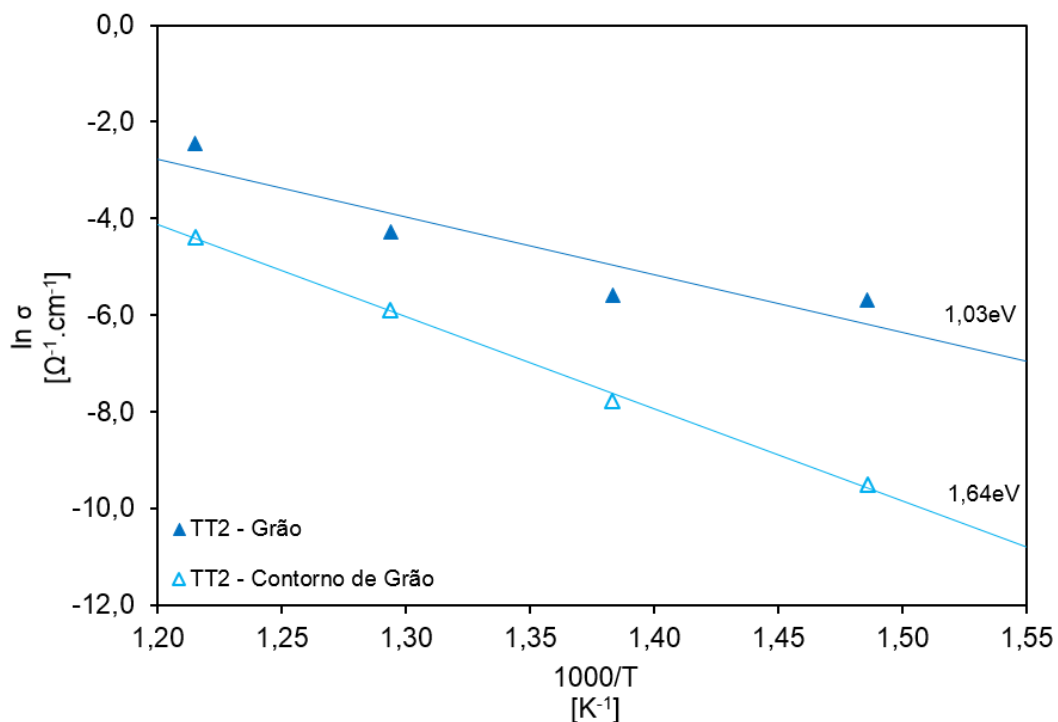


Figura 5.37 – Energia de ativação para o Grão e Contorno de Grão do sistema contendo 1,0% em mol de Ta₂O₅ (TT2) sinterizado em 1400°C.

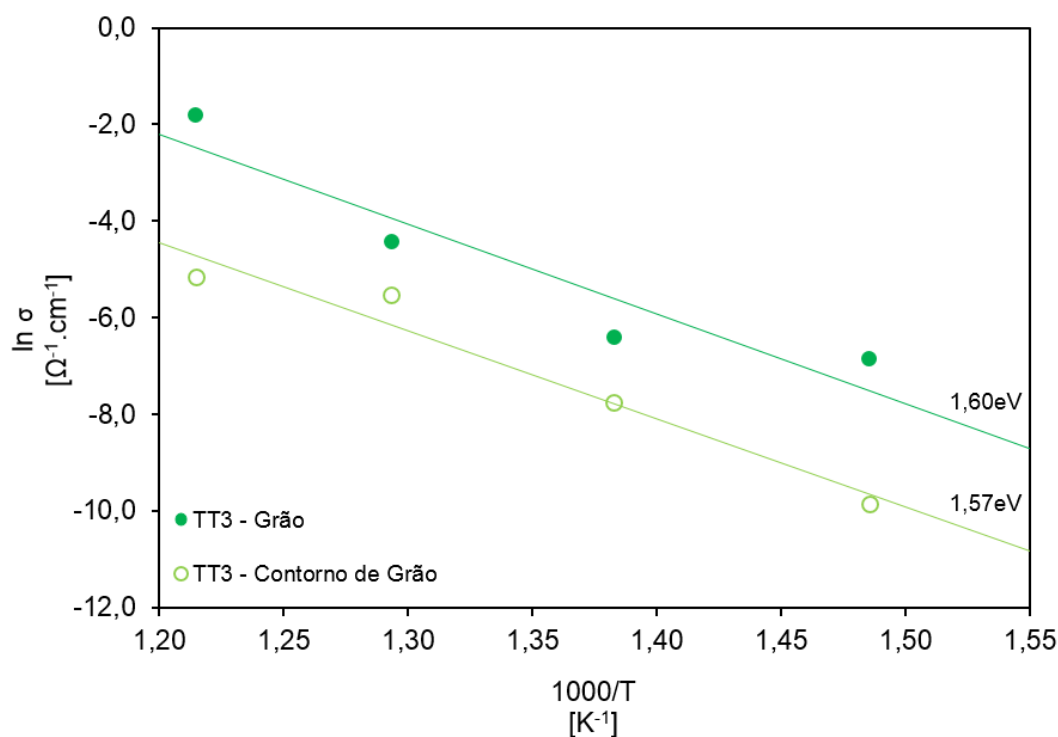


Figura 5.38 – Energia de ativação para o Grão e Contorno de Grão do sistema contendo 1,5% em mol de Ta₂O₅ (TT3) sinterizado em 1400°C.

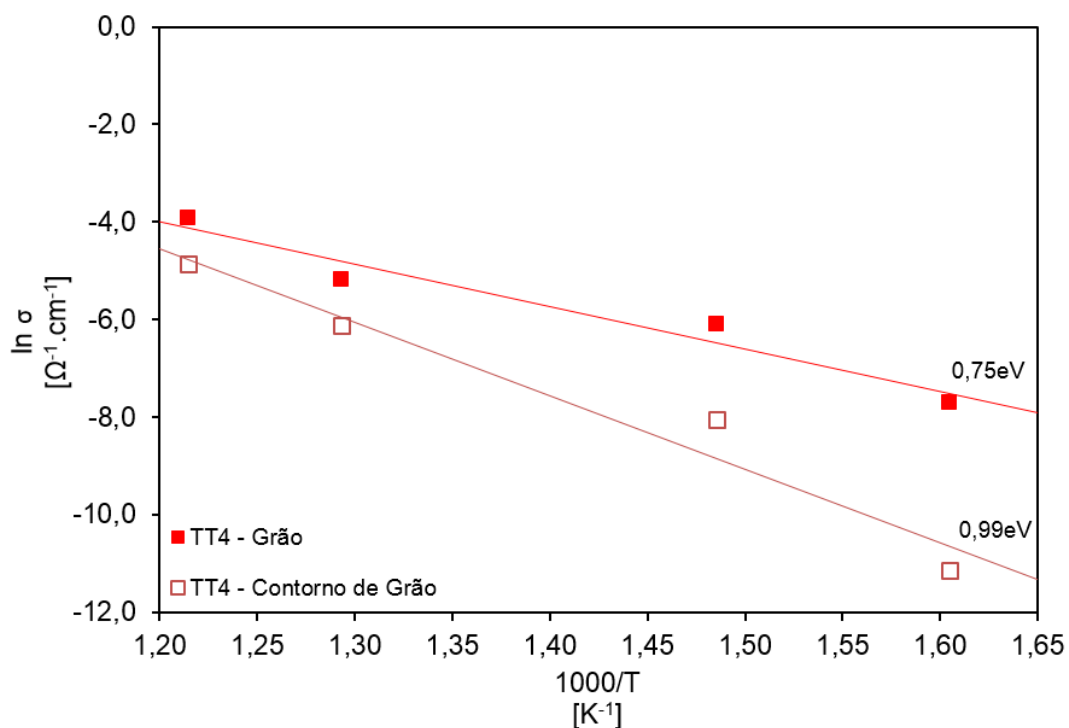


Figura 5.39 – Energia de ativação para o Grão e Contorno de Grão do sistema contendo 2,0% em mol de Ta_2O_5 (TT4) sinterizado em 1400°C .

A espectroscopia de admitância foi empregada para caracterizar os elétrons no "nível Fermi" dos sistemas estudados. Esta técnica é essencial para observar a dupla barreira do tipo Schottky ao longo do contorno dos grãos. A espectroscopia de admitância usa modificações do nível de Fermi com sinal em corrente alternada. Isso resulta em um componente de condutância (Anexo 1) produzido pela emissão e captura dos elétrons em níveis profundos dentro da zona de depleção [25]. Deduziu-se a presença da dupla barreira Schottky, pela dependência entre a tensão e a capacitância. Cálculos de capacitância foram realizados dos interceptos de alta frequência, associados à alta frequência de relaxação no plano de capacitância complexa (Figura 5.40 a 5.43).

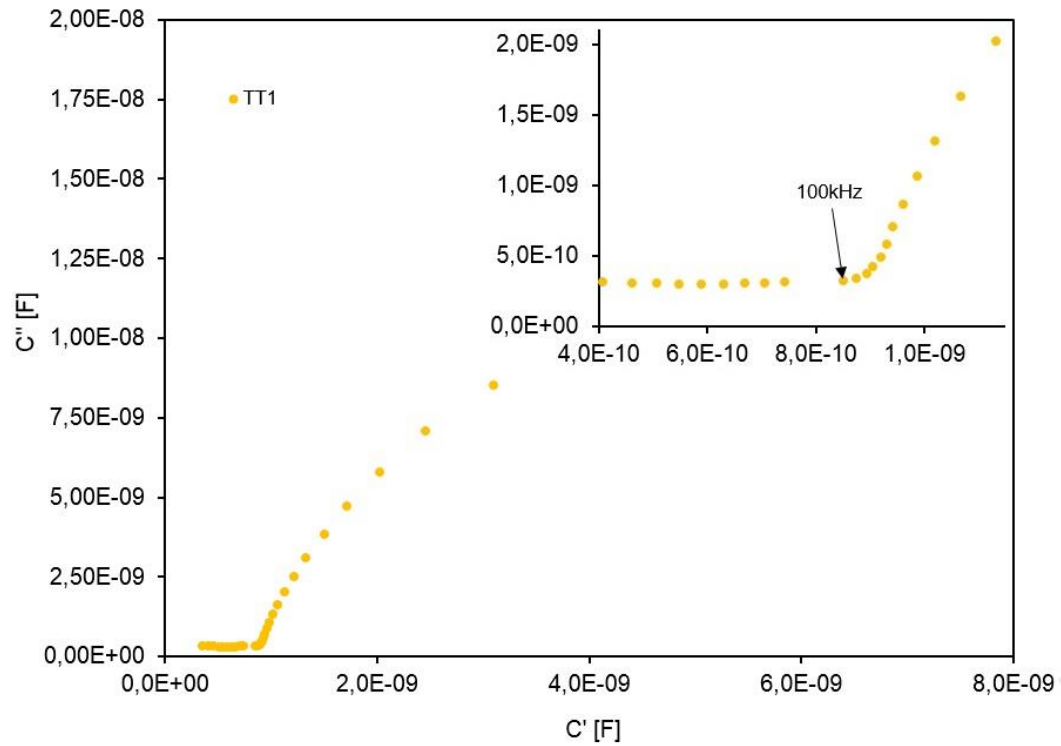


Figura 5.40 – Capacitância complexa do sistema contendo 0,5% em mol de Ta_2O_5 (TT1) sinterizado em $1400^\circ C$.

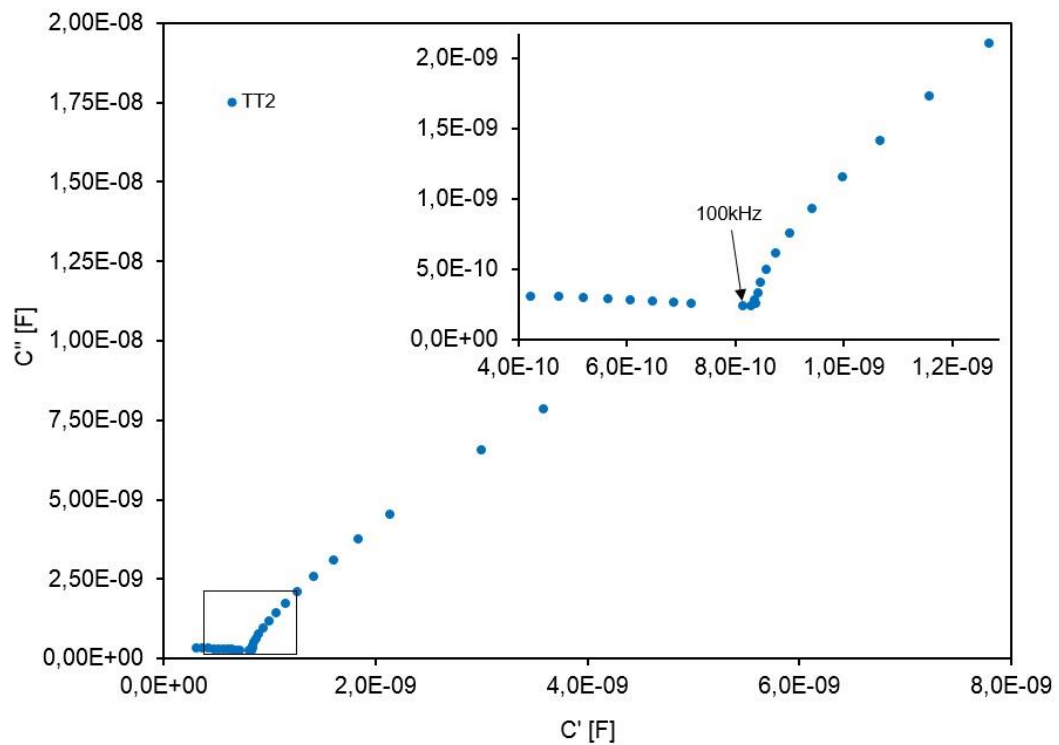


Figura 5.41 – Capacitância complexa do sistema contendo 1,0% em mol de Ta_2O_5 (TT2) sinterizado em $1400^\circ C$.

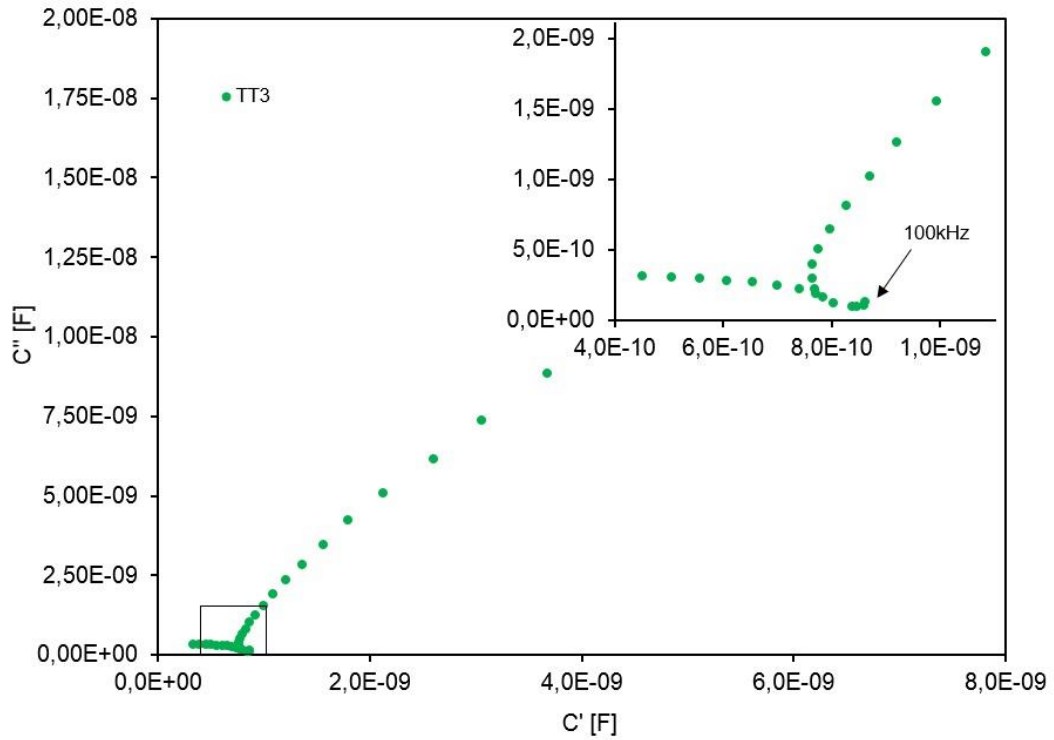


Figura 5.42 – Capacitância complexa do sistema contendo 1,5% em mol de Ta_2O_5 (TT3) sinterizado em $1400^\circ C$.

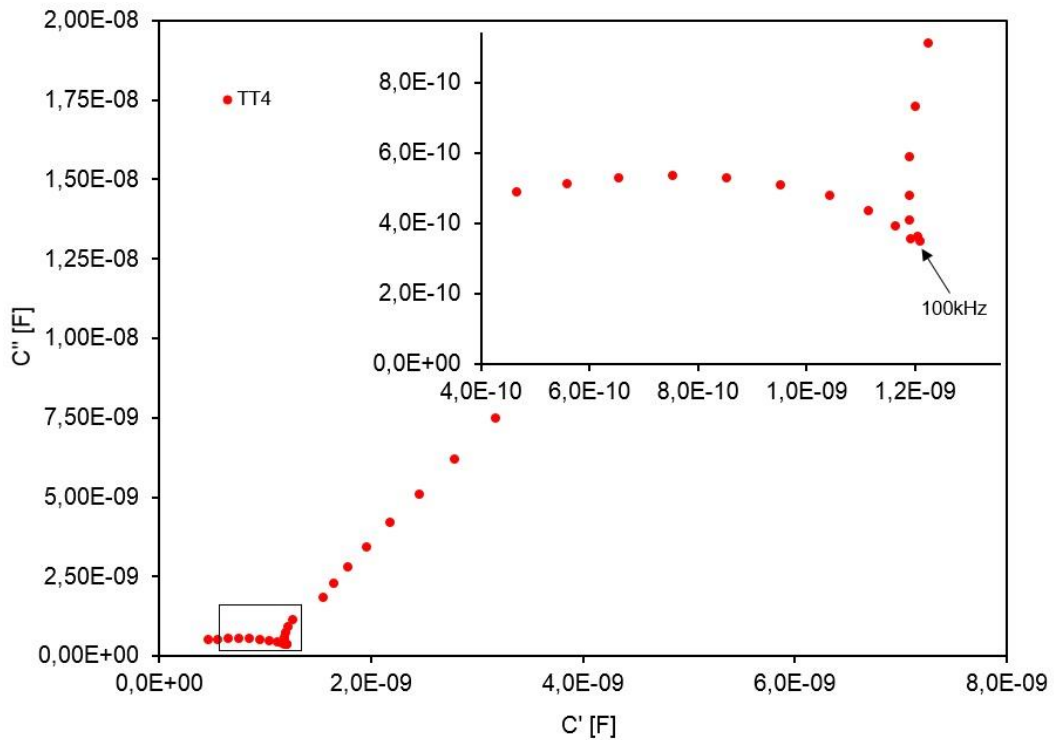


Figura 5.43 – Capacitância complexa do sistema contendo 2,0% em mol de Ta_2O_5 (TT4) sinterizado em $1400^\circ C$.

As curvas de $(1/C - 1/2C_0)^2$ em função de U_{dc} (Mott-Schottky) apresentadas na Figura 5.44, mostraram um comportamento Mott-Schottky, que indica a existência de uma barreira de potencial do tipo Schottky, pois as capacitâncias aumentam com o incremento da tensão composta de um sinal variável em corrente contínua e um sinal alternado a uma frequência fixa de 100kHz. Portanto, à partir dos valores de capacitância associado com as curvas de Mott-Schottky, foi possível determinar para todos os sistemas os valores de altura da barreira de potencial (ϕ_b), concentração de doadores (N_D), densidade de estados (N_S) e largura da barreira de potencial (δ), cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.12, usando as equação apresentada por Mukae, K. e colaboradores (1979), e adaptada para varistores a base de TiO_2 conforme equação 5.11 por Sousa, V. C. e colaboradores (2006) onde S é área de contato do eletrodo e p é o número de barreiras que atravessam através da espessura da amostra sendo $p = l/\bar{d}$, onde l é a espessura da amostra e \bar{d} é o tamanho médio de grão [25,46].

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \left(\frac{2p^2}{S^2 q_e \epsilon_r \epsilon_0 N_D}\right) \phi_b + \left(\frac{2p}{S^2 q_e \epsilon_r \epsilon_0 N_D}\right) U_{dc} \quad 5.11$$

A inclinação da curva de $(1/C - 1/2C_0)^2$ em função da tensão U_{dc} é usada para calcular a concentração de doadores. A altura da barreira de potencial é determinada pela extrapolação desta linha reta com o eixo X ($U_{dc} = 0$), usando as equações 5.12 e 5.13.

$$U_{dc} = 0 \rightarrow A = \frac{2p^2}{S^2 q_e \epsilon_r \epsilon_0 N_D} \quad 5.12$$

$$Inclinação = B = \frac{2p}{S^2 q_e \epsilon_r \epsilon_0 N_D} \quad 5.13$$

Através da equação 5.12 é possível determinar a concentração de doadores, conforme equação 5.14. A proporção entre as constantes A e B nos permite determinar facilmente a altura da barreira a partir da relação $A/B = p\phi_b$, e, a

densidade de estado, na interface entre os grãos pode ser estimada pela equação 5.15.

$$N_D = \frac{2p}{S^2 q_e \epsilon_r \epsilon_0 B} \quad 5.14$$

$$N_S = \sqrt{\frac{2N_D \epsilon_r \epsilon_0 \varphi_b}{q_e}} \quad 5.15$$

Usando a condição de eletroneutralidade de cargas, pode-se determinar a largura da barreira de potencial através da relação $N_S/N_D = 2\delta$ [25].

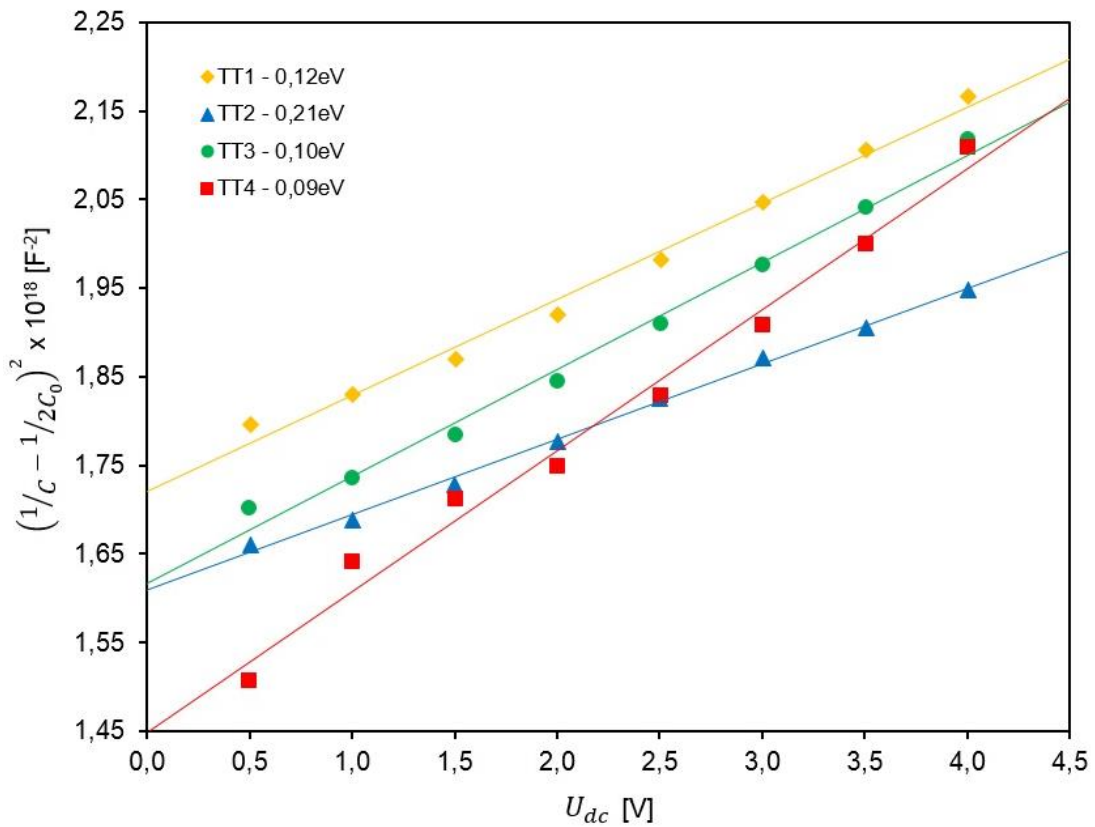


Figura 5.44 – Curvas Mott-Schottky obtidas na frequência de relaxação de 100kHz para todos os sistemas sinterizado em 1400°C.

Tabela 5.12 – Efeito da concentração do Ta₂O₅ para as amostras sinterizadas em 1400°C, em relação à altura da barreira de potencial (φ_b), concentração de doadores (N_D), densidade de estados (N_S) e largura da barreira de potencial (δ) para todos os sistemas utilizando medidas Mott-Schottky.

Sistemas	Tamanho Médio de Grão \bar{d} [μm]	φ_b [eV]	N_D [$1 \times 10^{23}/\text{m}^3$]	N_S [$1 \times 10^{16}/\text{m}^2$]	δ [nm]
TT1	3,90 \pm 0,71	0,12	2,63	1,47	28,06
TT2	3,78 \pm 0,73	0,21	4,93	2,63	26,65
TT3	4,20 \pm 1,01	0,10	1,93	1,14	29,39
TT4	7,53 \pm 1,34	0,09	0,61	0,63	51,77

Reavaliando a altura e largura da barreira de potencial, observa-se que, os resultados foram similares aos obtidos nas medições em corrente contínua em função da temperatura (Tabela 5.12), embora os valores de altura da barreira sejam ligeiramente maiores aos apresentados aqui. A influência da concentração do óxido de tântalo permanece inalterada, demonstrando uma barreira mais alta e mais estreita para a composição com 1,0% em mol de Ta₂O₅.

Apreciando os resultados, é ponderado afirmar que a concentração de doadores tende a aumentar com o aumento da altura da barreira de potencial, e o mesmo acontece com a densidade de estados nas interfaces entre os grãos, e que, estes resultados estão intimamente ligados às propriedades não ôhmicas obtidas para estes sistemas, onde o valor de não-linearidade tende a aumentar até o limite de 1,0% em mol de Ta₂O₅, proporcionado por barreiras de potencial mais efetivas, devido a incorporação do Ta⁵⁺ na rede do TiO₂, diminuindo a resistividade do grão até este limite, doando elétrons, favorecendo este comportamento.

Os valores de N_D e N_S são similares aos observados na literatura para sistemas varistores a base de SnO₂ e ZnO. No caso de varistores de ZnO, estes valores são ligeiramente menores, e em varistores de SnO₂ os resultados obtidos aqui são parcialmente maiores, embora tenham natureza microestrutural distintas a natureza física da barreira de potencial é a mesma, e estaria relacionada com a presença de espécies de oxigênio no contorno de grão [46,129].

Para varistores a base de TiO₂, alguns autores relataram valores maiores para a concentração de doadores. Entretanto, entre estes valores, as menores quantidades

de N_D proporcionaram maiores coeficientes de não-linearidade, o mesmo ocorreu com os valores de densidade de estados. Sousa, V. C. e colaboradores (2003), observaram que, o aumento da concentração de Bi_2O_3 e BaO , levam à diminuição nos valores da altura da barreira, da concentração de doadores e densidade de estados, mas aumenta o valor do coeficiente não-linear, o que foi explicado analisando a origem e formação das barreiras de potencial, resultado da presença do Ta precipitado no contorno dos grãos, e que, o aumento do teor de Ba e Bi, tende a aumentar a precipitação do Ta concentrado no contorno dos grãos, criando estas barreiras favorecendo o aumento do valor do coeficiente não-linear, embora a altura e largura destas e a concentração de doadores tenda a diminuir. Portanto, a presença do Ta precipitado no contorno dos grãos deve estar favorecendo a criação de barreiras efetivas nestes sistemas a base de TiO_2 dopados com BaO e Bi_2O_3 [132].

Em outro trabalho, relatou-se que a adição de Cr_2O_3 ao sistema $\text{TiO}_2\text{.Ta}_2\text{O}_5\text{.MnO}_2$, também tende a diminuir a altura e a largura das barreiras de potencial e a aumentar o valor do coeficiente não-linear, a concentração de doadores e as densidades de estado na interface dos grãos. No entanto, em concentração elevadas de óxido de cromo, o coeficiente não-linear tende a diminuir enquanto a concentração de doadores e a densidade de estados tendem a aumentar. Com base nesses resultados, é claro que o valor do coeficiente não-linear não é favorecido em concentrações elevadas de Cr_2O_3 , mesmo que a altura de barreira potencial seja maior. A alta concentração de doadores nestas amostras provavelmente fornece energia suficiente para que os elétrons superem a barreira de potencial, reduzindo o coeficiente não-linear. Este resultado foi esclarecido, observando que o Ta precipitou no contorno de grãos e a adição de Cr'_{Ti} favorece o aumento da adsorção de O' e O'_2 nestes limites e reduz a condutividade através da doação de O_2 adsorvido nesta região [25].

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível obter varistores de TiO_2 dopado com Ta_2O_5 , para aplicação em baixa tensão, através de mistura simples de óxidos, possibilitando avaliar a influência da temperatura de sinterização e concentração do dopante, frente as propriedades elétricas destas cerâmicas.

Observando a evolução da microestrutura no processo de sinterização, em conjunto com os resultados de densidade, demonstrou-se que na temperatura de sinterização de 1400°C , é possível obter microestrutura característica de varistores, com alta densificação e baixa porosidade, apresentando valores superiores a 97% para densidade aparente relativa e valores próximos a 1,0% para porosidade aparente. Na análise de difração de raios X, não foi identificado uma segunda fase nas amostras, o que corrobora com os resultados obtidos por EDS em conjunto com o mapeamento de raios X.

As medidas elétricas de corrente contínua a temperatura ambiente, corresponderam com a evolução microestrutural de forma similar, exibindo resultados mais favoráveis com o aumento da temperatura de sinterização, manifestando seu melhor desempenho nas amostras sinterizadas em 1400°C . Nesta temperatura revelou-se o efeito da concentração do dopante nas propriedades elétricas, obtendo o melhor resultado em concentração de 1,0% em mol de Ta_2O_5 , com coeficiente de não-linearidade de 5,33, campo elétrico de ruptura de $38,4\text{V/cm}$ e $0,058\text{mA}$ de corrente de fuga. Os desvios dessa composição, em relação ao conteúdo Ta_2O_5 , superior ou inferior, causam deterioração das características não-lineares.

Através das medidas elétricas em corrente contínua em diferentes temperaturas, revelou-se que, as barreiras para o sistema dopado com 1,0% em mol de Ta_2O_5 , são mais altas ($0,23\text{eV}$) e mais estreitas ($0,68\text{eV}$) que as demais composições, o que é consistente com as melhores propriedades elétricas destas cerâmicas.

Nas medidas elétricas com resposta em frequência foi possível determinar a contribuição do grão e do contorno de grão nas propriedades elétricas dos sistemas. Através do auxílio de circuitos equivalentes, permitiu-se aproximar os valores de resistência elétrica do grão e do contorno de grão, calculando a energia de ativação em alta e baixa frequência, apresentando no sistema com 1,0% em mol de Ta_2O_5 o

maior valor para a energia de ativação (1,64eV) referente a parcela do contorno de grão deste sistema.

As medidas de capacitância em função da tensão mostraram um comportamento Mott-Schottky, que indica a existência de uma barreira de potencial do tipo Schottky, pois as capacitâncias aumentam com o incremento da tensão. Através dos valores de capacitância, associado as curvas Mott-Schottky, obteve-se os valores de altura e largura da barreira de potencial (confrontados com os valores obtidos nas medidas de corrente contínua), concentração de doadores e densidade de estados. Tanto a concentração de doadores como a densidade de estados, acompanharam a evolução da altura da barreira de potencial, apresentando os maiores valores para a composição com 1,0% em mol de Ta₂O₅, com $4,93 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ e $2,63 \times 10^{16} \text{m}^{-2}$ respectivamente.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos 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 $\text{TiO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$;
2. Avaliar a influência do tratamento térmico em atmosfera oxidante nas propriedades elétricas destes sistemas;
3. Obter diagramas de defeitos do sistema $\text{TiO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$.

REFERÊNCIAS

1. MATSUOKA , M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 736-746, 2 Junho 1971. ISSN 0021-4922.
2. SOUSA, V. C. **Varistores de ZnO obtidos por reação de combustão**. São Carlos: Blucher, 2000. 177 p. ISBN 978-85-61209-29-2.
3. FURTADO, J. G. D. M. **Correlação entre fenômenos de grãos e de contornos de grão e desempenho de cerâmicas varistoras**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 201. 2005. Tese de Doutorado.
4. SOUSA, V. C. et al. **Varistores de TiO₂ dopados com óxidos de tântalo e praseodímio**. Anais do 48° CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba - PR: [s.n.]. 28 Junho 2004. p. 1-11.
5. FROSCH, C. J. Improved Silicon Carbide Varistors. **Bell Labs Record**, v. 32, p. 336-340, Novembro 1954. ISSN 0005-8564.
6. DIENEL, H. F. Silicon Carbide Varistors: Properties and Construction. **Bell Labs Record**, v. 34, p. 407-411, 1956. ISSN 0005-8564.
7. CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 3, p. 485–502, Março 1999. ISSN 1551-2916.

-
8. AI, B. Zinc oxide based varistors and parallel circuit protection: the state of the art. **Informacije MIDEM**, v. 26, n. 4, p. 261-265, Novembro 1996. ISSN 0352-9045.
 9. SOUSA, V. C. et al. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, n. 3/4, p. 235 –241, Setembro-Outubro 1999. ISSN 1466-6049.
 10. HOSKEN, C. M. **Síntese e caracterização elétrica de cerâmicas varistoras à base de ZnO**. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, p. 107. 2006. Dissertação de Mestrado.
 11. MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IIDA, Y. Voltage Nonlinearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali-Earth Oxide. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 8, n. 10, p. 1275-1276, Outubro 1969. ISSN 1347-4065.
 12. MATSUOKA, M.; MATSUYAMA, T.; NISHI, T. **Sintering type voltage nonlinear resistor**. N-679748, 1973. Jpn Patent.
 13. MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IIDA, Y. Non-linear electrical properties of Zinc oxide ceramics. **Supp. J. Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, p. 94-101, 1970.
 14. BUENO, P. R. et al. Effect of Cr₂O₃ in the varistor behaviour of TiO₂. **Journal of Materials Science Letters**, v. 15, n. 23, p. 2048-2050, Dezembro 1996. ISSN 1573-4811.

15. SOUSA, V. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E. **Varistores à base de TiO₂ dopados com Ta₂O₅ e MnO₂**. Anais do 14° CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. São Pedro - SP: [s.n.]. 2000. p. 6701-6712.
16. BUENO, P. R. et al. Varistores à base de SnO₂: estado da arte e perspectivas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, n. 299, p. 124-130, Julho 2000. ISSN 0366-6913.
17. LEITE, D. R. et al. **Estudo do efeito da concentração de TiO₂ nas propriedades microestruturais e elétricas de cerâmicas a base de (Sn, Ti)O₂**. Anais do 17° CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu - PR: [s.n.]. 15 Novembro 2006. p. 536-547.
18. YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. **Applied Physics Letters**, v. 40, n. 6, p. 536-537, Março 1982. ISSN 1077-3118.
19. WU, J.-M.; LAI, C.-H. Effect of Lead Oxide on Niobium-Doped Titania Varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 12, p. 3112–3117, Dezembro 1991. ISSN 1551-2916.
20. YANG, S.-L.; WU, J.-M. Novel Niobium-Doped Titania Varistor with Added Barium and Bismuth. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 1, p. 145–152, Janeiro 1993. ISSN 1551-2916.
21. YANG, S.-L.; WU, J.-M. Effects of Nb₂O₅ in (Ba, Bi, Nb)-added TiO₂ ceramic varistors. **Journal of Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 345-352, Fevereiro 1995. ISSN 2044-5326.

-
22. CHENG, J. J.; WU, J. M. Effect of Mn on the electrical properties of (Ba, Bi, Nb)-added TiO₂ ceramics prepared by the sol-precipitation method. **Materials chemistry and physics**, v. 48, n. 2, p. 129-135, Abril 1997. ISSN 0254-0584.
23. SANTHOSH, P. N.; KHARAT, D. K.; DATE, S. K. Effect of strontium substitution in (Nb, Bi) doped TiO₂ varistors. **Materials Letters**, v. 28, n. 9, p. 37-41, Setembro 1996. ISSN 0167-577X.
24. BOMIO, M. R. D. et al. Nonlinear behavior of TiO₂·Ta₂O₅·MnO₂ material doped with BaO and Bi₂O₃. **Materials chemistry and physics**, v. 85, n. 1, p. 96-103, Maio 2004. ISSN 0254-0584.
25. SOUSA, V. C. et al. (Ta, Cr) - doped TiO₂ electroceramic systems. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 17, n. 1, p. 79-84, Janeiro 2006. ISSN 0957-4522.
26. PIANARO, S. A. et al. A new SnO₂-based varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 14, n. 10, p. 692-694, Outubro 1995. ISSN 0261-8028.
27. ANTUNES, A. C. et al. Nonlinear electrical behaviour of the SnO₂·CoO·Ta₂O₅ system. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 7, p. 577-579, Abril 1998. ISSN 1573-4811.
28. CASSIA-SANTOS, M. R. et al. Cerâmicas eletrônicas à base de SnO₂ e TiO₂. **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 303, p. 136-143, Jul/Ago 2001. ISSN 0366-6913.
29. PIANARO, S. A. **Varistores de ZnO: Fatores determinantes em suas propriedades elétricas**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 120. 1990. Dissertação de Mestrado.

-
30. PHILIPP, H. R.; LEVINSON, L. M. High temperature behavior of ZnO-based ceramic varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 1, p. 383-389, Janeiro 1979. ISSN 1089-7550.
31. LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. The physics of metal oxide varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 3, p. 1332-1341, Março 1975. ISSN 1089-7550.
32. MISHIN, Y. et al. Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments. **International Materials Reviews**, v. 42, n. 4, p. 155-178, Julho 1997. ISSN 1743-2804.
33. SANTOS, J. D. et al. Model for zinc oxide varistor. **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 5, p. 1152-1157, Maio 1998. ISSN 2044-5326.
34. BUENO, P. R. et al. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, p. 3700-3705, Outubro 1998. ISSN 1089-7550.
35. GUPTA, T. K. Application of Zinc Oxide Varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 1817-1840, Julho 1990. ISSN 1551-2916.
36. CARLSON, W. G.; GUPTA, T. K. Improved varistor nonlinearity via donor impurity doping. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 8, p. 5746-5753, 15 Abril 1982. ISSN 1089-7550.
37. BAPTISTA, J. L.; MANTAS, P. Q. High Temperature Characterization of Electrical Barriers in ZnO Varistors. **Journal of Electroceramics**, v. 4, n. 1, p. 215-224, Março 2000. ISSN 1573-8663.

-
38. GRUNDMANN, M. **The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications**. 2ª. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. ISBN 978-3-642-13884-3.
39. CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2009. ISBN 978-0-470-41997-7.
40. GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 10, p. 3487-3500, Outubro 1985. ISSN 1573-4803.
41. SOUSA, V. C. et al. 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, Outubro 2004. ISSN 1573-482X.
42. BUENO, P. R. et al. 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, Julho 2001. ISSN 1077-3118.
43. LEITE, E. R.; VARELA, A. J.; LONGO, E. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 19, p. 5325-5329, Outubro 1992. ISSN 1573-4803.
44. BUENO, P. R. et al. Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO₂ systems displaying nonohmic behavior. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 11, p. 6545-6548, Agosto 2000. ISSN 1089-7550.

-
45. PIANARO, S. A. et al. Electrical properties of the SnO₂-based varistor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 9, n. 2, p. 159–165, Março 1998. ISSN 1573-482X.
46. MUKAE, K.; TSUDA, K.; NAGASAWA, I. Capacitance vs voltage characteristics of ZnO varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 6, p. 4475-4476, Junho 1979. ISSN 1089-7550.
47. PIKE, G. E. et al. Electroluminescence in ZnO varistors: Evidence for hole contributions to the breakdown mechanism. **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 12, p. 5512-5518, Junho 1985. ISSN 1089-7550.
48. PIKE, G. E. Electronic Properties of ZnO Varistors: A New Model. **MRS Proceedings**, v. 5, p. 369-380, Janeiro 1981. ISSN 1946-4274.
49. PIKE, G. E.; SEAGER, C. H. The dc voltage dependence of semiconductor grain-boundary resistance. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 5, p. 3414-3422, Maio 1979. ISSN 1089-7550.
50. PHILIPP, H. R.; LEVINSON, L. M. Low-temperature electrical studies on metal-oxide varistors - A clue to conduction mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 4, p. 1621-1627, Abril 1977. ISSN 1089-7550.
51. GUPTA, T. K. Effect of material and design parameters on the life and operating voltage of a ZnO varistor. **Volume 2, Issue 2 April 1987, pp. 231-233**, v. 2, n. 2, p. 231-238, Abril 1987. ISSN 2044-5326.

-
52. CASTRO, M. S.; ALDAO, C. M. Thermionic, tunnelling, and polarization currents in zinc oxide varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 12, p. 1533-1537, 1997. ISSN 0955-2219.
53. WAHLBECK, P. G.; GILLES, P. W. Reinvestigation of the Phase Diagram for the System Titanium–Oxygen. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 49, n. 4, p. 180-183, Abril 1966. ISSN 1551-2916.
54. HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, Fevereiro 2011. ISSN 1573-4803.
55. ÅSBRINK, S.; MAGNÉLI, A. Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti_3O_5 . **Acta Crystallographica**, v. 12, n. 8, p. 575-581, Agosto 1959. ISSN 0365-110X.
56. LEVIN, E. M.; ROBBINS, C. R.; MCMURDIE, H. F. **Phase diagrams for ceramists**. 3ª. ed. [S.I.]: American Ceramic Society, 1974.
57. GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO_2 nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, Junho 2011. ISSN 2095-9281.
58. CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Nova York: Springer, 2007. 716 p. ISBN 978-0-387-46271-4.
59. LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO_2 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 19, p. 1-6, Abril 2012. ISSN 0953-8984.

-
60. WALDNER, P.; ERIKSSON, G. Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen. **Calphad - Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 23, n. 2, p. 189-218, Junho 1999. ISSN 0364-5916.
61. WU, Q. et al. Study of relationship between surface transient photoconductivity and liquid-phase photocatalytic activity of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 102, n. 1, p. 53-59, Março 2007. ISSN 0254-0584.
62. CHEN, B. et al. Mechanism of Inhibition of Nanoparticle Growth and Phase Transformation by Surface Impurities. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 10, p. 106103-106107, Março 2007. ISSN 1079-7114.
63. ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 15, p. 3481-3487, Março 2000. ISSN 1520-5207.
64. KANDIEL, T. A. et al. Brookite versus anatase TiO₂ photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 12, n. 4, p. 602-609, Abril 2013. ISSN 1474-9092.
65. NOWOTNY, J. **Oxide semiconductors for solar energy conversion: Titanium Dioxide**. [S.l.]: CRC Press, 2011. 424 p. ISBN 9781439848395.
66. DELBRÜCKE, T. **Caracterização microestrutural e elétrica do TiO₂ dopado com óxido de estrôncio visando sua aplicação como varistores**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 87. 2016. Tese de Doutorado.

-
67. GÁZQUEZ, M. J. et al. A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. **Materials Sciences and Applications**, v. 5, n. 7, p. 441-458, Maio 2014. ISSN 2153-1188.
68. MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 11, p. 3669-3686, Fevereiro 2011. ISSN 0022-2461.
69. DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, Janeiro 2003. ISSN 0167-5729.
70. SILVA, A. O. D. **Estudo da obtenção de filmes de anatásio utilizando rf-magnetron sputtering**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 123. 2000. Tese de Doutorado.
71. PASCOALI, S. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via magnetron sputtering DC**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 185. 2007. Tese de Doutorado.
72. VON HIPPEL, A.; KALNAJS, J.; WESTPHAL, W. B. Protons, dipoles, and charge carriers in rutile in rutile. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 23, n. 6, p. 797-799, Junho 1962. ISSN 0022-3697.
73. HOWARD, C. J. Structural and Thermal Parameters for Rutile and Anatase. **Acta Crystallographica Section B**, v. 47, n. 4, p. 462-468, Agosto 1991. ISSN 2052-5206.

-
74. NOWOTNY, M. K.; BAK, T.; NOWOTNY, J. **Proc. of SPIE, Solar Hydrogen and Nanotechnology**. Defect disorder and semiconducting properties of titanium dioxide. San Diego: Lionel Vayssieres. 08 Setembro 2006. p. 634016.
75. BAK, T.; NOWOTNY, J.; NOWOTNY, M. K. Defect Disorder of Titanium Dioxide. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 43, p. 21560–21567, 10 Outubro 2006. ISSN 1520-5207.
76. NOWOTNY, M. K. et al. Defect Chemistry of Titanium Dioxide. Application of Defect Engineering in Processing of TiO₂-Based Photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 14, p. 5275–5300, Março 2008. ISSN 1932-7455.
77. KRÖGER, F. A. **The chemistry of imperfect crystals**. [S.l.]: Amsterdam, North-Holland Pub. Co.; New York, Interscience Publishers, 1964.
78. SHEPPARD, L. R.; BAK, T.; NOWOTNY, J. Electrical Properties of Niobium-Doped Titanium Dioxide. 1. Defect Disorder. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22447-22454, 2006. ISSN 1520-5207.
79. KOFSTAD, P. Note on the defect structure of rutile (TiO₂). **Journal of the Less Common Metals**, v. 13, n. 6, p. 635-638, Dezembro 1967. ISSN 0022-5088.
80. LEE, D. K. et al. Oxygen nonstoichiometry (δ) of TiO₂- δ -revisited. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 1, p. 185-193, Janeiro 2005. ISSN 0022-4596.
81. CRONEMEYER, D. C. Infrared Absorption of Reduced Rutile TiO, Single Crystals. **Physical Review**, v. 113, n. 5, p. 1222-1226, Março 1959. ISSN 1536-6065.

-
82. GHOSH, A. K.; WAKIM, F. G.; ADDISS, R. R. J. Photoelectronic Processes in Rutile. **Physical Review**, v. 184, n. 3, p. 979-988, Agosto 1969. ISSN 1536-6065.
83. HOSSAIN, F. M. et al. Reactivity of ideal and defected rutile TiO₂ (110) surface with oxygen. **Advances in Applied Ceramics**, v. 106, n. 1-2, p. 95-106, 2007. ISSN 1743-6753.
84. HE, J. et al. Prediction of high-temperature point defect formation in TiO₂ from combined ab initio and thermodynamic calculations. **Acta Materialia**, v. 55, n. 13, p. 4325-4337, Agosto 2007. ISSN 1359-6454.
85. NOWOTNY, M. K.; BAK, T.; NOWOTNY, J. Electrical Properties and Defect Chemistry of TiO₂ Single Crystal. I. Electrical Conductivity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16270–16282, Agosto 2006. ISSN 1520-5207.
86. NOWOTNY, J.; BAK, T.; BURG, T. Electrical properties of polycrystalline TiO₂ at elevated temperatures. Electrical conductivity. **Physica status solidi (b)**, v. 244, n. 6, p. 2037–2054, Junho 2007. ISSN 1521-3951.
87. NOWOTNY, J. et al. Effect of Grain Boundaries on Semiconducting Properties of TiO₂ at Elevated Temperatures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 27, p. 9769–9778, Junho 2007. ISSN 1932-7455.
88. NOWOTNY, J.; RADECKA, M.; REKAS, M. Semiconducting properties of undoped TiO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 58, n. 6, p. 927-937, Junho 1997. ISSN 0022-3697.

-
89. KNAUTH, P.; TULLER, H. L. Electrical and defect thermodynamic properties of nanocrystalline titanium dioxide. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 2, p. 897-902, Janeiro 1999. ISSN 1089-7550.
90. BAK, T.; NOWOTNY, J.; STRANGER, J. Electrical properties of TiO₂: equilibrium vs dynamic electrical conductivity. **International Journal of Ionics The Science and Technology of Ionic Motion**, v. 16, n. 8, p. 673–679, Novembro 2010. ISSN 1862-0760.
91. MIZUSHIMA, K.; TANAKA, M.; IIDA, S. Energy Levels of Iron Group Impurities in TiO₂. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 32, n. 6, p. 1519-1524, Junho 1972. ISSN 1347-4073.
92. BAUMARD, J. F.; TANI, E. Electrical conductivity and charge compensation in Nb doped TiO₂ rutile. **The Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 3, p. 857-860, Agosto 1977. ISSN 0021-9606.
93. SHEPPARD, L. R.; BAK, T.; NOWOTNY, J. Electrical Properties of Niobium-Doped Titanium Dioxide. 2. Equilibration Kinetics. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 45, p. 22455–22461, Outubro 2006. ISSN 1520-5207.
94. SHEPPARD, L. R.; BAK, T.; NOWOTNY, J. Metallic TiO₂. **Physica status solidi (a)**, v. 203, n. 11, p. R85-R87, Julho 2006. ISSN 1862-6319.
95. SHEPPARD, L. R.; BAK, T.; NOWOTNY, J. Electrical Properties of Niobium-Doped Titanium Dioxide. 3. Thermoelectric Power. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 2, p. 611-617, 2008. ISSN 1932-7455.

-
96. CARPENTIER, J. L.; LEBRUN, A.; PERDU, F. Point defects and charge transport in pure and chromium-doped rutile at 1273 K. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 50, n. 2, p. 145-151, Fevereiro 1989. ISSN 0022-3697.
97. BAK, T. et al. Charge Transport in Cr-Doped Titanium Dioxide. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 18, p. 7255–7262, Abril 2008. ISSN 1932-7455.
98. PENNEWISS, J.; HOFFMANN, B. Varistors Made From TiO₂ - Practicability and Limits. **Materials Letters**, v. 9, n. 5, p. 219-226, Março 1990. ISSN 0167-577X.
99. KOOPS, C. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies. **Physical Review**, v. 83, n. 1, p. 121-124, Julho 1951. ISSN 1536-6065.
100. HEYWANG, W. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 47, n. 10, p. 484–490, Outubro 1964. ISSN 1551-2916.
101. BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Admittance and dielectric spectroscopy of polycrystalline semiconductors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 4313-4320, Março 2007. ISSN 0955-2219.
102. LANFREDI, S.; RODRIGUES, A. C. M. Impedance spectroscopy study of the electrical conductivity and dielectric constant of polycrystalline LiNbO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 4, p. 2215-2219, Julho 1999. ISSN 1089-7550.
103. ANDERSON, H. U. Initial sintering of rutile. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 5, p. 235–238, Maio 1967. ISSN 1551-2916.

-
104. ERIC A. BARRINGER, H. K. B. Formation, Packing, and Sintering of Monodisperse TiO₂ Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 12, p. C199–C201, Dezembro 1982. ISSN 1551-2916.
105. KIM, S. H. et al. Effect of MnO addition on the electrical properties of Nb-doped SrTiO₃ varistor. **Materials Science and Engineering: B**, v. 60, n. 1, p. 12-20, Maio 1999. ISSN 0921-5107.
106. LI, C. et al. Nonlinear electrical properties of TiO₂–Y₂O₃–Nb₂O₅ capacitor-varistor ceramics. **Materials Science and Engineering: B**, v. 85, n. 1, p. 6-10, Agosto 2001. ISSN 0921-5107.
107. LI, C. P. et al. Effect of sinter temperature on the electrical properties of TiO₂-based capacitor–varistors. **Materials Letters**, v. 57, n. 8, p. 1400-1405, Fevereiro 2003. ISSN 0167-577X.
108. LI, et al. Nonlinear electrical properties of Ta-doped titania capacitor–varistor ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 74, n. 2, p. 187-191, Março 2002. ISSN 0254-0584.
109. SOUSA, V. C. et al. The effect of Ta₂O₅ and Cr₂O₃ on the electrical properties of TiO₂ varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, n. 8, p. 1277-1283, Agosto 2002. ISSN 0955-2219.
110. SU, W. B. et al. Novel TiO₂-WO₃ varistor system. **Materials Science and Engineering B**, v. 99, n. 1-3, p. 461-464, Maio 2003. ISSN 0921-5107.

-
111. MENG, F. Influence of sintering temperature on semi-conductivity and nonlinear electrical properties of TiO₂-based varistor ceramics. **Materials Science and Engineering B**, v. 117, n. 1, p. 77-80, Fevereiro 2005. ISSN 0921-5107.
112. LUO, S. et al. Effect of Ta₂O₅ in (Ca, Si, Ta)-doped TiO₂ ceramic varistors. **Ceramics International**, v. 34, n. 5, p. 1345-1347, Julho 2008. ISSN 0272-8842.
113. SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; ORLANDI, M. O. 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, Março 2010. ISSN 1573-482X.
114. NETO, R. G. F. et al. Influence of Nb₂O₅ on the varistor behavior of TiO₂–Cr₂O₃ system. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 3, p. 938–944, Março 2013. ISSN 1573-482X.
115. ZHAO, J.; WANG, B.; LU, K. Influence of Ta₂O₅ doping and microwave sintering on TiO₂-based varistor properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14229-14234, Novembro 2014. ISSN 0272-8842.
116. GONG, Y. et al. Electrical properties of Ta₂O₅-doped TiO₂ varistor ceramics sintered at low-temperature. **Ceramics International**, v. 41, n. 7, p. 9183-9187, Agosto 2015. ISSN 0272-8842.
117. GONG, et al. Nonlinear electrical properties of MnO₂-doped TiO₂ capacitor varistor ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 9, p. 7232–7237, Setembro 2015. ISSN 1573-482X.

-
118. KANG, K. et al. (Ge, GeO₂, Ta₂O₅, BaCO₃) co-doping TiO₂ varistor ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 1280-1290, Novembro 2015. ISSN 0925-8388.
119. KANG, K. et al. Ge-added TiO₂-Ta₂O₅-CaCO₃ varistor ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 4739-4747, Março 2016. ISSN 0272-8842.
120. KANG, K. et al. Influence of Ge and GeO₂ on the microstructure and varistor properties of TiO₂-Ta₂O₅-CaCO₃ ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 4, p. 3465-3474, Março 2017. ISSN 0272-8842.
121. KANG, K. et al. Nonlinear Property of (Nb₂O₅, SrCO₃, Ge, GeO₂)-Codoped TiO₂-Based Varistor Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 1, p. 158-166, Janeiro 2016. ISSN 1551-2916.
122. DELBRÜCKE, T. et al. Effect of SrO on the electrical barrier formation and microstructure of TiO₂ varistors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 184, p. 91-100, Dezembro 2016. ISSN 0254-0584.
123. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 18754 - Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of density and apparent porosity**. Genebra: ISO, 2013. 7 p.
124. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E112 - Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. West Conshohocken: ASTM International, 2013.
125. SILVA, J. A. L.; CAMARGO, R. F.; SOUSA, V. C. **Sinterização de varistores de TiO₂ dopados com Pr₂O₃**. Anais do 17° CBECiMat - Congresso Brasileiro

- de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu - PR: [s.n.]. 15 Novembro 2006. p. 1095-1103.
126. WARING, J. L.; ROTH, R. S. Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide (system $Ta_2O_5-TiO_2$). **Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry**, v. 72A, n. 2, p. 175-186, Março - Abril 1968. ISSN 0022-4332.
127. VARELA, J. A. et al. Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO_2 ceramics. **Ceramics International**, v. 25, n. 3, p. 253-259, Abril 1999. ISSN 0272-8842.
128. ALIM, M. A. et al. Electrical conductivity and defect disorder of tantalum-doped TiO_2 . **The American Ceramic Society**, v. 100, n. 9, p. 1-13, Setembro 2017. ISSN 4088-4100.
129. BRITO, R. L. et al. Caracterização elétrica de blocos varistores à base de SnO_2 . **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, n. 347, p. 349-356, Julho/Setembro 2012. ISSN 1678-4553.
130. IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. **Advanced Materials**, v. 2, n. 3, p. 132-138, Março 1990. ISSN 1521-4095.
131. DELGADO, A. et al. An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis. **Journal of Chemical Education**, v. 80, n. 9, p. 1062-1073, Setembro 2003. ISSN 1938-1328.
132. SOUSA, V. C. et al. **Relação entre a microestrutura e propriedades eletrônicas no ternário $TiO_2-Ta_2O_5-MnO_2$ dopado com BaO e Bi_2O_3** . Anais do

47° CBC - Congresso Brasileiro de Cerâmica. João Pessoa - PB: [s.n.]. 2003. p. 1792-1803.

133. BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2ª. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 616 p. ISBN 978-0-471-64749-2.
134. SERGIO, M. R. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 1ª. ed. Recife: Universitária da UFPE, 1996. ISBN 85-7315-056-4.
135. MELLO, H. A. D.; BIASI, R. S. D. **Introdução a Física dos Semicondutores**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.
136. ORLANDI, M. O. **Caracterização de sistemas varistores a base de SnO₂ - MnO₂**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 107. 2002. Dissertação de Mestrado.

ANEXO 1 - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

De uma maneira geral, a técnica de medida consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Vários tipos de estímulo podem ser considerados, no entanto o mais comum ou o procedimento padrão, é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal $U(\omega) = U_0 e^{-j\omega t}$ de frequência variável, $\omega = 2\pi f$, fornecendo como resposta uma corrente $I(\omega) = I_0 e^{-j\omega t + \phi}$, sendo ϕ o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. O termo de impedância é um conceito mais geral que resistência elétrica, por levar em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema, podendo ser definida como a razão:

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_0 e^{-j\omega t}}{I_0 e^{-j\omega t + \phi}} = |Z| e^{j\phi} \quad 7.1$$

onde $|Z| = U_0/I_0$. Por ser $Z^*(\omega)$ uma quantidade complexa, esta pode ser representada em coordenadas polares pelo módulo da impedância, $|Z^*|$, e pela fase ϕ , ou em coordenadas cartesianas conforme a expressão 7.2, onde $Re[Z^*]$ e $Im[Z^*]$ são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente, representadas pelos eixo das abscissas e eixo das ordenadas de um plano ortogonal (diagrama no plano complexo conhecido por diagrama de Argand-Gauss ou Nyquist Figura 7.1) e $j = \sqrt{-1} = e^{j\frac{\pi}{2}} = \cos\frac{\pi}{2} + j \sin\frac{\pi}{2}$ que expressa uma rotação anti-horária de $\frac{\pi}{2}$ no mesmo plano.

$$Z^* = Re[Z^*] + jIm[Z^*] = Z' + jZ'' \quad 7.2$$

Assim, temos que:

$$Re[Z^*] = Z' = |Z^*| \cos \phi \quad 7.3$$

$$Im[Z^*] = Z'' = |Z^*| \sin \phi \quad 7.4$$

onde o ângulo de fase é $\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$ e o módulo $|Z^*| = \sqrt{|Z'|^2 + |Z''|^2}$.

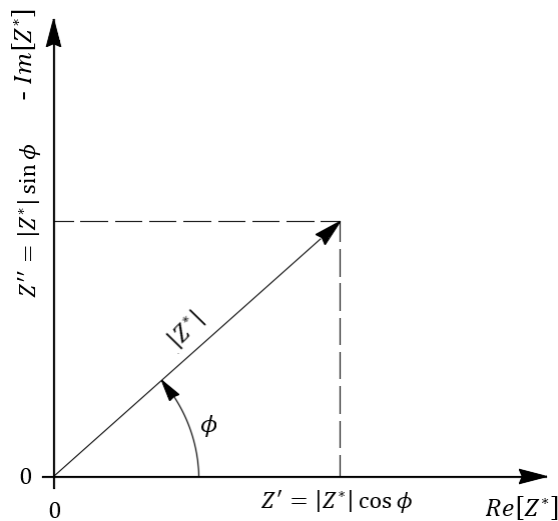


Figura 7.1 – Representação da impedância na forma vetorial utilizando coordenadas cartesianas e polares (adaptado [133]).

A impedância é, por definição, uma quantidade complexa, mas quando $\phi = 0$ a impedância se torna uma quantidade real e totalmente independente da frequência, assumindo assim um comportamento puramente resistivo, $Z^*(\omega) = Z' = |Z^*| = R$.

Existem outras quantidades complexas relacionadas com a impedância as quais são denominadas de maneira geral como funções de admitância. A admitância Y^* é uma delas e é igual ao inverso da função de impedância, portanto:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + jY'' \quad 7.5$$

onde a parte real Y' é denominada condutância, enquanto a parte imaginária Y'' é conhecida como susceptância [133].

O Módulo elétrico M^* é relacionado com a impedância por meio da relação:

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM'' \quad 7.6$$

em que $C_0 = \epsilon_0 \frac{A_0}{l}$ é a capacitância da amostra no vácuo.

A permissividade pode ser definida como o inverso do módulo elétrico complexo M^* :

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{j\omega C_0} = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad 7.7$$

a componente real (ε') é a constante dielétrica.

A principal dificuldade associada às medidas por espectroscopia de impedância, é interpretação dos dados obtidos. A resposta em corrente alternada para um determinado sistema, é definida pela relação entre a tensão aplicada e a corrente através do sistema em função da frequência. Assim, a natureza física de cada parcela do sistema, grão, contorno de grão e eletrodos devem ser consideradas. A representação destas propriedades bem como a modelagem dos dados obtidos, podem ser realizadas por meio de circuitos elétricos equivalentes, correspondendo aos critérios de simplicidade e de consistência com os processos físicos presentes no sistema, revelando cada parcela do mesmo.

Alguns circuitos elétricos equivalentes e o diagrama de impedância correspondentes estão apresentados na Figura 7.2, demonstrando que os elementos constituintes, como resistores e capacitores, podem ser ordenados em série ou em paralelo de acordo com a ocorrência dos fenômenos físicos do sistema.

Os diagramas de impedância são geralmente representados no plano complexo com Z'' em função de Z' . Quando representados em escala linear, os dados têm forma de semicírculos ou retas. Conforme pode ser observado na Figura 7.2a) a reta obtida no plano complexo Z^* mostra os valores de Z' fixos, ou seja iguais a R , e a redução de Z'' com o aumento da frequência angular (ω), entretanto, o circuito RC paralelo da Figura 7.2c) apresenta um semicírculo no plano Z^* , que intercepta o eixo dos reais em R e o ponto máximo da parte imaginária é dada pela relação $\omega_0 RC = 1$, onde $\omega_0 = 2\pi f_0$, é a frequência angular sendo f_0 a frequência de relaxação.

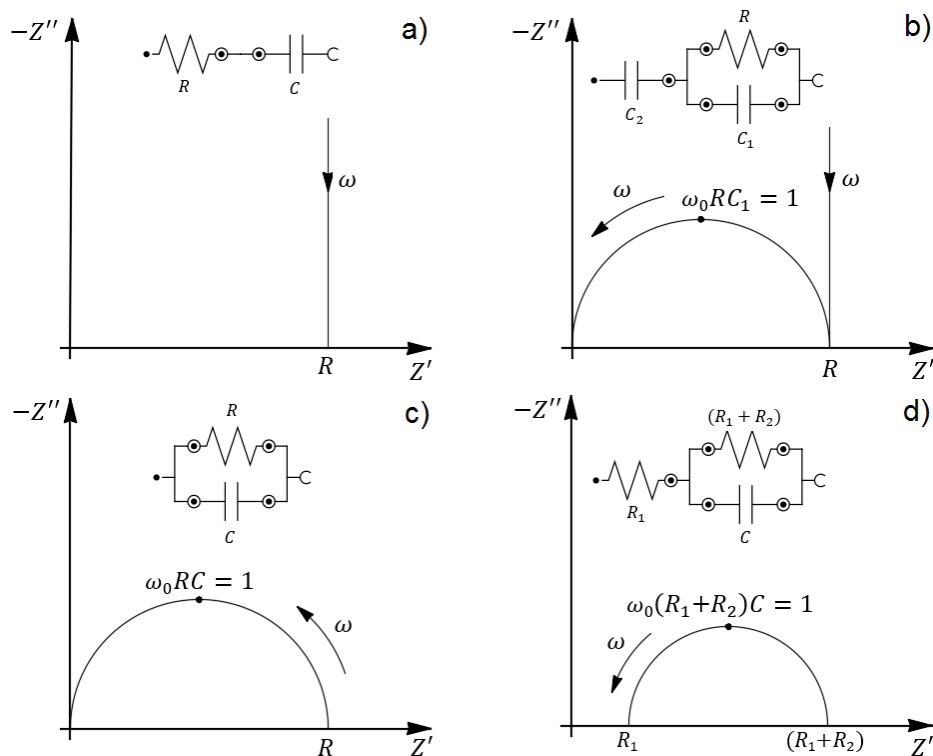


Figura 7.2 – Diagrama de impedância e circuitos equivalentes RC: a) em série; b) em paralelo associado com uma capacitância C_2 em série; c) em paralelo; d) em paralelo associado a uma resistência R_1 em série.

A determinação da frequência de relaxação no ponto de máximo do semicírculo permite calcular a capacitância do circuito:

$$C = \frac{1}{2\pi f_0 R} \quad 7.8$$

Alguns autores discutiram as vantagens e limitações do uso da espectroscopia de admitância e espectroscopia dielétrica aplicada a materiais semicondutores ou dielétricos policristalinos ao invés do uso da espectroscopia de impedância demonstrando que, em alguns casos, estas opções, possibilitam uma análise mais completa das informações de capacitância e de estados aprisionados em comparação aos espectros de impedância. As medidas de capacitância na região do contorno de grão são realizadas considerando apenas a contribuição de um tipo de processo de relaxação, porém representações de capacitância complexa C^* no plano de Nyquist

mostram a existência de dois semicírculos para os sistemas semicondutores do tipo varistor, representando os processos de relaxação de cargas espaciais e de estados de aprisionados profundos [101].

A capacitância complexa, pode ser definida à partir da equação 7.5:

$$C^* = \frac{Y^*}{j\omega} = \left(\frac{Y'}{\omega}\right) + j\left(\frac{Y''}{\omega}\right) = C' + jC'' \quad 7.9$$

ou a partir da espectroscopia de impedância:

$$\frac{Z''}{|Z|^2\omega} + j\frac{Z'}{|Z|^2\omega} = C' + jC'' \quad 7.10$$

onde $|Z|^2 = (Z'')^2 + (Z')^2$.