

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**EFEITO DAS IMPUREZAS E ADIÇÃO DE SrO NAS CARACTERÍSTICAS  
MICROESTRUTURAIS E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE SINTERIZADOS DE  
TiO<sub>2</sub>**

**Lara Elena Sobreira Gomes**

Dissertação de Mestrado

**Porto Alegre, Fevereiro de 2020**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**EFEITO DAS IMPUREZAS E ADIÇÃO DE SrO NAS CARACTERÍSTICAS  
MICROESTRUTURAIS E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE SINTERIZADOS DE  
TiO<sub>2</sub>**

**Lara Elena Sobreira Gomes**

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Altair Sória Pereira e coorientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vânia Caldas de Sousa, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**Porto Alegre, Fevereiro de 2020**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Gomes, Lara Elena S.

Efeito das impurezas e adição de SrO nas características microestruturais e propriedades elétricas de sinterizados de  $\text{TiO}_2$  – Porto Alegre, 2020.

80 páginas

Área de concentração: Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Altair Sória Pereira

Coorientadora: Prof. Dra. Vânia Caldas de Sousa.

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais.

1. Dióxido de titânio; 2. Dopagem; 3. Varistor; 4. Cerâmicas; 5. Sinterização.

Lara Elena Sobreira Gomes

**EFEITO DAS IMPUREZAS E ADIÇÃO DE SrO NAS CARACTERÍSTICAS  
MICROESTRUTURAIS E PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE SINTERIZADOS DE  
TiO<sub>2</sub>**

Conceito final:

Aprovado em ..... de .....de.....

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava – UFPel

---

Prof. Dr. César Liberato Petzhold – PPGCIMAT/UFRGS

---

Prof. Dr. Marcos José Leite Santos – PPGCIMAT/UFRGS

---

Orientador – Prof. Dr. Altair Sória Pereira

---

Coorientadora – Prof(a). Dra. Vânia Caldas de Sousa

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos amigos, familiares, colegas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e professores do Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais. Essas pessoas, principalmente os meus orientadores professor Altair Sória Pereira e professora Vânia Caldas de Sousa e meu marido Lucas Rubbo Tesser, foram essenciais para realização dessa pesquisa.

## RESUMO

Dióxido de titânio –  $\text{TiO}_2$  - é um composto com inúmeras possibilidades e aplicações tecnológicas, incluindo a fabricação de dispositivos eletrônicos. O presente trabalho é uma investigação das características microestruturais e elétricas apresentadas por amostras de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas. Primeiramente, foi estabelecido um protocolo para produção da mistura dos pós de partida e sinterização das amostras cerâmicas. Foram produzidas misturas de partida com quatro composições diferentes, a partir de dois pós de  $\text{TiO}_2$  de diferentes fornecedores e pureza, com e sem a dopagem controlada de óxido de estrôncio - SrO. As amostras foram sinterizadas numa temperatura de  $1500^\circ\text{C}$ , com pequenas taxas de aquecimento e resfriamento de  $5^\circ\text{C}$  e  $2^\circ\text{C}$  por minuto. As cerâmicas sinterizadas foram submetidas a diversas caracterizações: espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), densidade, porosidade aparente, microscopia eletrônica (MEV) com espectrometria de raios X por dispersão em energia (EDS), difração de raios X (DRX), caracterização elétrica e espectroscopia de reflectância difusa. O objetivo foi mapear a composição química, identificar suas microestruturas e estrutura de defeitos. Para o estudo do comportamento elétrico, as peças foram submetidas ao ensaio de campo elétrico versus densidade de corrente. As amostras produzidas com material base de menor pureza, apresentaram comportamento elétrico não linear com a variação de campo elétrico, o que é interessante para aplicação em dispositivos varistores, sendo o maior coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ) encontrado igual a 5,08. As diferenças no comportamento elétrico das amostras investigada foi associada principalmente à diferença de composição dos dois materiais base estudados. A presença de contaminante do material de menor pureza pode introduzir defeitos na estrutura, já a dopagem controlada de estrôncio pode ter auxiliado na densificação das amostras. As impurezas no material foram determinantes para a formação de um sistema varistor, pois atuaram como redutoras da resistividade do grão e promoveram a formação de barreiras potenciais.

**Palavras-chave:** Dióxido de titânio. Dopagem. Varistor. Cerâmicas. Sinterização.

## ABSTRACT

Titanium Dioxide – TiO<sub>2</sub> – is a compound that presents several technological applications such as the manufacturing of electronic devices. This work is an investigation of microstructural and electric characteristics of TiO<sub>2</sub> sintered samples. Firstly, a protocol for the production of the starting powder mixture and sintering of the ceramic samples was established. Four different compositions of starting mixture were produced using two TiO<sub>2</sub> powders of different purity levels and adding or not a controlled doping of strontium oxide - SrO. The specimens were sintered at 1500°C with slow heating and cooling rates of 5°C e 2°C, respectively. The sintered ceramics were characterized by: x-ray fluorescence (XRF) spectrometry, measurements of density and apparent porosity, scanning electric microscope (SEM) with energy dispersive x-ray spectrometry (EDS), x-ray diffraction (DRX), electric characterization and diffuse reflectance spectroscopy. The goal was to map their chemical composition and identify their microstructure and defect structure. For the electric behavior analysis, the sintered bodies were submitted to the electric field versus current density test. The samples produced with the raw powder of lower purity presented a nonlinear electric behavior in relation to the electric field variation. which is interesting for applications in varistor devices. The higher nonlinear coefficient ( $\alpha$ ) found was 5.08. The differences in the electric behavior of the studied samples are mainly due to the different composition of the two raw TiO<sub>2</sub> powders. The presence of contaminant in the less pure material can introduce defects in the microstructure whereas the controlled strontium doping can have contributed for a higher densification of the samples. The impurities in the material were essential for the formation of a varistor system since they reduced the grain resistivity and promoted the formation of potential barriers.

**Keywords: Titanium Dioxide. Doping. Varistor. Ceramics. Sintering**

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>14</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL</b>	<b>15</b>
3.1	CARACTERÍSTICAS DO TiO <sub>2</sub>	15
3.2	ESTRUTURAS POLICRISTALINAS - CERÂMICA DE TiO <sub>2</sub>	22
3.3	MELHORAMENTOS DAS CERÂMICAS ELÉTRICAS, PARA USO COMO VARISTORES, PROMOVIDOS PELA DOPAGEM	28
3.4	CERÂMICAS ELÉTRICAS DE TiO <sub>2</sub> COM DOPAGEM	31
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>38</b>
4.1	PROTOCOLO DE PREPARO DAS AMOSTRAS	38
4.2	CARACTERIZAÇÃO	42
4.2.1	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	42
4.2.2	DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE	42
4.2.3	MICROESTRUTURA - MEV e EDS	43
4.2.4	COMPOSIÇÃO DE FASES: DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	44
4.2.5	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA - MEDIDAS ELÉTRICAS COM CORRENTE CONTÍNUA	44
4.2.6	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA	46
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>47</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	47
5.2	CARACTERIZAÇÃO	49
5.2.1	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: FRX	49
5.2.2	DENSIDADE E POROSIDADE APARENTE	51
5.2.3	MICROESTRUTURA: MEV-EDS	53
5.2.4	COMPOSIÇÃO DE FASES: DRX	64
5.2.5	MEDIDAS ELÉTRICAS	68
5.2.6	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA	71
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>72</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÃO PARA INVESTIGAÇÕES FUTURAS</b>	<b>74</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>75</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1.1: Representação tridimensional das células unitárias e seus arranjos de octaedros de $\text{TiO}_6$ . Fonte: DIEBOLD, 2003.	16
Figura 3.1.2: Representação da forma macroscópica de um cristal na fase rutilo e detalhe da superfície (110), sendo esferas vermelhas e cinzas átomos de O e Ti, respectivamente. a) Vista Lateral e b) Vista superior. Adaptado de VARGAS et. al. (2016) e LI et. al. (2000)	17
Figura 3.1.3: Esquema simplificado de gap-direto e gap-indireto.	18
Figura 3.1.4: Estados de energias criados pelos defeitos pontuais do $\text{TiO}_2$ . Adaptado do trabalho de SCHIMIDT (2017) e He et al. (2007)	19
Figura 3.1.5: Diagrama de fases de Titânio-Oxigênio, temperatura em função da razão O/Ti dos elementos. Fonte: Samsonov, G. V. (The Oxide Handbook)	20
Figura 3.1.6: Imagem adaptada do trabalho de Li e colaboradores. (a) Fotografia de monocristais de rutilo aquecidos em um forno com temperaturas variáveis: (cubo 1) 19 h a 1273 K, (cubo 2) 21 h 40 min a 1450 K (era da mesma cor que o cubo 3) e depois reoxidado ao ar a 1450 K, (cubo 3) 4 h 55 min a 1450 K, (cubo 4) 35 min a 1450 K, (cubo 5) 1 h 10 min a 1350 K. (b) Mesmas amostras após experiências prolongadas nos cubos 1, 3 e 4. Essas amostras passaram pelo processo de limpeza superficial (sputtering com Ar) e recozidas em UHV – Ultra-alto vácuo - (973 K por um total de 690 minutos).	21
Figura 3.2.1: Comparativo de duas pastilhas sinterizadas na mesma temperatura, sendo uma fabricada com $\text{TiO}_2$ comercial e outra com $\text{TiO}_2$ nanocristalino. Adaptado de Qiu et al. (2006)	22
Figura 3.2.2: Imagens de MEV/SEM de cerâmica de $\text{TiO}_2$ sinterizadas a temperaturas diferentes (a) 1300 °C, (b) 1400 °C e (c) 1600 °C por 3 h em atmosfera ambiente. Adaptado de Qiu et al. (2006).	23
Figura 3.2.3: Esquema do funcionamento de uma prensa uniaxial com moldes de compactação simples e com dupla ação. Adaptado de Ceramics Science and Technology (RIEDEL et al., 2011).	24
Figura 3.2.4: Percentual de densificação das amostras produzidas. Adaptado de Burg et al. (2007).	25
Figura 3.2.5: Esquema que representa a concentração de vacâncias de oxigênio pela posição no grão -contornos de grãos de cerâmicas de $\text{TiO}_2$ . Adaptado de NOWOTNY (2007) <sup>(NOWOTNY et al., 2007)</sup>	26
Figura 3.2.6: Esquema que representa a formação da barreira potencial elétrica na região intergranular. Adaptado de PIKE (1994).	28
3.3.1 - Ilustração esquemática dos diferentes níveis de defeitos no ZnO. Fonte: CHITHRA (2015)	30
3.3.2 - Curvas de cerâmicas de ZnO com composições otimizadas e diferentes dopagem de $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , onde $V_{\square}$ é a voltagem de trabalho. (a) Detalhe da microestrutura de grãos finos e (b) com grãos maiores. Fonte: DANEU (2011)	31
Figura 3.4.1 – Diagrama de fase da mistura SrO – $\text{TiO}_2$ . Fonte: LEVIN, E.; ROBBINS, C.; MCMURDIE, H. Phase diagrams for ceramists. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964 <sup>(LEVIN et al., 1964)</sup> .	32
Figura 3.4.2: Modelo de defeitos microestruturais proposto por Delbrücke (2016). a) Amostra de $\text{TiO}_2$ sem dopantes. b) Amostra de $\text{TiO}_2$ dopada com 1mol % de SrO. b) Amostra de $\text{TiO}_2$ dopada com 2mol % de SrO. Fonte: Delbrücke (2016).	33
Figura 3.4.3: Modelo de defeitos microestruturais proposto por Yang et al. (2019). Onde vacâncias ( $V_{\text{Ti}}$ ), íons (O) e defeitos ( $\text{Sb}_{\text{Ti}}$ ) se concentram nos contornos dos grãos. Fonte: Yang et al. (2019)	36
Figura 3.4.4: Modelo de defeitos microestruturais proposto por SENDI (2018). Onde vacâncias ( $V_{\text{Ti}}$ ), defeitos ( $\text{Ca}_{\text{Ti}}$ ) e elétrons livres ( $e^-$ ) se concentram nos contornos dos grãos. Fonte: Sendi (2018)	37
Figura 4.1.1: Fluxograma do procedimento usado	38
Figura 4.1.2: Certificado de análise do material. Fonte: Empresa Sigma Aldrich	39
Figura 4.1.3: Boletim de garantia do material. Fonte: Rótulo da embalagem do produto e Empresa Sigma Aldrich.	39
Figura 4.1.4: Certificado de análise do material. Fonte: Empresa Sigma Aldrich	40
Figura 4.1.2: Gráfico da rampa de aquecimento utilizada.	41
Figura 4.2.5.1 – Detalhes das medidas elétricas com corrente contínua. A) Fonte de Tensão Marca Keithley; B) Porta Amostra; C) Detalhe da Pastilha, cujas faces circulares são pintadas com tinta condutora	45
Figura 4.2.5.2 – Detalhes do comportamento de uma amostra varistora.	45
Figura 4.2.5.3 – Detalhes do cálculo de $E_r$ e $\alpha$	46
Figura 5.1.1– Amostras dentro do forno, antes e depois da sinterização.	47
Figura 5.1.2 – Amostras A01 e A02, após a sinterização.	48
Figura 5.1.3 – Amostras A03 e A04, após a sinterização.	48

Figura 5.2.1.1 – Espectros dos pós de partida de diferente pureza. a) Dióxido de Titânio de 99,8% de pureza. b) Dióxido de Titânio de 98% de pureza.	49
Figura 5.2.1.2 – Detalhe nos elementos Sb, Zr e Nb. a) e c) Dióxido de Titânio de 99,8% de pureza. b) e d) Dióxido de Titânio de 98% de pureza.	50
Figura 5.2.1.3 – Detalhe nos elementos Ti e S. a) e c) Dióxido de Titânio de 99,8% de pureza. b) e d) Dióxido de Titânio de 98% de pureza.	50
Figura 5.2.1.4 – Detalhe nos elementos Ca e Si. a) e c) Dióxido de Titânio de 99,8% de pureza. b) e d) Dióxido de Titânio de 98% de pureza.	51
Figura 5.2.1.5 – Detalhe nos elementos K e P. a) e c) Dióxido de Titânio de 99,8% de pureza. b) e d) Dióxido de Titânio de 98% de pureza..	51
Figura 5.2.3.1 – Imagens das amostras A01 polida, sem tratamento térmico.	53
Figura 5.2.3.2 – Imagens das amostras A02 polida, sem tratamento térmico.	54
Figura 5.2.3.3 – Imagens das amostras A03 polida, sem tratamento térmico.	54
Figura 5.2.3.4 – Imagens das amostras A04 polida, sem tratamento térmico.	55
Figura 5.2.3.5 – Imagens das amostras A01TT, A02TT, A03TT e A04TT.	56
Figura 5.2.3.6 – Imagens utilizadas para o cálculo da dimensão médias dos grãos das amostras A01TT, A02TT, A03TT e A04TT.	56
Figura 5.2.3.7 – Imagem e EDS da amostra A01TT.	58
Figura 5.2.3.8 – Imagem e EDS da amostra A02TT.	59
Figura 5.2.3.9 – Imagem e EDS da amostra A03TT.	60
Figura 5.2.3.10 – Imagem e EDS da amostra A04TT.	61
Figura 5.2.3.11 – Imagem e EDS das amostras A01 e A03 polidas, sem tratamento térmico.	62
Figura 5.2.3.12 – Imagem e Line Scan do EDS da amostra A04TT. A linha azul corresponde ao Ti e a laranja ao Sr.	63
Figura 5.2.3.12 – Mapas dos elementos Ti e Sr nas amostras A03TT e A04TT, obtidos através da sonda de EDS.	63
Figura 5.2.4.1 – Difratoograma da amostra A01.	64
Figura 5.2.4.2 – Difratoograma da amostra A02.	64
Figura 5.2.4.3 – Difratoograma da amostra A03.	65
Figura 5.2.4.4 – Difratoograma da amostra A04.	66
Figura 5.2.5.1 – Gráfico ExJ da amostra A03.	69
Figura 5.2.5.2 – Gráfico ExJ da amostra A04.	70
Figura 5.2.6.1 – Espectro de reflectância difusa das amostras.	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1 – Valores de gap para as fases anatásio e rutilo, sendo: (I) igual ao gap indireto e (D) o gap direto. Adaptada de LANCE (2018)	18
Tabela 3.1.2 - Resistividade dos cubos, considerando a coloração dos cubos 01, 03 e 04 da figura 3.1.6(b). Adaptada de Li et al (2000).	21
Tabela 4.1.1 - Detalhe da composição das amostras.	40
Tabela 5.2.2.1 – Resultado da densidade aparente das pastilhas.	52
Tabela 5.2.2.1 – Resultado da porosidade aparente das pastilhas.	52
Tabela 5.2.2.2 – Resultado da absorção de água das pastilhas.	53
Tabela 5.2.3.1 – Resultado do tamanho médio de grão.	57
Tabela 5.2.5.1 - Valores de corrente elétrica para tensão máxima da fonte.	68
Tabela 5.2.5.2 – Dados das amostras A03.	69
Tabela 5.2.5.3 – Dados das amostras A04.	70

# 1 INTRODUÇÃO

Os estudos em Ciência e tecnologia (C&T), em muitos momentos, são vistos como algo distante da vida cotidiana da maior parte das pessoas. Uma pesquisa<sup>1</sup> recente, mostra que os brasileiros, por exemplo, valorizam a C&T e reconhecem a importância de se investir nela. No entanto, desconhecem as instituições de pesquisa e 93,3% não sabem o nome de nenhum pesquisador. O desenvolvimento tecnológico muitas vezes está diante dos olhos das pessoas e as beneficia de diversas maneiras, como é o caso dos dispositivos semicondutores, entre os quais os diodos emissores de luz (LED) azul são um dos mais recentes desenvolvimentos. Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura, ganhadores do prêmio Nobel em 2014, desenvolveram o LED azul eficiente, trabalharam no crescimento das estruturas cristalinas e no melhoramento da atuação dos dopantes do material. O LED azul revolucionou equipamentos eletrônicos, ilumina nosso cotidiano com as lâmpadas de LED e é uma forma mais eficiente que as fontes de luz tradicionais, contribuindo para redução do consumo energético<sup>2</sup>.

O presente trabalho é uma contribuição para estudos com semicondutores de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e seu comportamento na presença de “impurezas”. Uma abordagem focada na influência das impurezas do material base, algumas vezes negligenciada, e da dopagem controlada de óxido de estrôncio ( $\text{SrO}$ ). Partindo de informações de uma tese defendida por DELBRÜCKE (2016), essa procurou verificar as alterações promovidas na microestrutura das cerâmicas e avaliar seu comportamento elétrico, com particular atenção na sua potencialidade para utilização na fabricação de cerâmicas elétricas varistoras (VDR - Voltage Dependent Resistors).

As cerâmicas analisadas foram confeccionadas a partir de dois tipos diferentes de pós de  $\text{TiO}_2$ , sendo um de maior pureza. O fornecedor do pó de maior pureza garante 99,8% de  $\text{TiO}_2$  na fase anatásio, o fornecedor do outro garante uma pureza mínima de 98% de  $\text{TiO}_2$ , também na fase anatásio. No trabalho, levando em consideração os resultados preliminares obtidos na tese de DELBRÜCKE (2016),

---

1 <http://percepcaocti.cgee.org.br>

2 Heber, J. Nobel Prize 2014: Akasaki, Amano & Nakamura. Nature (2014)

também foi analisado o efeito da adição de 1% em massa molar de SrO em ambos os materiais base. Portanto, a confecção das amostras partiu de uma composição preestabelecida para exploração do material base e suas impurezas.

Finalmente, em termos de análise e comparação as amostras produzidas foram caracterizadas, visando a revelar sua microestrutura, composição, densificação e comportamento elétrico. Essas informações foram utilizadas para relacionar os aspectos microestruturais e químicos às características elétricas das cerâmicas. Os resultados indicam que as amostras produzidas com o TiO<sub>2</sub> de menor pureza apresentaram um potencial para o desenvolvimento de dispositivos tipo VDR.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo desse trabalho consiste no estudo das características microestruturais e elétricas de amostras de Dióxido de Titânio ( $\text{TiO}_2$ ), diante das alterações de pureza do material base e de sua dopagem controlada com Óxido de Estrôncio ( $\text{SrO}$ ).

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estabelecimento de um protocolo de produção de peças sinterizadas de  $\text{TiO}_2$  com e sem adição de dopante de forma a produzir amostras com características reprodutíveis.
- Treinamento no uso de técnicas de caracterização estrutural (difração de raios X), composição química (espectroscopia de raios X por dispersão em energia e fluorescência de raios X), microestrutural (microscopia eletrônica de varredura), óptica (espectrometria de reflectância difusa) e elétrica (condutividade em corrente contínua).
- Avaliação da potencialidade de uso de  $\text{TiO}_2$  para produção de varistores.
- Investigação dos possíveis mecanismos que determinam o comportamento varistor de sinterizados à base de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SrO}$ .

### 3 REFERENCIAL

#### 3.1 CARACTERÍSTICAS DO TiO<sub>2</sub>

Óxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) é um dos óxidos mais abundantes da Terra, fazendo o Titânio ocupar o nono lugar dos elementos terrestres mais abundantes [1]. Essa abundância é um atrativo para aplicações tecnológicas, mas o seu amplo *gap* de energia entre a banda de valência e a de condução é um fator que limita sua aplicabilidade. As três formas cristalinas mais comuns de TiO<sub>2</sub> são: anatásio, rutilo e brookite. Em alta pressão, uma quarta forma cristalina pode ser produzida – *cotunnite* [1]. Nas fases rutilo e anatásio cada íon de titânio (Ti<sup>4+</sup>) é circundado por 6 íons de oxigênio (O<sup>2-</sup>), o que faz com que essas estruturas possam ser descritas como a combinação de octaedros de TiO<sub>6</sub> interconectados [1,2]. A diferença entre anatásio e rutilo está em como as cadeias de octaedros estão interligadas e distorcidas, como mostra a figura 3.1.1-b [1,3].

Neste trabalho é dada maior ênfase às fases anatásio e rutilo, pois são as estruturas cristalinas esperadas durante todo o processo experimental estudado. As células unitárias de ambas as fases são tetragonais, cada titânio (Ti<sup>4+</sup>) é circundado por 6 oxigênios (O<sup>2-</sup>), como mostra a Figura 3.1.1-a. Os parâmetros de rede da célula unitária para fase anatásio são, aproximadamente:  $a = b = 3,782 \text{ \AA}$  e  $c = 9,502 \text{ \AA}$ . Já para fase rutilo:  $a = b = 4,584 \text{ \AA}$  e  $c = 2,953 \text{ \AA}$  [4,5,6]. Essas diferenças resultam em densidades diferentes dos cristais de TiO<sub>2</sub>, sendo a fase anatásio menos densa – 3,89 g/cm<sup>3</sup> – e a fase rutilo mais denso – 4.25 g/cm [1].

A fase rutilo é o estado mais estável do TiO<sub>2</sub> nas condições ambiente, sendo a transição de anatásio para rutilo irreversível [7,8]. A cinética da transformação da fase anatásio para rutilo depende dos processos de síntese, sendo a temperatura e o tempo alguns dos fatores relevantes. No TiO<sub>2</sub> de alta pureza, a fase anatásio inicia sua mudança irreversível para rutilo numa temperatura de 600 °C, ao ar. No entanto, conforme relatado em diversos trabalhos, esse valor pode estar na faixa de 400 a 1200 °C, devido a diversos fatores como: morfologia (tamanho e formato de partículas), atmosfera de sinterização, volume da amostra, impureza da matéria-prima entre

outros fatores. Essa transição de fase ocorre através de um processo de nucleação e crescimento de finas lâminas de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) [9].

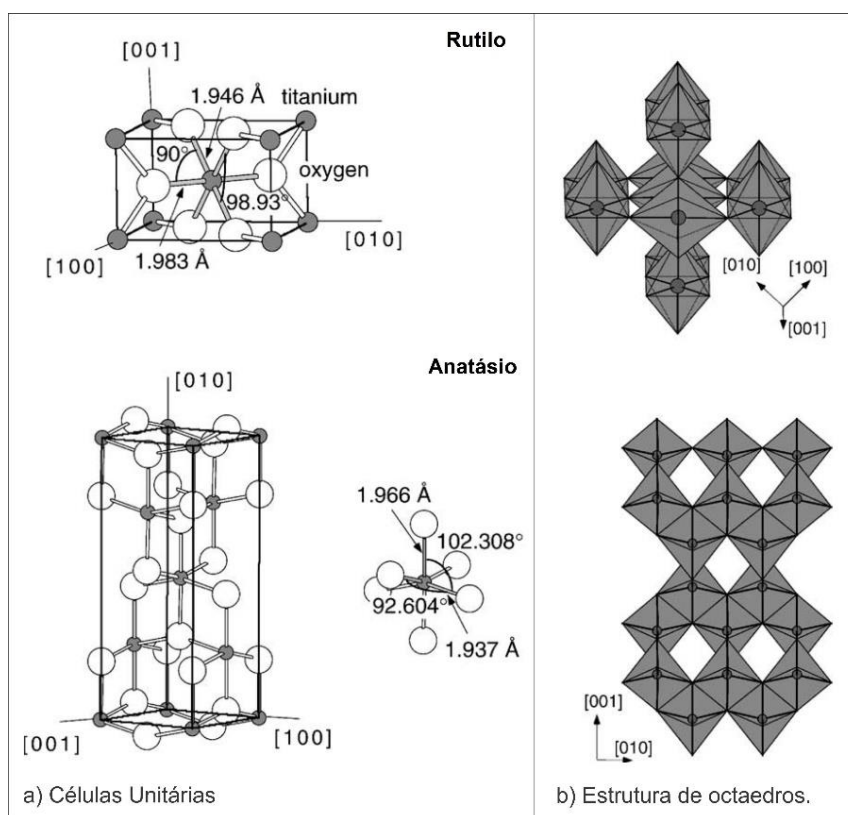


Figura 3.1.1 - Representação tridimensional das células unitárias e seus arranjos de octaedros de  $\text{TiO}_6$ .  
Fonte: Adaptada do trabalho de DIEBOLD, 2003<sup>[4]</sup>.

As superfícies experimentais mais comuns para um monocristal na fase rutilo são (110) e (100). A superfície (110) é a termicamente mais estável, pois apresenta menos ligações pendentes no vácuo. As superfícies do tipo (100) são convertidas para a forma (110) na temperatura de 475°C. A estrutura da superfície (110) consiste em fileiras alternadas de átomos de Ti coordenados com 5 e 6 oxigênios, sendo o Ti de coordenação 6 responsável pelas pontes de oxigênio [1,10]. A definição dessas superfícies é importante para a análise superficial dos defeitos cristalinos do material, como, por exemplo, no estudo das vacâncias de oxigênio das ligações do tipo ponte de oxigênio [11]. A figura 3.1.2 representa uma estrutura macroscópica do cristal de rutilo, com detalhamento na superfície (110).



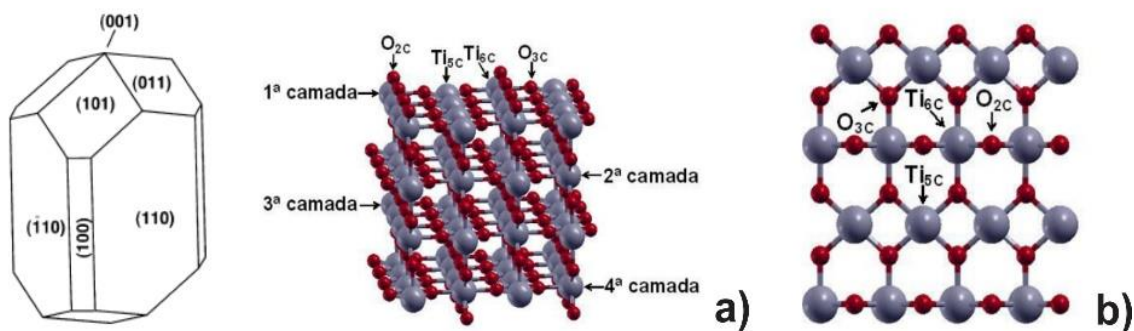


Figura 3.1.2 - Representação da forma macroscópica de um cristal na fase rutilo e detalhe da superfície (110), sendo esferas vermelhas e cinzas átomos de O e Ti, respectivamente. a) Vista Lateral e b) Vista superior. Adaptado de VARGAS et. al. (2016)<sup>[12]</sup> e LI et. al. (2000)<sup>[10]</sup>.

As propriedades elétricas das duas fases são distintas em virtude dos arranjos cristalinos e da disposição de seus octaedros, por exemplo, sendo a banda de valência formada pelos orbitais 2p do íon de oxigênio e a banda de condução pelos orbitais 3d dos íons de titânio. O intervalo proibido (*gap*) é diferente para as fases [1,6,13].

A fase anatásio tem um *gap* de 3,2 eV e a fase rutilo de 3,0 eV, diferença resultante dos arranjos estruturais [1,9]. A alteração de 0,2 eV ocorre devido a uma elevação da banda de condução na fase anatásio, visto que a banda de valência de ambas as fases é igual [1,13]. Outra peculiaridade ocorre no tipo de *gap* apresentado pelas fases. A anatásio apresenta *gap*-indireto e a rutilo apresenta *gap*-direto [1]. Para qualquer *gap* de energia, a maior probabilidade de criar portadores de carga ocorre quando há acoplamento entre o máximo da banda de valência e do mínimo da banda de condução. Para o rutilo, esses estados correspondem ao mesmo valor de vetor de onda (*k*), tornando-o um semiconductor de *gap*-direto. Nesse caso, um elétron pode transicionar para seu estado excitado, sem qualquer ajuda da rede cristalina ao seu redor. Já na fase anatásio, como esses estados correspondem a diferentes valores de vetor de onda (*k*), um elétron estimulado precisa dos fônons da rede cristalina para adquirir o valor de momentum necessário para ocupar um estado excitado. O envolvimento do fônon também aumenta o tempo de recombinação do par elétron-buraco [1]. A figura 3.1.3 é uma representação simplificada do processo de transição entre bandas em semicondutores de *gap*-direto e *gap*-indireto.

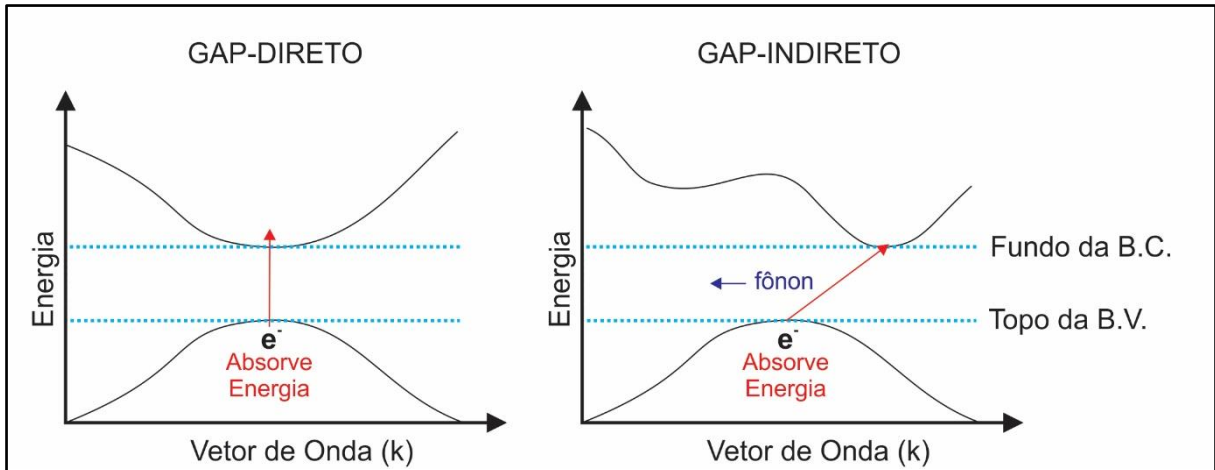


Figura 3.1.3 - Esquema simplificado de *gap*-direto e *gap*-indireto. Adaptada de ZHANG (2014)<sup>[6]</sup>.

Neste trabalho se assume que a fase rutilo apresenta um *gap* direto de 3,0 eV [14], embora na literatura existem divergências nos valores e tipos de *gap* apresentados pelas fases do TiO<sub>2</sub>. A tabela 3.1.1, adaptada de LANCE (2018)<sup>[15]</sup>, mostra os valores de *gap* das fases anatásio e rutilo utilizados em alguns estudos.

Anatásio	Rutilo	Referência
<i>Gap</i> (eV)	<i>Gap</i> (eV)	-
3,20 (I) - 3,53 (D)	3,01 (I) – 3,37 (D)	(REYES-CORONADO, 2008) <sup>[16]</sup>
3,2	-	(CHIMUPALA et al., 2014) <sup>[17]</sup>
3,2 (I)	3,0 (I)	(LIN et al., 2012) <sup>[18]</sup>
3,2 (D)	3,0 (D)	(KIM et al., 2014) <sup>[14]</sup>
3,20	3,03	(SCANLON et al., 2013) <sup>[19]</sup>

Tabela 3.1.1 – Valores de *gap* para as fases anatásio e rutilo, sendo: (I) igual ao *gap* indireto e (D) o *gap* direto. Adaptada de LANCE (2018).

TiO<sub>2</sub> estequiométrico é um semiconductor com alta energia de *gap* ( $E_{gap} \sim 3$  eV). No entanto, suas propriedades elétricas estão intimamente ligadas as alterações na estequiometria e defeitos cristalinos desse material [1,4,7]. Conforme ROSENTHAL (2016), no processo de redução do TiO<sub>2</sub> podem surgir diferentes tipos de defeitos, como: vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ), titânio em sítios intersticiais ( $Ti_i$ ), vacância de titânio ( $V_{Ti}$ ), íon de Ti na rede ( $Ti_{Ti}$ ) lacunas e elétrons livres, que promovem alterações no *gap* do material. As vacâncias de oxigênio, por exemplo, são capazes de reter zero, um ou dois elétrons, criando no *gap* estados de energia a 0,75 - 1,18 eV abaixo da energia da banda de condução. A figura 3.1.4, adaptada dos trabalhos de SCHIMIDT (2017) e HE et al (2007)<sup>[20]</sup>, faz um apanhado das energias correspondentes aos estados

criados no *gap* pelos diferentes tipos de defeitos pontuais em cristais de TiO<sub>2</sub> da fase rutilo. Esses autores consideram um *gap* de 3,05 eV entre o topo da banda de valência (E<sub>BV</sub>) e a base da banda de condução (E<sub>BC</sub>).

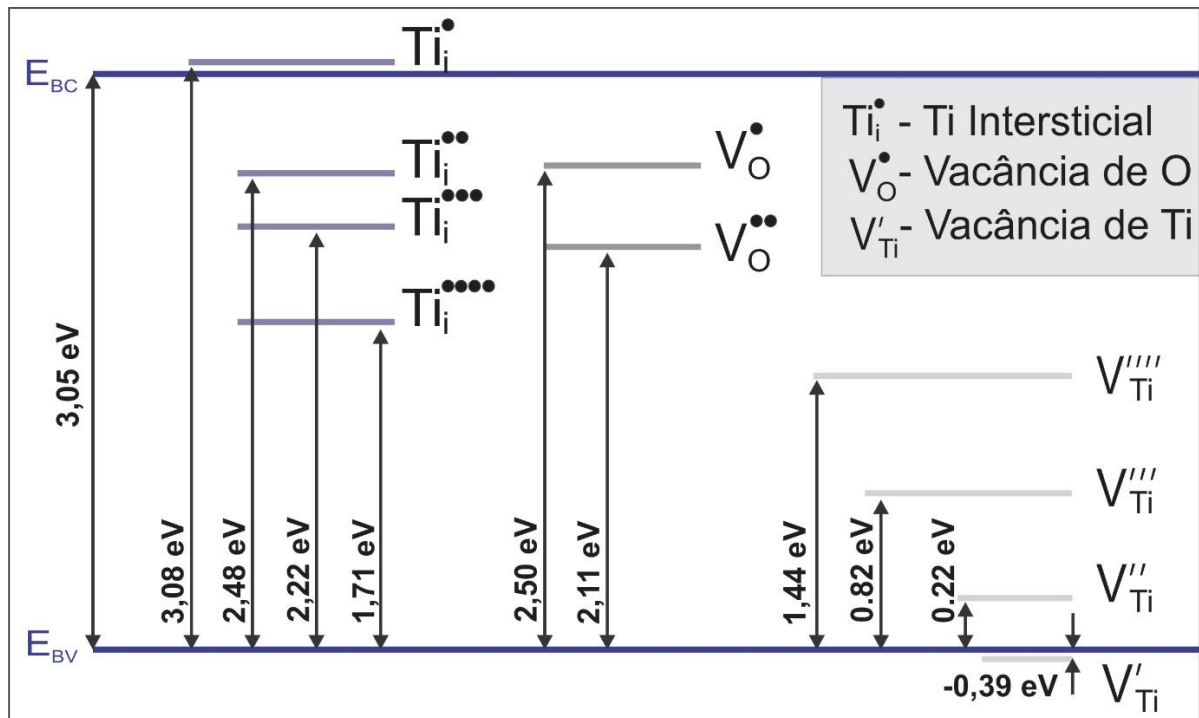


Figura 3.1.4 - Estados de energias criados pelos defeitos pontuais do TiO<sub>2</sub>. Adaptado do trabalho de SCHIMIDT (2017) e HE et al. (2007)

Dos muitos métodos para induzir redução, a redução térmica em condições de baixa concentração de oxigênio parece ser a mais propícia à criação de defeitos abaixo da superfície, que são resistentes à reoxidação. Verificou-se que a redução de superfícies rútilicas (110) sob tais condições pode resultar em uma grande quantidade de defeitos estáveis no *bulk*, principalmente na forma de titânio intersticiais (Ti<sub>i</sub>), que podem fornecer 90% da carga em excesso. Além disso, a remoção do oxigênio da rede resulta em uma redistribuição do excesso de elétrons entre os átomos de titânio mais próximos, formando um estado doador adicional dos orbitais 3d do titânio, abaixo da banda de condução [1].

O diagrama de fases titânio-oxigênio é muito rico, com muitas fases estáveis e uma variedade de estruturas cristalinas, veja a figura 3.1.5. Conseqüentemente, o TiO<sub>2</sub> pode ser reduzido facilmente. A redução no *bulk* e os centros de cores resultantes

refletem numa acentuada mudança de cor dos cristais de  $\text{TiO}_2$  [4]. As alterações provocadas pelos defeitos intrínsecos do material resultam num semiconductor tipo-n e aumentam significativamente a condutividade do material [1,4,21].

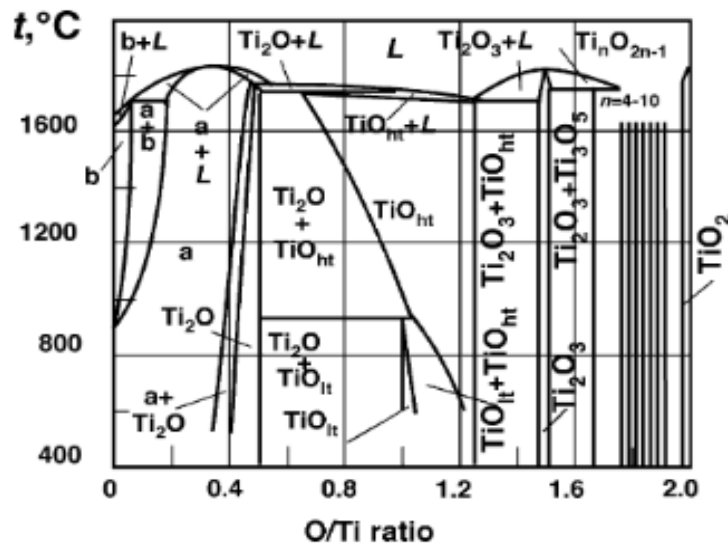
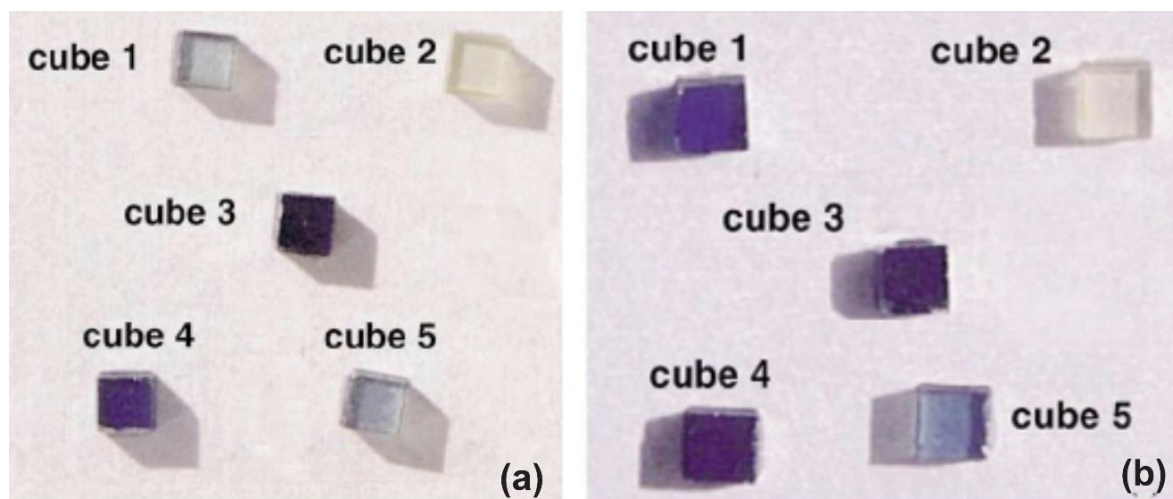


Figura 3.1.5 - Diagrama de fases de Titânio-Oxigênio, temperatura em função da razão O/Ti dos elementos. Fonte: SAMSONOV, G. V. (The Oxide Handbook)<sup>[22]</sup>.

Os diversos estados de oxidação do dióxido de titânio podem promover alterações na sua coloração, variando de amarelo à cinza, podendo chegar até azul escuro/preto. A coloração azulada, a mais comumente observada, é atribuída aos defeitos tipo íons de titânio ( $\text{Ti}^{3+}$ ), que capturam fótons de maior comprimento de onda da luz visível. Esse tipo de defeito pode estar associado com a criação local de estruturas de  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Ti}_7\text{O}_{13}$  [1]. Os estudos realizados por DIEBOLD (2003), permitem visualizar diferentes tonalidades de amostras de  $\text{TiO}_2$ . As amostras de formato cúbico apresentadas na figura 3.1.6, a seguir, foram produzidas a partir de um monocristal comercial de  $\text{TiO}_2$  - rutilo, inicialmente transparente. Os cinco cubos foram submetidos a tratamentos térmicos, visando estudar defeitos cristalinos [4,10, 23]. Segundo Li et al. (2000), a cor das amostras está relacionada com a temperatura de aquecimento, e não com o tempo de sinterização. A Tabela 3.1.2, apresenta a resistividade das amostras investigadas, mostrando que o aquecimento das amostras em atmosfera redutora, ou no vácuo, além de produzir visíveis alterações de cor no monocristal, também modifica a condutividade do material [1,4,10,23].



	Cubo 2	Cubo 5	Cubo 1	Cubo 4	Cubo 3
<b>Figura (a)- Antes do UHV</b>	21 h 40 min em 1450 K - Reoxidado em 1450 K	10 h 10 min em 1350 K	19 h em 1350 K	35 min em 1450 K	4 h 55 min em 1450 K
<b>Figura (b) - Depois dos experimentos nos cubos</b>	Após experimentos - essas amostras foram <i>sputtering</i> (Ar) e recozidas em UHV – Ultra alto vácuo - ( 973 K por um total de 690 minutos).				

Figura 3.1.6 - (a) Fotografia de monocristais de rutilo aquecidos em um forno com temperaturas variáveis: (cubo 1) 19 h a 1273 K, (cubo 2) 21 h 40 min a 1450 K (era da mesma cor que o cubo 3) e depois reoxidado ao ar a 1450 K, (cubo 3) 4 h 55 min a 1450 K, (cubo 4) 35 min a 1450 K, (cubo 5) 1 h 10 min a 1350 K. (b) Mesmas amostras após experiências prolongadas nos cubos 1, 3 e 4. Essas amostras passaram pelo processo de limpeza superficial (*sputtering com Ar*) e recozidas em UHV – Ultra-alto vácuo - ( 973 K por um total de 690 minutos). Imagem adaptada do trabalho de LI et al (2000).

Tabela 3.1.2 - Resistividade dos cubos, considerando a coloração dos cubos 01, 03 e 04 da figura 3.1.6(b). Adaptada de LI et al (2000).

Resistividade dos Cubos ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ). Temperatura: 300 K				
Cubo 02	Cubo 05	Cubo 01	Cubo 04	Cubo 03
1835,0	108,24	46,76	24,06	8,94

No trabalho de Li e seus colaboradores, é proposto que as vacâncias de oxigênios e os átomos de titânio intersticiais podem ser responsáveis pelo aumento na concentração de portadores de carga (elétrons) na banda de condução do material. Portanto, a resistividade do material se correlaciona com os defeitos cristalinos e auxilia na caracterização dos diferentes níveis de redução dos cristais de  $\text{TiO}_2$  (cor do material). Os estudos de MIKAMI et al. (2012)<sup>[24]</sup>, também corroboram a ideia que as vacâncias de oxigênio do  $\text{TiO}_2$  promovem uma dopagem de elétrons, resultando numa redução da resistividade elétrica do material ( $\rho$ ).

### 3.2 ESTRUTURAS POLICRISTALINAS - CERÂMICA DE TiO<sub>2</sub>

O TiO<sub>2</sub> na forma de pó abre um leque de possibilidades de aplicação, as quais abrangem desde produtos comestíveis e farmacêuticos até a produção de sensores para os mais diversos fins. Neste trabalho, o pó foi conformado no formato de discos para produção de peças cerâmicas sinterizadas. Nesse caso, o material pode apresentar comportamento viável para diversas aplicações, como as cerâmicas varistoras apresentadas no trabalho de DELBRÜCKE (2016)<sup>[25]</sup>. A conformação e sinterização de materiais cerâmicos deve considerar vários fatores que influenciam nas propriedades finais da cerâmica, como: granulometria do pó de partida, pureza dos materiais utilizados, pressão de compactação das amostras verdes, taxas de aquecimento e resfriamento, e temperatura e tempo de sinterização [26,27,28,29,30].

Um exemplo da influência da granulometria do pó nas propriedades do material sinterizado pode ser observado no estudo de QIU et al. (2006) sobre a conformação e sinterização de cerâmicas de TiO<sub>2</sub> na forma de discos usando pós nanométricos (fase anatásio com aproximadamente 10 nm), em comparação com os resultados obtidos, quando é usado pó fornecido comercialmente. Nesse trabalho foi observado um aumento na densificação das amostras fabricadas com o pó nanoestruturado. A figura 3.2.1 ilustra essa diferença de comportamento.

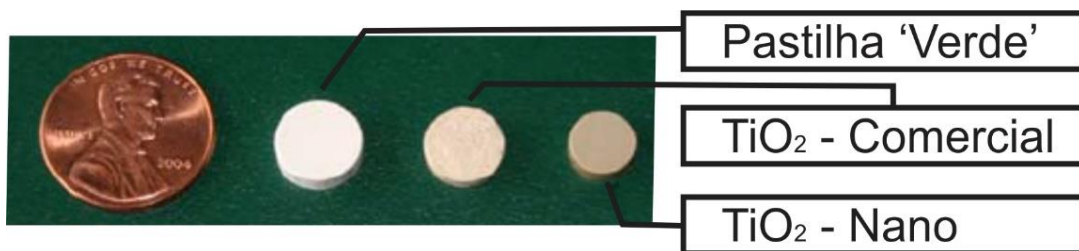


Figura 3.2.1 - Comparativo de duas pastilhas sinterizadas na mesma temperatura, sendo uma fabricada com TiO<sub>2</sub> comercial e outra com TiO<sub>2</sub> nanocristalino. Adaptado de QIU et al. (2006)

A temperatura de sinterização das cerâmicas, como observado pelo trabalho de QIU et al. (2006), influencia na densidade, porosidade e tamanho de grão. O aumento da temperatura se reflete no aumento da densidade e do tamanho do grão, bem como na redução da porosidade do material (figura 3.2.2).

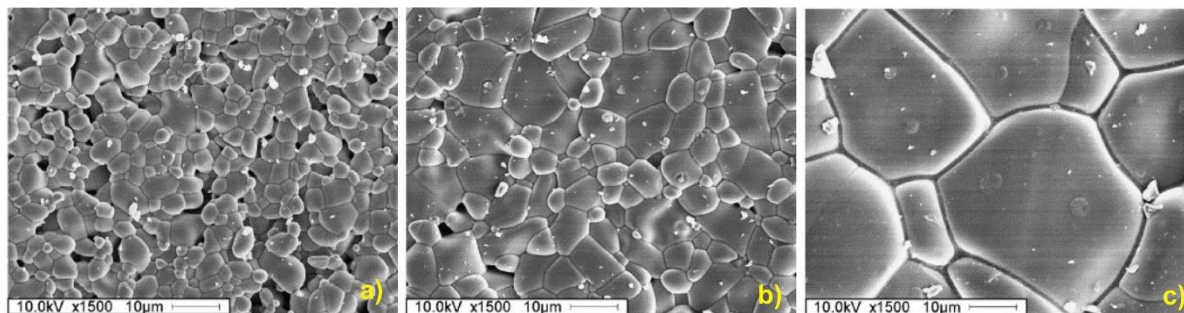


Figura 3.2.2 - Imagens de MEV/SEM de cerâmica de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a temperaturas diferentes (a) 1300 °C, (b) 1400 °C e (c) 1600 °C por 3 h em atmosfera ambiente. Adaptado de QIU et al. (2006).

As características da pastilha “verde” também contribuem para as propriedades finais da cerâmica. O tamanho de partícula e temperatura de sinterização, como já abordado, são fatores que influenciam diretamente na densificação da peça cerâmica. No entanto, processos simples como o preenchimento correto no molde e o tipo de prensagem são relevantes para a confecção de uma boa cerâmica [30]. Na literatura, são abordados padrões ideais para o máximo empacotamento das amostras verdes. Experimentalmente esse padrão teórico normalmente não é atingido. Esse fato está relacionado com a disposição das partículas dentro do molde, em que nem todas as partículas atingem maior empacotamento, o gradiente de pressão aplicado, a porosidade intrínseca do material e os vazios intersticiais entre os grânulos.

O tipo de prensa utilizada nas amostras verdes também é fundamental para o resultado da densidade final e sua homogeneidade. O uso de prensagem uniaxial, por exemplo, distribui de maneira não homogênea a pressão de compactação no pó dentro do molde [30]. A figura 3.2.3 é uma representação esquemática da ação da força introduzida pelo êmbolo numa prensa uniaxial. Dentro do molde o gradiente de cinza representa o gradiente de compactação, as regiões mais escuras representam uma compactação mais elevada.

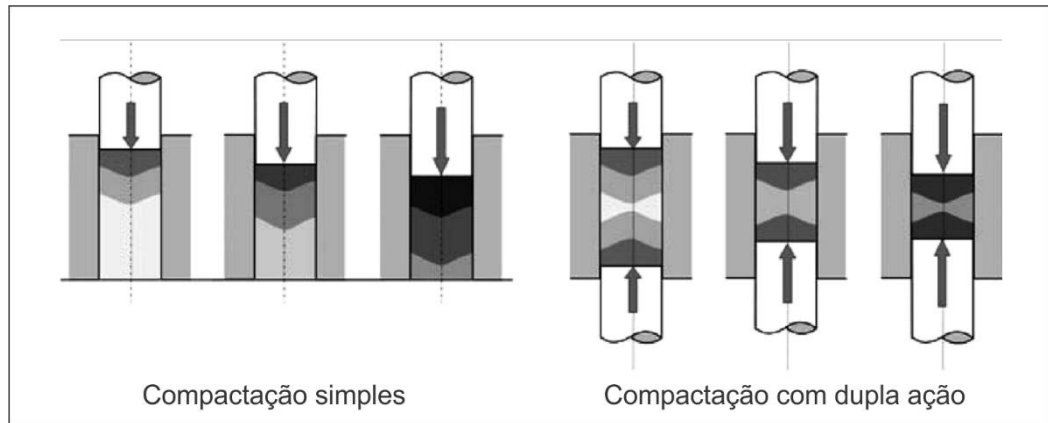


Figura 3.2.3 - Esquema do funcionamento de uma prensa uniaxial com moldes de compactação simples e com dupla ação. Adaptado de RIEDEL et al., 2011.

Os efeitos dos diferentes processos de compactação, atmosfera e temperatura de sinterização de pós de  $\text{TiO}_2$  foram esmiuçados por BURG et al (2007). Seu trabalho relata os efeitos do processamento do pó de  $\text{TiO}_2$  policristalino na microestrutura da cerâmica sinterizada. O estudo apresenta uma gama de resultados possíveis para os processos envolvendo compactação isostática a frio (CIP – cold isostatically pressed) e compactação isostática à quente (HIT – Hot isostatically pressed). Inicialmente, as amostras A, B, B1, B2 e B12 foram sinterizadas ao ar numa temperatura de  $1150^\circ\text{C}$  e as amostras C, C1 e C2 numa temperatura de  $1415^\circ\text{C}$ . Posteriormente as amostras B1, B2, B12, C1 e C2 receberam o processo HIP numa temperatura de  $1150^\circ\text{C}$ , com o uso de diferentes atmosferas (Argônio e Argônio com 7% de Oxigênio). Dentre os resultados apresentados, é feito um recorte da densidade dos materiais produzidos a partir de rotas distintas de processamento (figura 3.2.4). As densidades das amostras C, B, B1, B2 e B12, em média, apresentaram valores menores que a amostra A, fato que contradiz a literatura que propõe que uma maior densidade do compacto verde normalmente aumenta a densidade final da cerâmica [26]. A explicação apresentada pelos autores faz referência aos estudos de LI et al. (2005)<sup>[31]</sup>, que discute o aumento da pressão de compactação das amostras verdes produzidas com pó nanométrico de  $\text{TiO}_2$ . Nesse estudo é discutida a possibilidade de um aumento da pressão de compactação danificar o compacto verde, resultando numa diminuição da densidade.



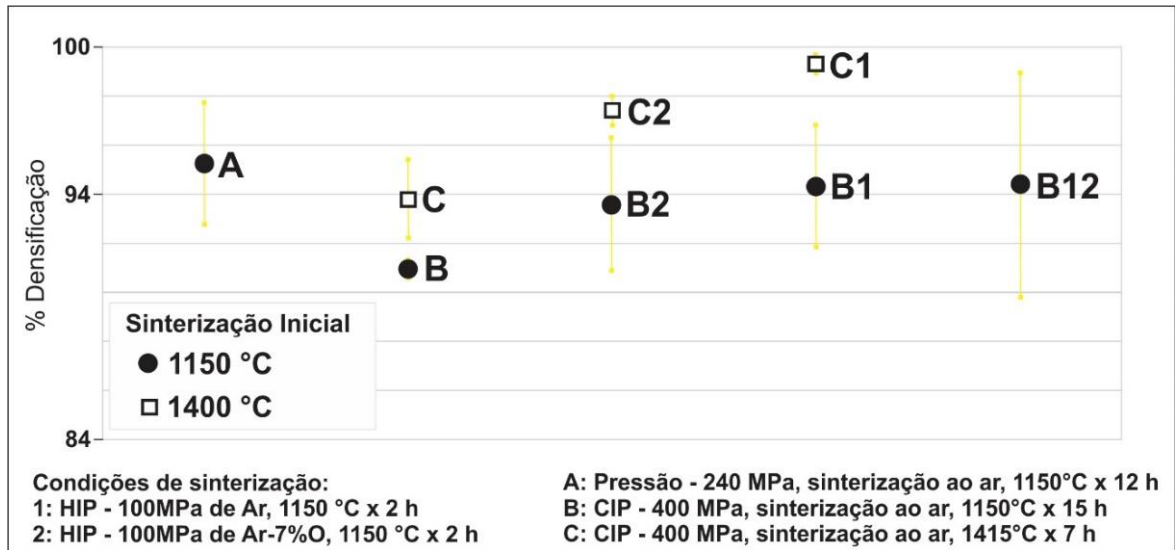


Figura 3.2.4 - Percentual de densificação das amostras produzidas. Adaptado de BURG et al. (2007).

BURG et al. (2007) propõem que o aumento da pressão nos compactos verdes (200 MPa para 400 MPa) pode ter causado tensões de cisalhamento e defeitos, que afetaram adversamente a densidade final da cerâmica, possivelmente devido a uma retração heterogênea. Essa hipótese também pode explicar a dispersão nos valores de densidade das amostras B, pois esses defeitos afetam de maneira arbitrária a densidade do material. Na amostra C, embora a pressão do compacto verde seja 400 MPa, apresenta uma menor variação da densidade. Isso pode ser atribuído a uma maior temperatura de sinterização (1415°C) e a um maior deslocamentos de massa, condições capazes de superar a heterogeneidade do compacto verde, deixando uma amostra mais homogênea antes da compactação isostática à quente. No gráfico (figura 3.2.4) também podemos perceber que a alta temperatura e a baixa atividade de oxigênio, condições que favorecem a mobilidade dos defeitos intrínsecos do TiO<sub>2</sub>, resultam numa alta densidade.

Cerâmicas policristalinas apresentam uma especificidade muito importante na sua microestrutura, a região do entorno do grão. Essa região pode influenciar, por exemplo, no gap do material, no transporte de carga iônica, concentrar defeitos extrínsecos (impurezas) e fases distintas [25,26,28]. O estudo realizado por NOWOTNY et al. (2007) faz um comparativo entre semicondutores de TiO<sub>2</sub> policristalino e monocristalino, visando isolar e identificar o efeito dos contornos de

grãos nas propriedades do material. O resultado propõem que os limites das fronteiras dos grãos atuam como doadores de elétrons, possivelmente pela concentração de defeitos como vacâncias de oxigênio (Figura 3.2.5). Os dados desse trabalho mostram que o material policristalino apresenta: menor gap; maior energia de ativação para o transporte iônico, devido as incompatibilidades e desorientações entre os grãos; pouco efeito na energia de ativação para o transporte de carga eletrônico, indicando que a resistência elétrica local é praticamente a mesma do grão.

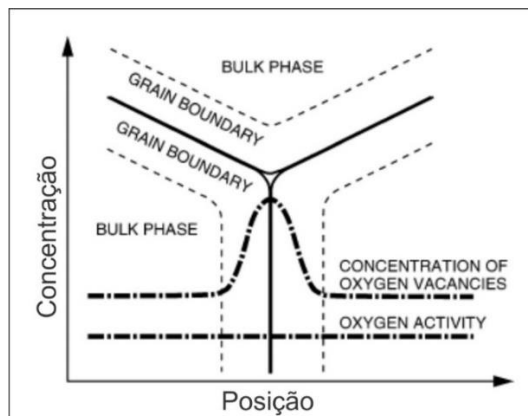


Figura 3.2.5 - Esquema que representa a concentração de vacâncias de oxigênio pela posição no grão -contornos de grãos de cerâmicas de TiO<sub>2</sub>. Adaptado de NOWOTNY et al. (2007).

A região intergranular, como explica DELBRÜCKE (2016), é responsável pela formação de barreiras potenciais ( $\Phi_B$ ). No trabalho de CLARKE (1999), o transporte eletrônico através do limites dos grãos é compreendido através do modelo proposto por PIKE (1994)<sup>[32]</sup>. Nesse modelo, a região intergranular apresenta uma energia de Fermi diferente daquela do grão e estados de energia distintos, devido aos defeitos e dopantes (Figura 3.2.6-a). Para atingir o equilíbrio termodinâmico, os elétrons fluem para o contorno de grão, visando igualar em todo o material a energia livre de Gibbs por elétron. Para aumentar a energia de Fermi localmente, os elétrons ficam aprisionados no contorno de grão. No equilíbrio, a energia do potencial químico de ligação do elétron que está aprisionado é igual a energia eletrostática para movimentar o elétron do interior para o contorno do grão. Os elétrons aprisionados atuam como folhas de carga negativa, criando um campo eletrostático e gerando uma barreira de potencial [27,32], como mostra a figura 3.2.6-b.

O trabalho de SCHIMID (2017, p.41) faz um breve resumo da teoria de PIKE (1979), explicando o transporte de carga não linear do material:

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.

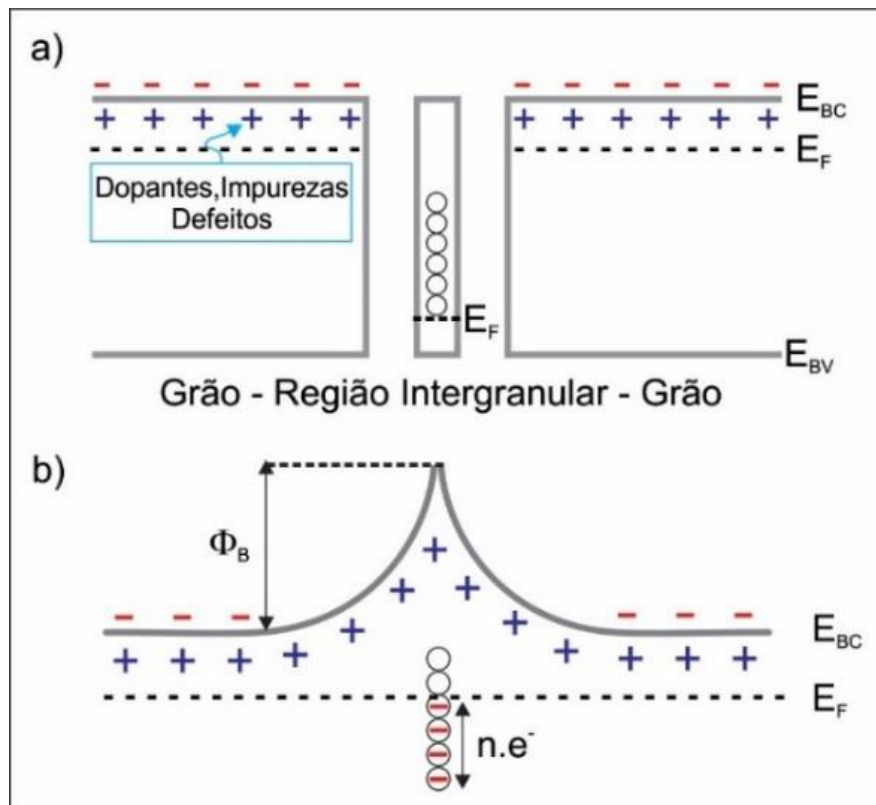


Figura 3.2.6 - Esquema que representa a formação da barreira potencial elétrica na região intergranular. Adaptado de PIKE (1994).

A barreira potencial pode sofrer alterações controladas, modificando sua eficiência de bloqueio. A altura da barreira pode ser alterada, por exemplo, pela condutividade do grão. O aumento da condutividade do grão reduz a altura da barreira potencial, visto que aproxima as energias de Fermi do grão e da região intergranular. No entanto, se a resistividade do grão for alta, sua energia de Fermi é muito baixa e não existe a formação da barreira potencial. Além disso, a condutividade geral do material se torna muito baixa para compor um dispositivo útil para aplicação em varistores, pois o grão (resistivo) e a região intergranular compõem uma ligação em série [27].

### **3.3 MELHORAMENTOS DAS CERÂMICAS ELÉTRICAS, PARA USO COMO VARISTORES, PROMOVIDOS PELA DOPAGEM**

Em estudos de cerâmicas avançadas a alteração da concentração e tipo de defeitos, como aqueles introduzidos por dopagem, é opção para modificações das propriedades dos materiais, visando um aprimoramento tecnológico que busca atender determinadas aplicações. Os semicondutores fazem parte desses estudos e são amplamente investigados, tendo suas propriedades elétricas e ópticas modificadas e controladas pela presença de defeitos [34]. Por exemplo, o óxido de zinco (ZnO), cujas aplicações abrangem desde produtos farmacêuticos até dispositivos optoeletrônicos [35], é um semicondutor com uma ampla gama de trabalhos publicados [36,37,38,39] e estudos relacionados às alterações provocadas por defeitos [34,40,41,42]. Embora muito tenha sido desenvolvido, ainda existem inúmeras questões não compreendidas sobre o assunto, como as mudanças de *gap* nas nanoestruturas de ZnO e ZnO dopado [35]. Um resistor não ôhmico (varistor), dispositivo cuja produção é bastante baseada em estruturas de ZnO, por exemplo, apresenta complexos estudos de dopagem [43]. Diferentes elementos químicos têm sido adicionados para promover um melhoramento de uma determinada propriedade da cerâmica para esse tipo de aplicação.

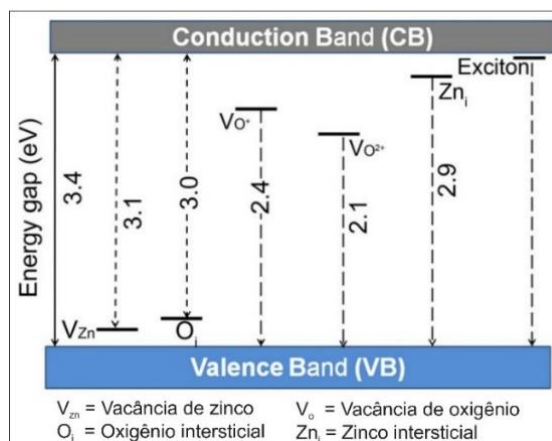
Os varistores apresentam um comportamento não linear entre campo elétrico e corrente elétrica, podendo ser utilizados como dispositivo de proteção ou

ramificação de um circuito eletrônico. Um varistor é um isolante elétrico até um determinado campo elétrico, chamado de campo elétrico de ruptura ( $E_r$ ) e a partir desse ponto, idealmente, torna-se rapidamente condutor [43]. Uma variável importante para um bom varistor é o coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ), que é obtido na região de ruptura do material. Nessa região, uma pequena variação do campo elétrico pode resultar num aumento significativo da corrente elétrica. Isso ocorre, pois a barreira potencial dos portadores de carga perde sua efetividade em determinado campo elétrico. A expressão 3.3.1, relaciona a densidade de corrente ( $J$ ) com a intensidade de campo elétrico ( $E$ ), na região não linear, sendo  $\alpha$  o coeficiente de não linearidade e  $K$  uma constante de proporcionalidade. Conforme SCHMIDT (2017), o  $K$  é um parâmetro relacionado com a resistividade do material.

$$J = K \cdot E^\alpha \quad (3.3.1)$$

O campo elétrico de ruptura ( $E_r$ ) é outro parâmetro importante do dispositivo. Seguindo o critério utilizado por DELBRÜCKE (2016), de acordo com LEVINSON (1975)<sup>[44]</sup>, o campo elétrico de ruptura é obtido quando o valor da densidade de corrente ( $J$ ) é igual 1 mA/cm<sup>2</sup>. Conforme GUPTA, T. K. (1990) (apud, SCHMIDT, 2017), no circuito elétrico o varistor vai trabalhar com campos elétricos entre 70% e 80% do campo elétrico de ruptura do material, na região de pré-ruptura. A corrente de fuga ( $I_F$ ) nessa região de trabalho é responsável pelo aquecimento do dispositivo no circuito. A corrente de fuga é estabelecida na região pré-ruptura, sendo definida como a corrente equivalente ao valor de tensão igual a 0,8 do campo elétrico de ruptura ( $E_r$ ).

O ZnO é um óxido metálico com *gap* direto de aproximadamente 3,37 eV, que pode ser reduzido através da diminuição dos cristalitos ou dopagem do tipo substitucional na estrutura [35]. A ilustração 3.3.1 representa algumas alterações no *gap* do material provocadas por diferentes tipos de defeitos cristalinos do ZnO. As complexibilidades da composição química e das microestruturas formadas nas cerâmicas de vários elementos, são limitantes para a investigação do papel específico de cada dopante [45].

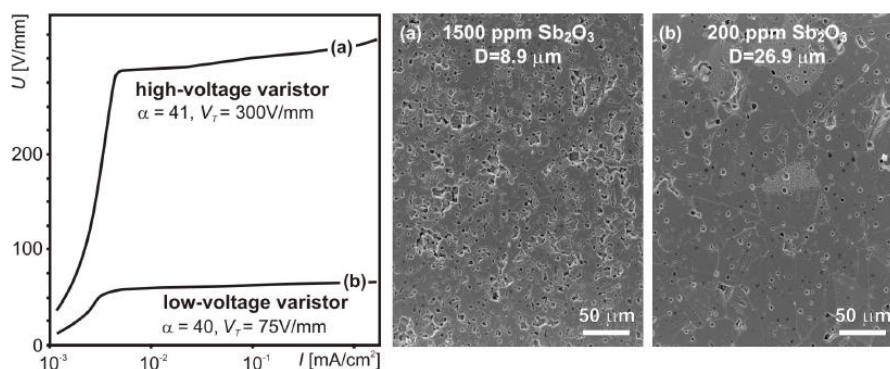


3.3.1 - Ilustração esquemática dos diferentes níveis de defeitos no ZnO. Fonte: CHITHRA (2015)<sup>[46]</sup>.

Conforme o trabalho de DANEU (2011), o varistor ideal de ZnO apresenta grão altamente condutivos e de tamanho uniforme, separados por contornos de grão altamente resistivos e comportamento não linear. O dopante mais comum para estruturas de ZnO é o óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), pois durante a sinterização a fase rica em bismuto se distribui uniformemente ao longo dos contornos de grãos, formando uma fina camada de alta resistividade e uma barreira para o transporte de carga. Em geral, a tensão de ruptura depende do número dessas barreiras (contornos de grão), sendo as microestruturas com grãos finos adequadas para trabalho em circuitos de alta voltagem e as microestruturas com grãos maiores para baixas voltagens. O tamanho médio dos grãos de ZnO pode ser controlado por dopantes que influenciam o desenvolvimento da microestrutura, sendo alguns deles, por exemplo, o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , o  $\text{SnO}_2$  e o  $\text{TiO}_2$ . Assim que a tensão de ruptura é ultrapassada, a resistividade do grão se torna um fator importante. Para aumentar a condutividade nos grãos de ZnO são adicionados óxidos de metais de transição (Mn, Ni, Cr, etc).

DANEU (2011), investigou o sistema binário de cerâmicas de ZnO com adição de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (trióxido de antimônio). Nesse trabalho, o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  é adicionado para reduzir o tamanho dos grãos das cerâmicas de ZnO, como mostra a figura 3.3.2(a) e (b), enquanto o  $\text{TiO}_2$  é proposto para promover microestruturas com grãos maiores. O  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  introduz defeitos, que modificam o transporte de carga eletrônica no policristal de ZnO, aumentando acentuadamente a barreira potencial nos limites dos grãos e promovendo melhorias nas propriedades varistoras do material. Varistores com adição de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  exibem valores maiores de  $\alpha$ , em comparação aos ZnO não dopado.

Otimizado o sistema ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o acréscimo de outros dopantes é debatido, como o Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que produz uma fina barreira de carga nos contornos de grãos, devido a fase líquida rica em Bi formada durante o processo de sinterização. Esse aumento de resistividade nos contornos desempenha um papel importante na redução da indesejada corrente de fuga (I<sub>F</sub>) do varistor [43]. Já os óxidos de metais de transição (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aumentam a condutividade do grão.



3.3.2 - Curvas de cerâmicas de ZnO com composições otimizadas e diferentes dopagem de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde  $V_r$  é a voltagem de trabalho. (a) Detalhe da microestrutura de grãos finos e (b) com grãos maiores. Fonte: DANEU (2011)

HAN et al. (2002), estudaram o comportamento varistor de cerâmicas de ZnO com dopagem de manganês (Mn). A quantidade de Mn pode alterar o tamanho do grão e a densificação da cerâmica, bem como modificar seu comportamento elétrico. As amostras dopadas com Mn, cujo processo de sinterização foi adequado - com taxas de aquecimento ou processos de recozimento - resultaram num resistor não ôhmico. Já amostras sem dopagem, que passaram pelo mesmo processo, apresentaram comportamento linear ou ôhmico nos ensaios elétricos, características não desejadas para o dispositivo investigado.

### 3.4 CERÂMICAS ELÉTRICAS DE TiO<sub>2</sub> COM DOPAGEM

A titânia (TiO<sub>2</sub>) é um óxido que desperta a atenção em diversas áreas da pesquisa, seja com o enfoque mais teórico, seja com o enfoque mais experimental. Os esforços são concentrados no melhoramento do material para aplicações diversas, sendo a dopagem um artifício que pode ser usado para alterar controladamente o comportamento do material. SCHLEIFE et al. (2013)<sup>[47]</sup>, pesquisou o efeito da

dopagem com enxofre (S), visando aprimorar a absorção do material na região da luz visível, buscando aplicação em células fotovoltaicas. Já o  $\text{TiO}_2$  com dopagem de SrO é um sistema que desperta interesse na fabricação de resistores não lineares do tipo varistores, conforme trabalhos recentes.

Cerâmicas policristalinas de  $\text{TiO}_2$  exibem um comportamento varistor e, quando dopadas, podem apresentar um  $\alpha$  de 3 até 12, resultado dos defeitos formados durante a sinterização do material, que permitem a formação de barreiras de potencial [4]. Conforme DELBRÜCKE (2016), o óxido de estrôncio em pequenas concentrações molares da mistura melhora as características varistoras do  $\text{TiO}_2$ , pois o Sr se concentra no contorno do grão, aumentando a barreira potencial. O diagrama de fases do sistema  $\text{TiO}_2$ -SrO, apresentado na figura 3.4.1, mostra a diversidade de fases que podem ser formadas no material após o processo de sinterização da mistura.

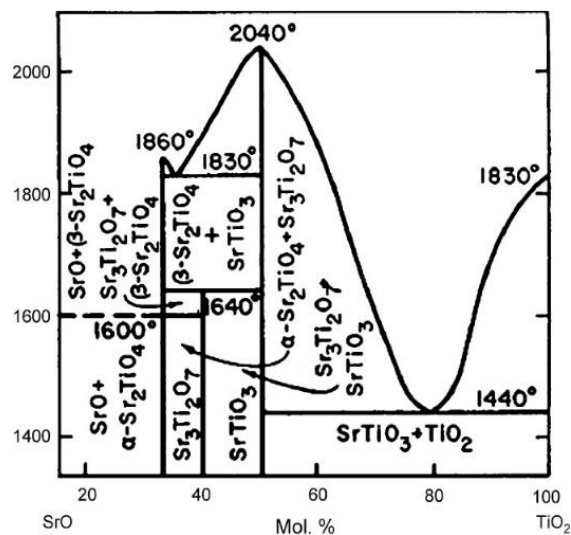


Figura 3.4.1 – Diagrama de fase da mistura SrO –  $\text{TiO}_2$ . Fonte: LEVIN et al. (1964)<sup>[48]</sup>.

As propriedades elétricas, como a densidade de corrente de um varistor, estão diretamente relacionadas com atributos intrínsecos do material, como estrutura cristalina, defeitos, contornos de grãos e etc. A pesquisa de DELBRÜCKE (2016), contribuiu com dados experimentais para o sistema varistor de  $\text{TiO}_2$ , com e sem dopagem, bem como, apresentou modelos explicativos teóricos. Com relação à dopagem do  $\text{TiO}_2$  (98% de pureza) com SrO, ele observou um melhor comportamento varistor para amostras com adição de 1% em massa molar de SrO (99,9% de pureza).



Nessa composição e temperatura de sinterização de 1400°C, o varistor apresentou maior campo elétrico de ruptura ( $E_r$ ) e coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ) e menor corrente de fuga ( $I_F$ ). Essa pesquisa propôs um conjunto de possibilidades microestruturais, ressaltando o papel essencial das barreiras de potencial elétrico ( $\Phi_B$ ), às quais o comportamento elétrico estaria relacionado. A Figura 3.4.2, a seguir, mostra o modelo da barreira de potencial elétrico proposto por DELBRÜCKE (2016), no sistema de  $TiO_2$  com SrO. Com relação aos processos termodinâmicos envolvidos, ele observou que o aumento na temperatura de sinterização, de 1200 °C para 1400°C, para amostras com dopagem de 1 mol % de SrO, resultou em melhores propriedades varistoras do material ( $\alpha$ ,  $I_F$  e  $E_{Rup}$ ).

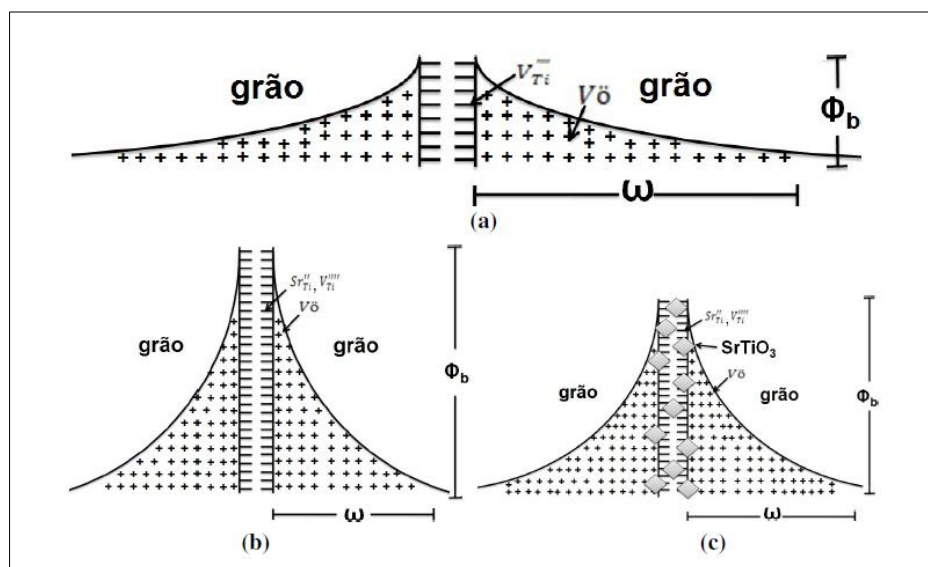


Figura 3.4.2 - Modelo de defeitos microestruturais proposto por DELBRÜCKE (2016). a) Amostra de  $TiO_2$  sem dopantes. b) Amostra de  $TiO_2$  dopada com 1 mol % de SrO. c) Amostra de  $TiO_2$  dopada com 2 mol % de SrO. Fonte: DELBRÜCKE (2016).

Na interpretação de DELBRÜCKE (2016), as barreiras potenciais formadas são do tipo Schottky e são proporcionais às concentrações de defeitos da estrutura cristalina, cujas cargas negativas são aprisionadas nos contornos de grãos. As amostras puramente de  $TiO_2$  (98% de pureza), figura 3.4.2(a), apresentam uma menor barreira potencial, atribuída ao comportamento semiconductor do tipo-n do material, cujos defeitos dominantes são vacâncias de oxigênio. A amostra com 1 mol% de SrO apresentou uma barreira potencial otimizada com um parâmetro  $\alpha = 5,50$ , como

mostra a figura 3.4.2 (b). No trabalho de DELBRÜCKE (2016), o melhoramento da barreira potencial foi atribuído à retenção dos defeitos do tipo estrôncio substitucional ( $Sr_{Ti}$ ) e vacâncias ( $V_{Ti}$  e  $V_O$ ) nos contornos dos grãos. A figura 3.4.2 (c) representa a barreira potencial para uma amostra com adição de 2 mol% de SrO. O autor sugere a precipitação da fase  $SrTiO_3$  e uma redução na barreira potencial, atribuída a um fluxo alternativo de corrente proporcionado pela formação dessa fase. Supondo que o Sr seja dissolvido nos grãos de  $TiO_2$ , a equação 3.4.1 representa os defeitos gerados.



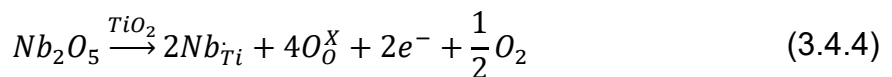
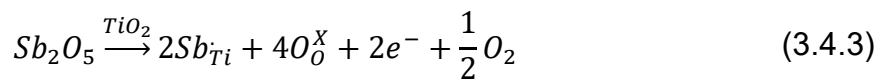
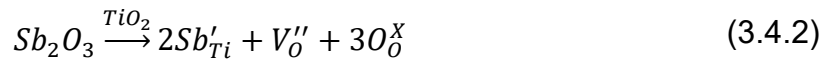
Dentre diversos estudos sobre varistores de  $TiO_2$ , MENG (2005) desenvolveu um estudo com cerâmicas varistoras à base de  $TiO_2$  dopadas com Sr, Bi, Si e Ta. Nesse trabalho foram estudadas duas temperaturas de sinterização, 1200°C e 1400°C durante 2,5 horas. As matérias primas utilizadas, com as respectivas purezas, foram:  $TiO_2$  (99,9%),  $Ta_2O_5$  (99,99%),  $SrCO_3$  (99%),  $Bi_2O_3$  (99%) e  $SiO_2$  (95,78%). As proporções em percentagem da massa molar foram:  $100TiO_2 + 0.3SrCO_3 + 0.3Bi_2O_3 + 0.3SiO_2 + 0.075Ta_2O_5$ . Após a mistura dos pós, as amostras foram compactadas em discos e, para a sinterização, foram envolvidas com pó de mesma composição para minimizar a evaporação de componentes.

Cada elemento desempenha um papel importante no sistema grão-contorno de grão desse material. O Sr e o Bi, por exemplo, devido aos seus elevados raios iônicos (116 pm para  $Sr^{2+}$  e 102 pm para  $Bi^{3+}$ ), em comparação ao raio do íon  $Ti^{4+}$  (61 pm), são suscetíveis de serem segregados nos contornos de grãos, para aliviar as tensões elásticas que surgem no resfriamento do material. Esses elementos formam uma região negativamente carregada perto dos limites dos grãos, a dissolução do Sr em grãos de rutilo cria vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) e defeitos de carga negativa ( $Sr_{Ti}$ ) que aumentam a concentração com a temperatura. Já o Ta (raio iônico do  $Ta^{5+}$  é 64 pm), pode ser facilmente dissolvido na estrutura  $TiO_2$ , cedendo elétrons para a banda de condução do material [49].

No trabalho de SOUSA et al. (2010), o acréscimo de óxido de tântalo em cerâmicas de  $TiO_2$  mostra uma redução da resistividade do grão, promovida pela

substituição de  $Ti^{4+}$  por  $Ta^{5+}$ , criando defeitos na estrutura e barreiras potenciais. Nesse trabalho, foi possível confeccionar componentes varistores com coeficiente de não linearidade de 6 e campo elétrico de ruptura de 79 V/cm. No trabalho de MENG (2005), também foi observada uma redução da resistência elétrica do grão com o aumento da temperatura, em oposição ao ocorrido com o campo elétrico de ruptura ( $E_r$ ), coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ) e resistência do contorno do grão, que aumentaram.

YANG et al. (2019) investigaram o efeito da dopagem de trióxido de antimônio ( $Sb_2O_3$ ) em cerâmicas de  $TiO_2$  com dupla função (capacitor-varistor). Nesse trabalho, o  $TiO_2$  em proporções superiores à 98 mol% da mistura total, foi dopado com pequenas quantidades fixas de: óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ), dióxido de manganês ( $MnO_2$ ) e óxido de samário ( $Sm_2O_3$ ). O  $Sb_2O_3$  foi acrescentado nas seguintes proporções: 0,1 mol%, 0,2 mol% e 0,3 mol%. Os autores consideram que o  $Sb^{3+}$  incorpora-se de maneira limitada à estrutura do  $TiO_2$ , concentrando no contorno do grão e gerando defeitos que melhoram o coeficiente não linear ( $\alpha$ ). No entanto, o aumento do  $Sb_2O_3$  em alta temperatura pode ocasionar uma segunda reação, onde o  $Sb^{3+}$  é convertido em  $Sb^{5+}$ . Nessa situação o  $Sb^{5+}$  (raio iônico de 60 pm) tende ocupar a posição do  $Ti^{4+}$  (raio iônico de 61 pm) na rede cristalina devido a semelhança de raios iônico. Essa incorporação, pode fornecer elétrons livres ao sistema, reduzindo a tensão de ruptura ( $E_r$ ) e o coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ). Supondo que o Sb e o Nb sejam incorporados na estrutura do material, as equações 3.4.2, 3.4.3 e 3.4.4 de formação dos defeitos são propostas [51].



O resultado do trabalho mostrou que o aumento de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  segrega uma segunda fase nos limites dos grãos e aumenta a uniformidade de grão. A melhor barreira potencial (maior  $\alpha$ ) foi obtido na composição de 0,2 mol%. A figura 3.4.3 é o modelo de formação das barreiras potenciais proposta pelos autores [51].

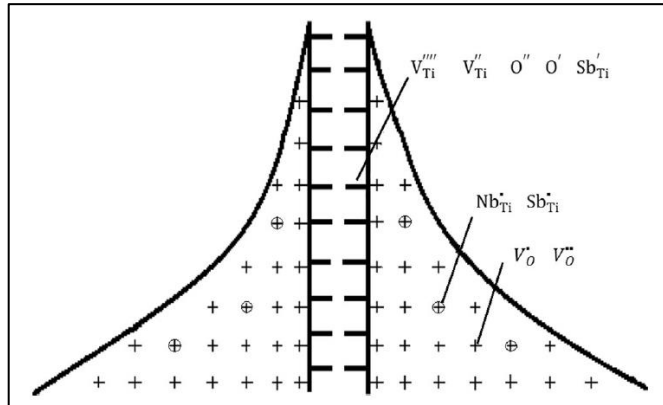
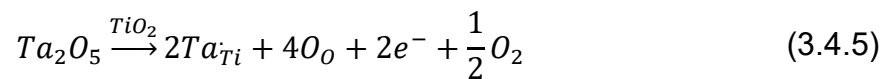


Figura 3.4.3 - Modelo de defeitos microestruturais proposto por YANG et al. (2019). Onde vacâncias ( $V_{Ti}$ ), íons (O) e defeitos ( $Sb_{Ti}$ ) se concentram nos contornos dos grãos. Fonte: Yang et al. (2019)

SENDI (2018), investigou o comportamento elétrico de varistores de filmes espessos de  $\text{TiO}_2$  com dopagem de 2,5 mol% de tântalo e concentrações variáveis de cálcio (0,5 – 3,0 mol%). A concentração de 2 mol% de Ca apresentou o maior valor de coeficiente não linear ( $\alpha = 62$ ). O comportamento não linear foi associado à inclusão do Ta na estrutura do  $\text{TiO}_2$ , conforme a equação 3.4.5. A atuação do Ca é criar defeitos, como mostra a equação 3,4,6, e segregar  $\text{Ca}^{2+}$  nos contornos de grão [52].



O modelo de barreiras potenciais da figura 3.4.4, apresentado pelo autor, considera que a interface dos grãos concentra os defeitos de carga negativa ( $V_{Ti}$ ,  $\text{Ca}_{Ti}''$  e  $e^-$ ) e os limites dos grãos reúnem os defeitos de cargas positivas ( $\text{Ti}_i$ ,  $\text{Ta}_{Ti}$  e  $V_o$ ) [52].

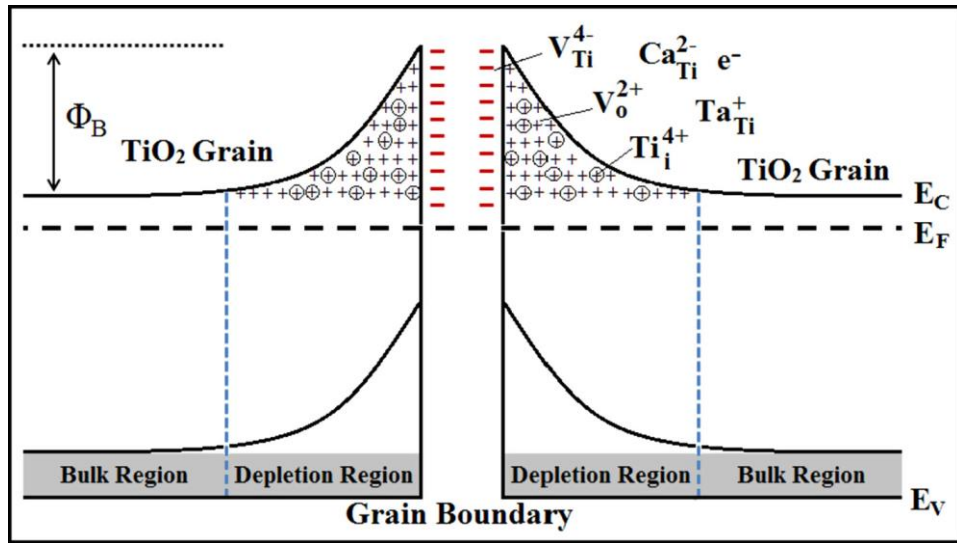


Figura 3.4.4 - Modelo de defeitos microestruturais proposto por SENDI (2018). Onde vacâncias ( $V_{\text{Ti}}$ ), defeitos ( $\text{Ca}_{\text{Ti}}$ ) e elétrons livres ( $e^-$ ) se concentram nos contornos dos grãos. Fonte: SENDI (2018)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PROTOCOLO DE PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram produzidas amostras com pós de  $\text{TiO}_2$  com diferentes purezas, com e sem adição de SrO. As misturas de  $\text{TiO}_2$  e SrO foram feitas usando a proporção com melhores características varistoras apresentada no trabalho de DELBRÜCKE (2016): 1% em massa molar de SrO e 99% em massa molar de  $\text{TiO}_2$ . A figura 4.1.1, abaixo, é o fluxograma de preparo das amostras.

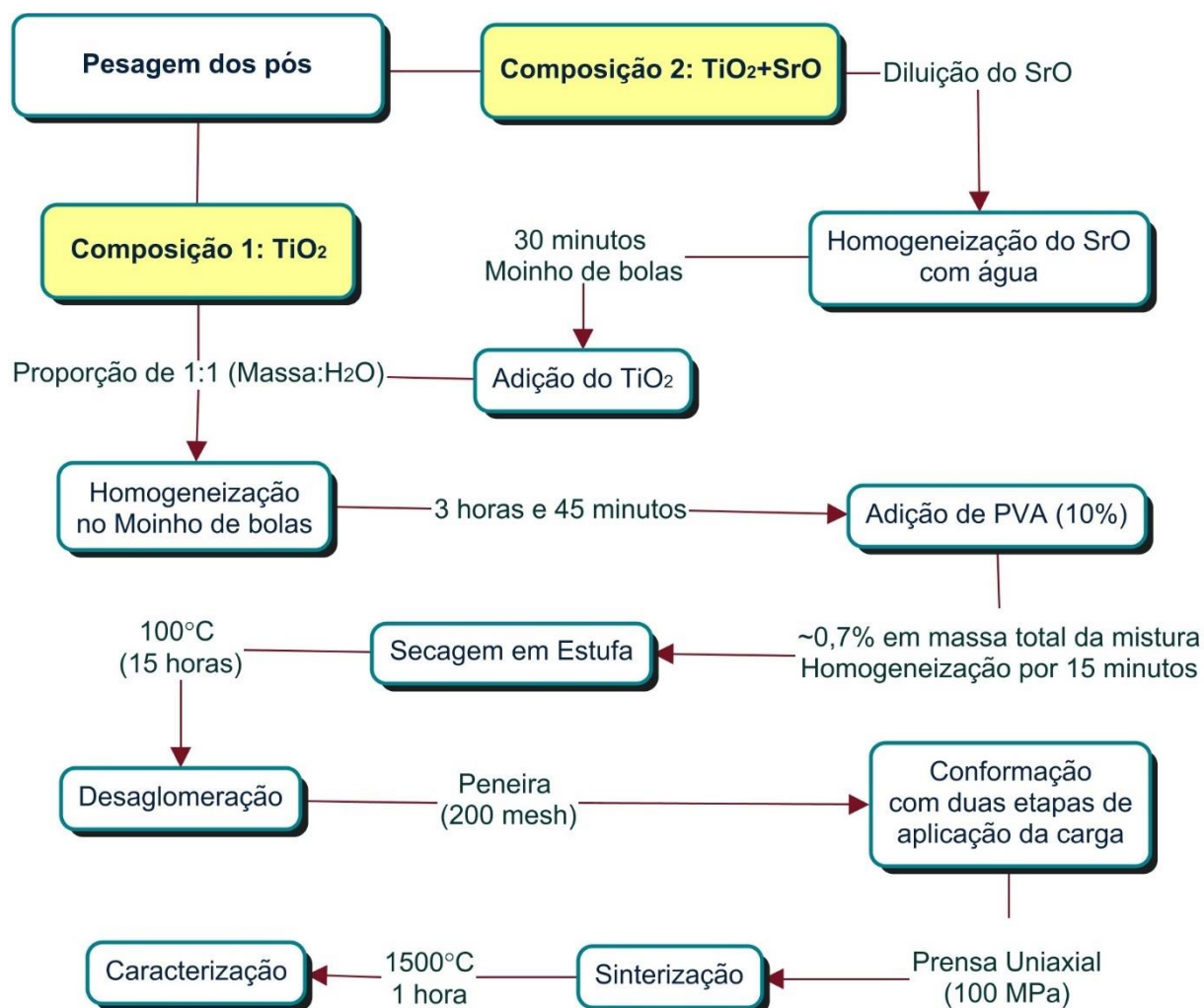


Figura 4.1.1 - Fluxograma do procedimento usado

O fornecedor dos pós de partida informa algumas características dos pós de partida, o tamanho de partícula não faz parte da especificação. Os pós de partida utilizados possuíam as seguintes características:

- **TiO<sub>2</sub> [99,8%]** - Dióxido de Titânio da empresa Sigma Aldrich, na fase anatásio, sendo com 99,8% o grau de pureza. A figura 4.1.2 é o certificado de análise fornecido pelo fornecedor;

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	White	White
Appearance (Form)	Powder	Powder
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure	Conforms
Purity	Meets Requirements	Meets Requirements
99.8% Based On Trace Metals Analysis		
Trace Metal Analysis	< 2500.0 ppm	2033.0 ppm
Aluminum (Al)		14.5 ppm
Barium (Ba)		1.7 ppm
Bismuth (Bi)		68.3 ppm
Calcium (Ca)		24.2 ppm
Cadmium (Cd)		0.9 ppm
Chromium (Cr)		1.0 ppm
Iron (Fe)		4.6 ppm
Potassium (K)		1696.9 ppm
Magnesium (Mg)		13.0 ppm
Sodium (Na)		17.3 ppm
Antimony (Sb)		27.3 ppm
Strontium (Sr)		0.2 ppm
Zinc (Zn)		3.9 ppm
Zirconium (Zr)		159.1 ppm

Figura 4.1.2 - Certificado de análise do material. Fonte: Empresa Sigma Aldrich

- **TiO<sub>2</sub> [98%]** - Dióxido de Titânio da empresa Vetec, na fase anatásio, sendo a pureza mínima de 98%. A figura 4.1.3 é o boletim de garantia fornecido pelo fornecedor;

BOLETIM DE GARANTIA	
Teor	Mín. 98%
Solúvel em Ácido (HCl 0,5 mol/L)	Máx. 0,2%
Perda por Secagem (105 °C)	Máx. 0,5%
Perda por Ignição (1000 °C, 2h)	Máx. 0,5%
Arsênio (As)	Máx. 0,0001%
Ferro (Fe)	Máx. 0,001%
Chumbo (Pb)	Máx. 0,001%
Antimônio (Sb)	Máx. 0,005%

Figura 4.1.3 - Boletim de garantia do material. Fonte: Rótulo da embalagem do produto e Empresa Sigma Aldrich.

- **SrO [99,9%]** - Óxido de Estrôncio da empresa Sigma Aldrich, com 99,9% de pureza. A figura 4.1.4 é o certificado de análise fornecido pelo fornecedor;

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Conforms to Requirements	Faint Grey
Appearance (Form)	Powder	Powder
Titration with EDTA	83.3 - 93.4 %	85.4 %
Complexometric EDTA		
% Sr		
ICP Major Analysis	Confirmed	Conforms
Confirms Strontium Component		
Purity	Meets Requirements	Meets Requirements
99.9% Based On Trace Metals Analysis		
Trace Metal Analysis	≤ 1500.0 ppm	883.7 ppm
Aluminum (Al)		6.3 ppm
Barium (Ba)		484.1 ppm
Cadmium (Cd)		383.3 ppm
Chromium (Cr)		1.2 ppm
Iron (Fe)		3.7 ppm
Magnesium (Mg)		1.3 ppm
Manganese (Mn)		0.2 ppm
Palladium (Pd)		2.0 ppm
Titanium (Ti)		0.2 ppm
Vanadium (V)		0.5 ppm
Zinc (Zn)		0.9 ppm

Figura 4.1.4 - Certificado de análise do material. Fonte: Empresa Sigma Aldrich

Os reagentes apresentam um custo crescente conforme o grau de pureza, considerando algumas aproximações (valor do dólar no período de aquisição do reagente da Sigma Aldrich), o dióxido de titânio de maior pureza pode custar seis vezes o valor do produto da Empresa Vetec. Atualmente, a Sigma-Aldrich incorporou os produtos da empresa Vetec, adquirindo todas as ações da companhia.

Nesse estudo foram confeccionadas 4 composições com ambos os reagentes, identificadas como A01, A02, A03 e A04, conforme especificado na tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1 - Detalhe da composição das amostras.

TiO <sub>2</sub>	Sem Adição de SrO	1% de massa molar de SrO[99,9]
TiO <sub>2</sub> [99,8%]	A01	A02
TiO <sub>2</sub> [98%]	A03	A04



Para confecção das amostras, os pós foram pesados e misturados, dispersando-se o SrO antes de acrescentar o TiO<sub>2</sub>. O SrO foi disperso em água usando um recipiente de polímero com cilindros de zircônia (ZrO<sub>2</sub>), que ficou em agitação durante 30 minutos. Quando o TiO<sub>2</sub> foi acrescentado, a mistura permaneceu por mais 4 horas misturando, sendo o ligante - álcool polivinílico (PVA) em solução de 10% - acrescentado na proporção de 0,7% da massa total nos 15 minutos finais. Após a homogeneização, o material foi secado em estufa com temperatura de 100°C. Com o auxílio de um almofariz de ágata e uma peneira de 200 *mesh* o pó foi desaglomerado. O pó resultante foi conformado em cilindros de diâmetro de 10 mm e massa de 0,3 g, utilizando uma pressão de compactação de aproximadamente 100 MPa. Para cada rotina de preparação do pó, foi produzida 10 g de mistura e 20 amostras para cada composição (A01, A02, A03 e A04).

Para sinterização das amostras foi utilizado um cadinho de alumina revestido com pó de TiO<sub>2</sub>, visando evitar a adesão e contaminação da amostra com a alumina. A curva de aquecimento utilizada é representada pelo gráfico da figura 4.1.2. Foi utilizado o patamar de 60 minutos em 400°C para a remoção do PVA.

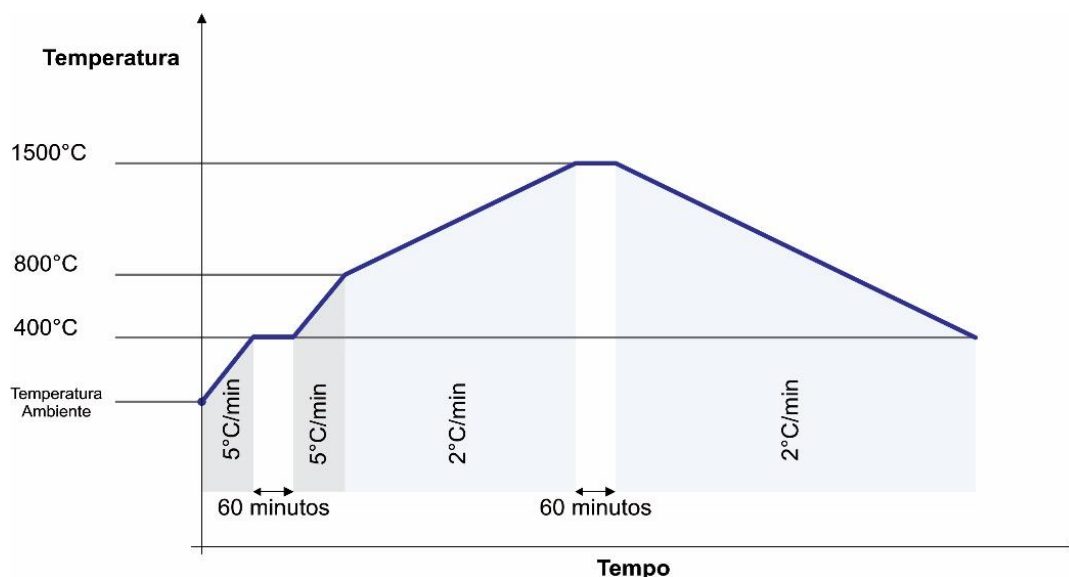


Figura 4.1.2 - Gráfico da rampa de aquecimento utilizada.

Após tentativas preliminares usando a temperatura de 1400°C proposta por DELBRÜCKE (2016), uma temperatura de sinterização de 1500°C foi selecionada através do diagrama de fases da figura 3.4.1, visto que o sistema TiO<sub>2</sub>-SrO atinge uma

fase líquida à 1440°C, associada ao ponto eutético das fases SrTiO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, nas proporções utilizadas nesse trabalho. Conforme o trabalho de DELBRÜCKE (2016), a dilatométrica confirmou que a maior densificação das amostras, aproximadamente 92% da densidade teórica do TiO<sub>2</sub>, foi obtida na maior temperatura utilizada no seu estudo (1400°C). Portanto, o ajuste da temperatura final de sinterização considerou: a não obtenção de cerâmicas varistoras com a temperatura de 1400°C; possíveis diferenças nos fornos utilizados no processo de sinterização; a correta calibração de temperatura do forno; o diagrama de fase da mistura; a temperatura de 1500°C, visando maior densificação do material.

## **4.2 CARACTERIZAÇÃO**

### **4.2.1 Espectrometria De Fluorescência De Raios X (FRX)**

Os pós comerciais de partida foram analisados através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). O equipamento utilizado foi um espectrômetro da marca RIGAKU, modelo RIX 2000. As amostras foram preparadas em pastilha prensada com ácido bórico. Para uma maior abrangência elementar a análise utilizou dois tipos de detectores (detector proporcional e fotomultiplicadora com cristal cintilador acoplado) e três cristais analisadores. Os cristais utilizados foram: Fluoreto de Lítio (LiF) germânio (Ge) e pentaeritrol (PET)

### **4.2.2 Densidade E Porosidade Aparente**

A densidade aparente ( $d_A$ ) e porosidade aparente ( $P_A$ ) das amostras sinterizadas foram medidas pelo Método de Arquimedes, considerando um sólido poroso. Nesse processo foi utilizada uma balança analítica Shimadzu - AUY220 com sensibilidade de 0,1 mg (0,0001 g), com o aparato para medida do peso imerso. Para o cálculo, foi determinada a massa seca ( $m_s$ ), a massa úmida ( $m_u$ ) e a massa do corpo imerso ( $m_i$ ). O líquido utilizado para obtenção da  $d_A$  foi água destilada, portanto a densidade do líquido ( $\rho_L$ ) utilizada para o cálculo foi 1 g/cm<sup>3</sup>. Nesse processo, foram selecionadas 3 amostras de cada composição, selecionadas entre aquelas que não apresentavam defeitos aparentes. A absorção de água ( $A_A$ ) também foi calculada. As equações utilizadas foram:

$$d_A = \frac{m_s}{m_u - m_l} \cdot \rho_L \quad (4.2.2.1)$$

$$P_A = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_l} \cdot 100 \quad (4.2.2.2)$$

$$A_A = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (4.2.2.3)$$

Onde:  $d_A$  é a densidade aparente;  $P_A$  é a porosidade aparente;  $A_A$  é a absorção de água;  $m_s$  é a massa seca;  $m_u$  é a massa úmida;  $m_l$  é a massa do corpo imerso.

### 4.2.3 Microestrutura - MEV e EDS

A caracterização microestrutural das amostras sinterizadas foi realizada em amostras polidas com pasta de diamante até uma granulometria de 0,25  $\mu\text{m}$ . Em algumas amostras foi realizado um tratamento térmico para revelar os contornos dos grãos no material. O tratamento térmico consiste em aquecer novamente as amostras abaixo da temperatura de sinterização, neste caso 1400°C, durante 15 minutos. Essas amostras foram renomeadas como: A01TT, A02TT, A03TT e A04TT, visando identificar que foi realizado o tratamento térmico. As superfícies polidas foram metalizadas com carbono, pois isso melhora a condução das amostras e reduz o carregamento no Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV.

A análise morfológica dos grãos foi realizada no equipamento da JEOL, Modelo JIB-4500 do LCN – Laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da UFRGS. Esse sistema de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que além do feixe de elétrons possui um feixe de íons focalizados (FIB), possui um espectrômetro de raios X por dispersão em energia (EDS) com um detector de estado sólido de alto desempenho (tipo SDD - Silicon Drift Detector). Com o uso desse EDS foi possível verificar a distribuição dos elementos na microestrutura das amostras. O equipamento de MEV/EDS JEOL 6610-LV do LGI – Laboratório de Geologia Isotópica – também foi utilizado para obtenção de imagens por elétrons secundários e retroespalhados e mapas de raios X característicos por EDS das amostras.

Uma característica importante das cerâmicas é o tamanho dos grãos do material. Neste trabalho, seguimos o método de cálculo do tamanho médio de grãos pela técnica dos interceptos proposto por MENDELSON (Aput DELBRÜCKE, 2016). A equação 4.2.3.1, abaixo, é a relação entre: D, tamanho médio dos grãos; L, comprimento da linha teste (em mm); N, número de grãos interceptados pela linha teste.

$$D = \frac{1,558 \cdot L}{N} \quad (4.2.3.1)$$

#### **4.2.4 Composição De Fases: Difração De Raios X (DRX)**

Os pós e as amostras conformadas e sinterizadas foram caracterizadas por DRX usando o difratômetro Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS. A fonte de radiação foi um tubo com alvo de cobre, operado com tensão de 40 kV e corrente de 17,5 mA. Foi usado um monocromador de grafite no feixe secundário, para selecionar a radiação  $K\alpha$  do Cu, e a varredura em  $2\theta$  foi realizada de  $20^\circ$  a  $60^\circ$  com incremento de  $0,05^\circ$  por segundo. O Programa Crystallographica Search-Match foi utilizado para analisar os resultados.

#### **4.2.5 Caracterização Elétrica - Medidas Elétricas Com Corrente Contínua**

Tendo em vista verificar a viabilidade de utilização das amostras como varistores, foram obtidas curvas de tensão em função da corrente ( $I \times V$ ), sendo utilizada uma fonte de corrente contínua da Marca Keithley, modelo 237 (Figura 4.2.5.1(A)), cuja faixa de trabalho é de 100  $\mu$ V à 1100 V e 100 fA à 100 mA, sendo a precisão de 0.03%. O porta amostra fixa a amostra cilíndrica com pressão e aplica a diferença de potencial nas faces circulares, conforme detalhe na figura 4.2.5.1(B). Visando a uniformidade do campo elétrico (E) aplicado, foi necessário pintar com tinta condutiva de prata as faces circulares das amostras (figura 4.2.5.1(C)). Antes do ensaio elétrico, as amostras foram testadas com um multímetro, visando garantir que não existe contato elétrico entre as faces circulares das amostras. Para uma primeira

verificação, o *range* de tensão utilizado foi de 0 até 1000 V, pois depois a tensão foi ajustada para cada amostra.

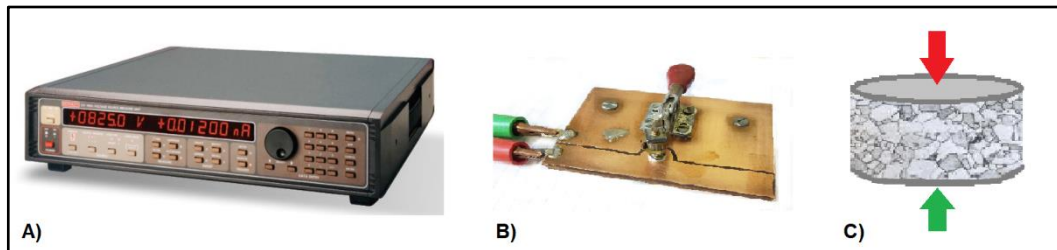


Figura 4.2.5.1 – Detalhes das medidas elétricas com corrente contínua. A) Fonte de Tensão Marca Keithley; B) Porta Amostra; C) Detalhe da Pastilha, cujas faces circulares são pintadas com tinta condutora.

Para a análise dos dados foram adotados os seguintes passos:

- a) A partir do gráfico do campo elétrico (E) versus densidade de corrente (J), foi verificado o comportamento das amostras para seleção da região de ruptura do material (Figura 4.2.5.2).

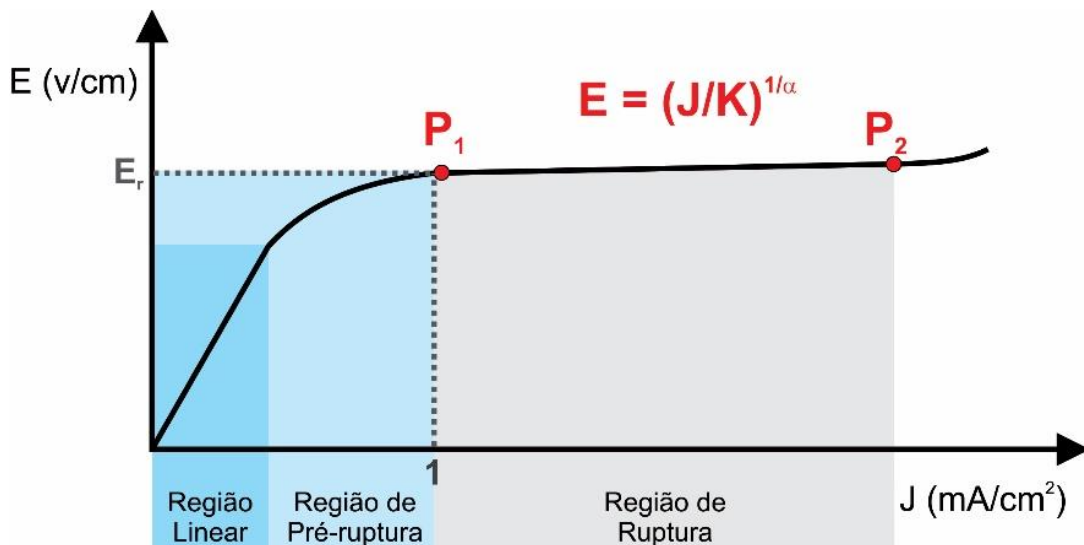


Figura 4.2.5.2 – Detalhes do comportamento de uma amostra varistora.

- b) Os valores registrados acima de 1 mA/cm<sup>2</sup> foram plotados num gráfico de Log (E) versus Log (J) – Figura 4.2.5.3. Através da regressão linear desses dados é possível estabelecer o E<sub>r</sub> e  $\alpha$ .

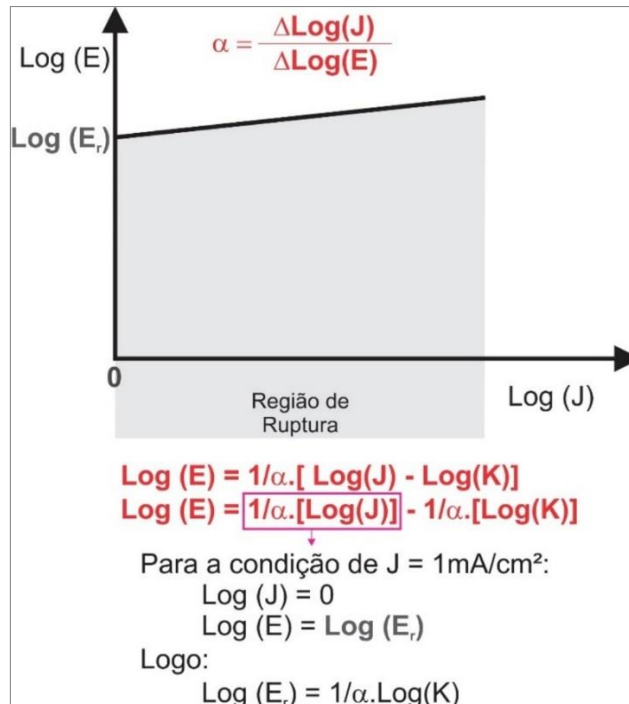


Figura 4.2.5.3 – Detalhes do cálculo de  $E_r$  e  $\alpha$

Como critérios para a regressão linear foram utilizados os seguintes parâmetros: Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superior à 0,96; Campo elétrico de ruptura estimado semelhante ao encontrado nos dados brutos; Número mínimo de pontos para regressão de 15 pontos.

#### 4.2.6 Espectroscopia De Reflectância Difusa

As amostras sinterizadas foram analisadas em um espectrofotômetro modelo *Agilent CARY 5000* utilizando o acessório de uma esfera integradora. Foi realizado ensaio de reflectância difusa, com auxílio de um suporte para amostras sólidas. O intervalo espectral analisado foi de 200 nm até 1200 nm. Os resultados foram apresentados em função da energia do fóton, que se relaciona com o comprimento de onda da radiação através da equação de Planck:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4.2.6)$$

Onde:  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz e  $\lambda$  o comprimento de onda.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

As amostras sinterizadas apresentaram uma diferença na coloração sob as mesmas condições de preparação e sinterização. Embora o processo de sinterização tenha sido repetido, visando descartar uma possível influência do gradiente de temperatura dentro do forno, a diferença de cor se manteve sistematicamente. A figura 5.1.1, abaixo, mostra a diferença na coloração das amostras antes e depois da sinterização. É possível perceber que o tom acinzentado escuro está presente somente nas amostras sinterizadas de  $\text{TiO}_2$  de 98% de pureza (A03 e A04).

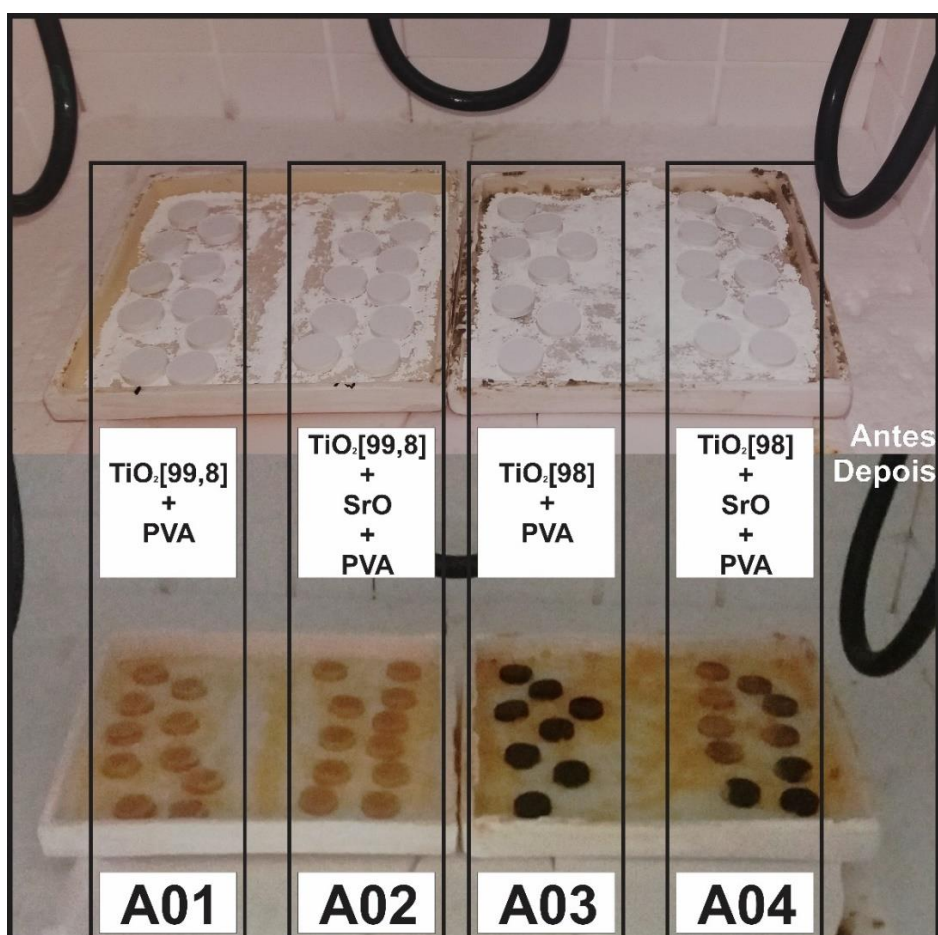


Figura 5.1.1– Amostras dentro do forno, antes e depois da sinterização.

Os detalhes das pastilhas podem ser observados melhor nas figuras 5.1.2 e 5.1.3, a seguir.

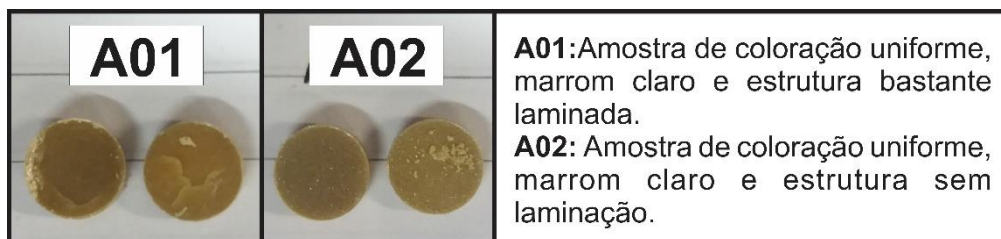


Figura 5.1.2 – Amostras A01 e A02, após a sinterização.

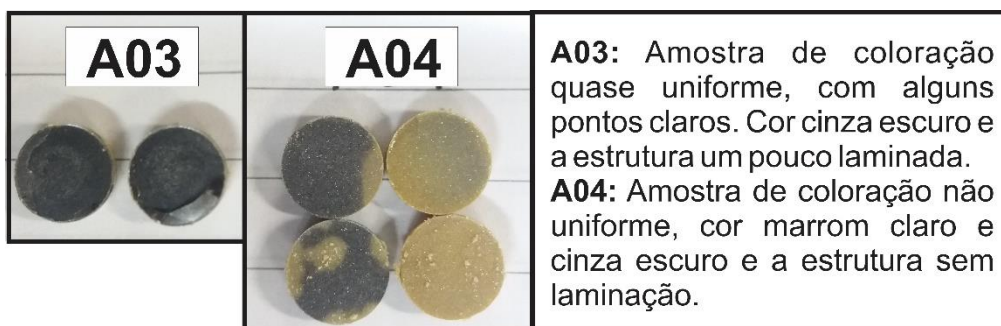


Figura 5.1.3 – Amostras A03 e A04, após a sinterização.

As pastilhas A01 e A03, sem adição de SrO, apresentaram um grande número de peças quebradiças com superfície com lascas e algumas trincas. As amostras A02 e A04, com adição de SrO, são pastilhas sem lascas nem trincas visíveis. Por estes resultados, aparentemente o SrO favorece o processo de conformação e sinterização das amostras. Como já descrito por MENG (2005), o estrôncio em virtude do seu raio iônico ( $\text{Sr}^{2+}$  igual 116 pm) ser maior que o raio do  $\text{Ti}^{4+}$  (61 pm), concentra nos contornos dos grãos e auxilia no alívio das tensões durante o resfriamento do material. (MENG, 2005)

A análise macroscópica evidencia que as amostras de  $\text{TiO}_2$  com maior pureza tendem a apresentar uma coloração mais clara, independente do acréscimo de SrO (A01 e A02). Para as amostras obtidas usando o  $\text{TiO}_2$  de menor pureza (A03), após sinterização a amostra apresentou uma tonalidade praticamente homogênea e mais escura. A adição do SrO (A04), aparentemente tende a impedir que a amostra apresente uma tonalidade escura, mas pode gerar uma coloração não uniforme.



## 5.2 CARACTERIZAÇÃO

### 5.2.1 Espectrometria De Fluorescência De Raios X: FRX

A análise por fluorescência de raios x mostrou uma significativa diferença na composição química elementar dos pós de partida. Todos os elementos identificados apresentaram picos característicos com maior número de contagem no pó de partida de menor pureza (98%). Como essas diferenças não ficam tão claras nos espectros completos dos dois pós de partida, figura 5.2.1.1, na sequência são apresentados vários detalhamentos desses espectros.

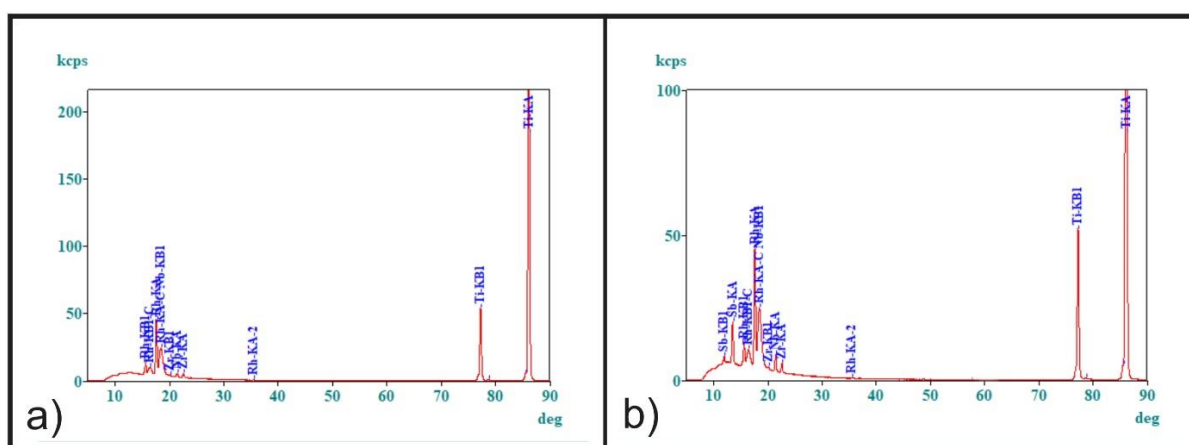


Figura 5.2.1.1 – Espectros dos pós de partida de diferente pureza. a) Dióxido de Titânio de 99,8% de pureza. b) Dióxido de Titânio de 98% de pureza.

Uma diferença fundamental na composição dos dois pós é que o antimônio (Sb) só é identificado no pó de partida de 98% de pureza - Figura 5.2.1.2 a) e b). Os elementos zircônio (Zr) e nióbio (Nb) são encontrados em ambos os pós - Figura 5.2.1.2 c) e d). No entanto, seus picos são bem mais intensos no pó de menor pureza (98%). Nos espectros que representam a região correspondente ao pico característico  $K\alpha$  do enxofre (S) - figura 5.2.1.3. c) e d) – é possível verificar que a intensidade desse pico é significativamente superior no  $TiO_2$  de menor pureza, em comparação com o pó de maior pureza (99,8%). Para os elementos cálcio (Ca), silício (Si), potássio (K) e fósforo (P), essa situação também é verificada, como pode ser observado nas figuras 5.2.1.4 e 5.2.1.5.

Apesar de não ser direta a correlação entre as intensidades dos picos de radiação característica e a concentração dos respectivos elementos químicos, em função particularmente do efeito de matriz, como nas duas amostras a fase majoritária (>98%) é a mesma ( $\text{TiO}_2$ ), os resultados de FRX confirmam a diferença de pureza entre as mesmas. Além disso, revelam que a natureza das impurezas é bastante similar, com a diferença que no pó com 98% de pureza, além da presença em maior concentração de Zr, Nb, S, Ca, Si, K e P, existe uma concentração significativa de Sb que não foi detectado no pó de maior pureza (99,8%).

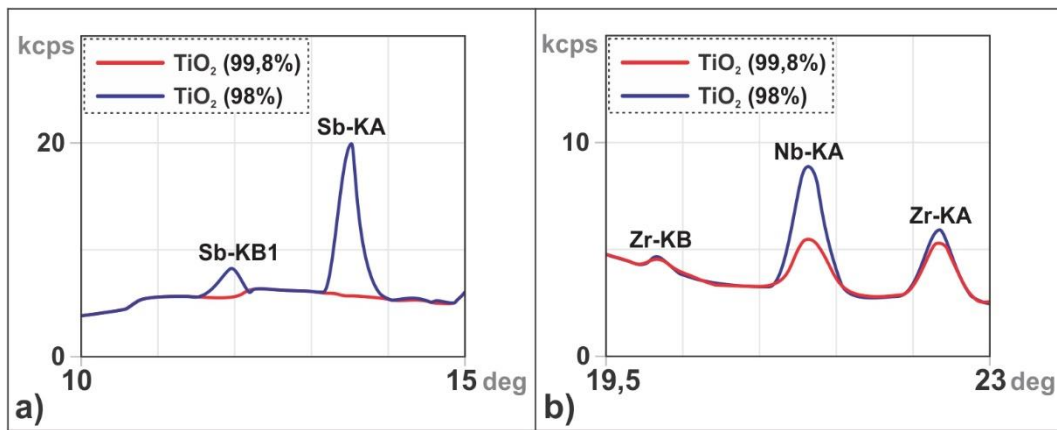


Figura 5.2.1.2 – Espectros dos pós de partida de diferente pureza com detalhe nos elementos Sb, Zr e Nb. a) Detecção do elemento Sb. b) Detecção dos elementos Zr e Nb.

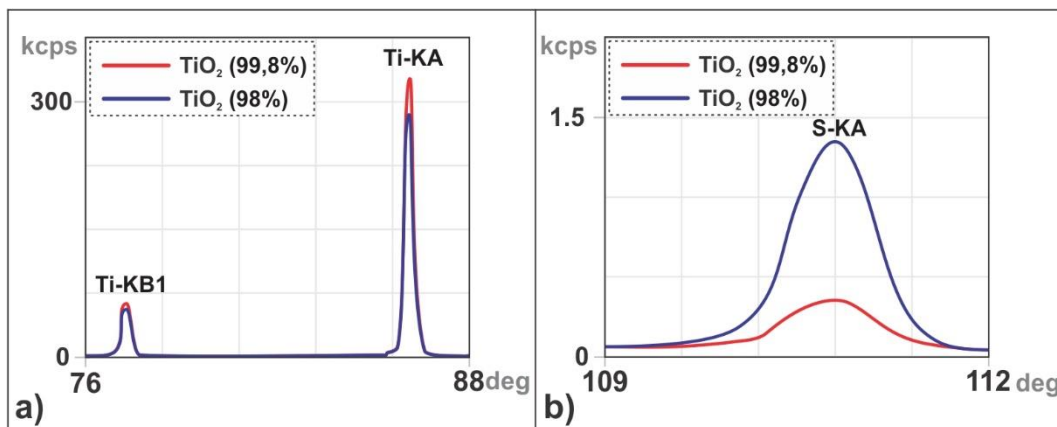


Figura 5.2.1.3 – Espectros dos pós de partida de diferente pureza com detalhe nos elementos Ti e S. a) Detecção do elemento Ti. b) Detecção do elemento S.

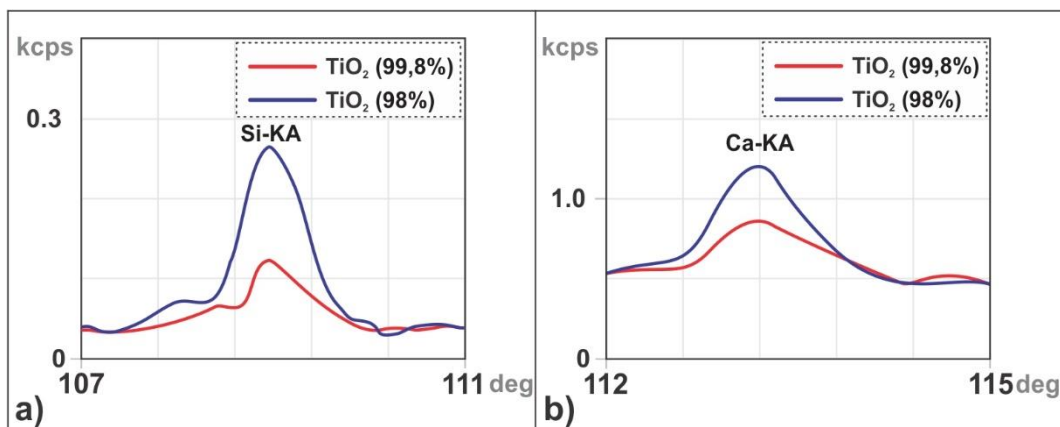


Figura 5.2.1.4 – Espectros dos pós de partida de diferente pureza com detalhe nos elementos Si e Ca. a) Detecção do elemento Si. b) Detecção do elemento Ca.

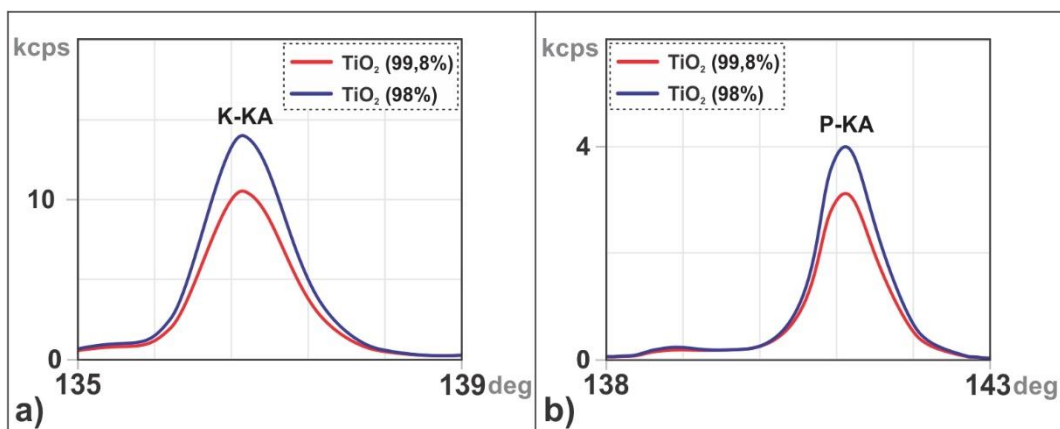






Figura 5.2.1.5 – Espectros dos pós de partida de diferente pureza com detalhe nos elementos K e P. a) Detecção do elemento K. b) Detecção do elemento P.

## 5.2.2 Densidade E Porosidade Aparente

As amostras A01 e A03 apresentaram uma densidade aparente de aproximadamente 3,9 e 3,8 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, valor aproximado ao encontrado por outros autores [25,29]. Já as amostras A02 e A04 apresentaram um valor superior à 4,0 g/cm<sup>3</sup>. No entanto, os valores de densidade das 3 amostras apresentaram um desvio padrão que mostra interseções entre os valores de densidade obtidos para amostras de diferente composição, bem como uma maior dispersão dos dados das amostras de TiO<sub>2</sub> de menor pureza. A tabela 5.2.2.1, mostra os valores obtidos para as pastilhas de diferentes composições.

Tabela 5.2.2.1 – Resultado da densidade aparente das pastilhas.

		<b>DENSIDADE APARENTE (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
	<b>A01</b>	3,992	0,092
	<b>A02</b>	4,080	0,169
	<b>A03</b>	3,834	0,275
	<b>A04</b>	4,067	0,343

A amostra A03, confeccionadas com o TiO<sub>2</sub> de 98% de pureza, durante sua imersão em água, uma amostra fraturou e rompeu em lascas. Para realização do ensaio, essa amostra foi descartada. Foi necessário submergir mais uma amostra A03. Sua estrutura um pouco laminada pode contribuir para a dispersão nos valores de densidade do material.

A amostras A01 apresentou altos valores de porosidade aparente, como mostra a tabela 5.2.2.1, pois algumas amostras apresentaram longas microtrincas por todo o corpo da cerâmica. Essas falhas também influenciaram nos valores de absorção de água – tabela 5.2.2.2. Já as amostras A02, A03 e A04, apresentaram valores semelhantes de porosidade aparente e absorção de água.

Tabela 5.2.2.1 – Resultado da porosidade aparente das pastilhas.

	<b>POROSIDADE APARENTE (%)</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
<b>A01</b>	2,184	1,480
<b>A02</b>	0,915	0,777
<b>A03</b>	0,980	0,794
<b>A04</b>	0,880	0,343

Tabela 5.2.2.2 – Resultado da absorção de água das pastilhas.

	<b>ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)</b>	<b>DESVIO PADRÃO</b>
<b>A01</b>	0,543	0,359
<b>A02</b>	0,223	0,185
<b>A03</b>	0,247	0,188
<b>A04</b>	0,217	0,144

### 5.2.3 Microestrutura: MEV-EDS

As imagens de MEV foram obtidas no modo de elétrons secundários, pois as informações de relevo são mais evidentes. As amostras polidas, mas sem o tratamento térmico, apresentam informações relevantes sobre as trincas e poros do material. As figuras 5.2.3.1, 5.2.3.2, 5.2.3.3 e 5.2.3.4, mostram detalhes das microtrincas e poros do material. As amostras A01 e A03, sem adição de estrôncio, apresentaram microtrincas por toda a região analisada. Já as amostras A02 e A04 apresentam uma superfície bem marcada com poros superficiais.

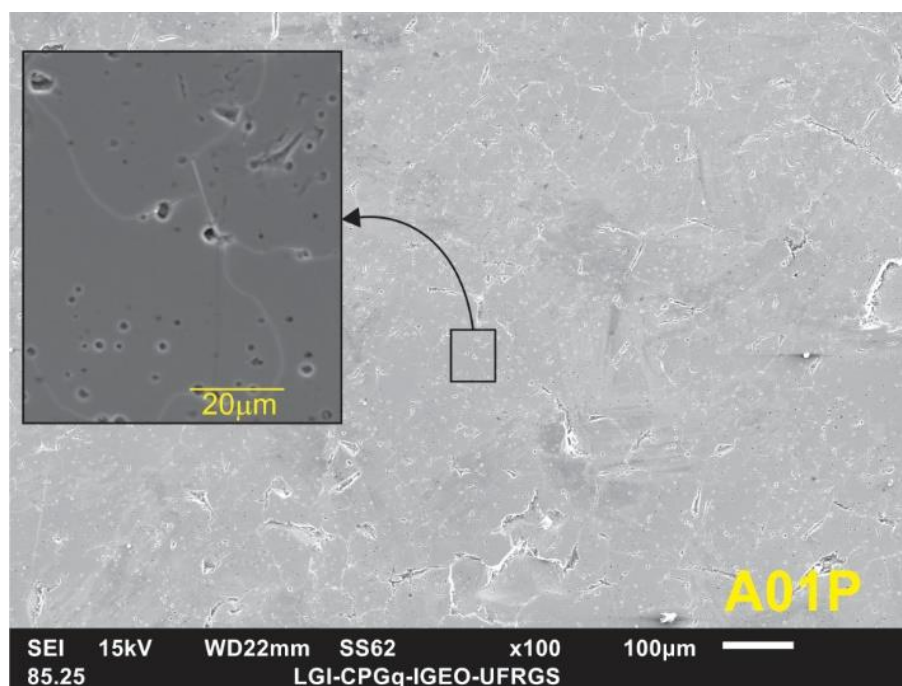


Figura 5.2.3.1 – Imagens das amostras A01 polida, sem tratamento térmico.

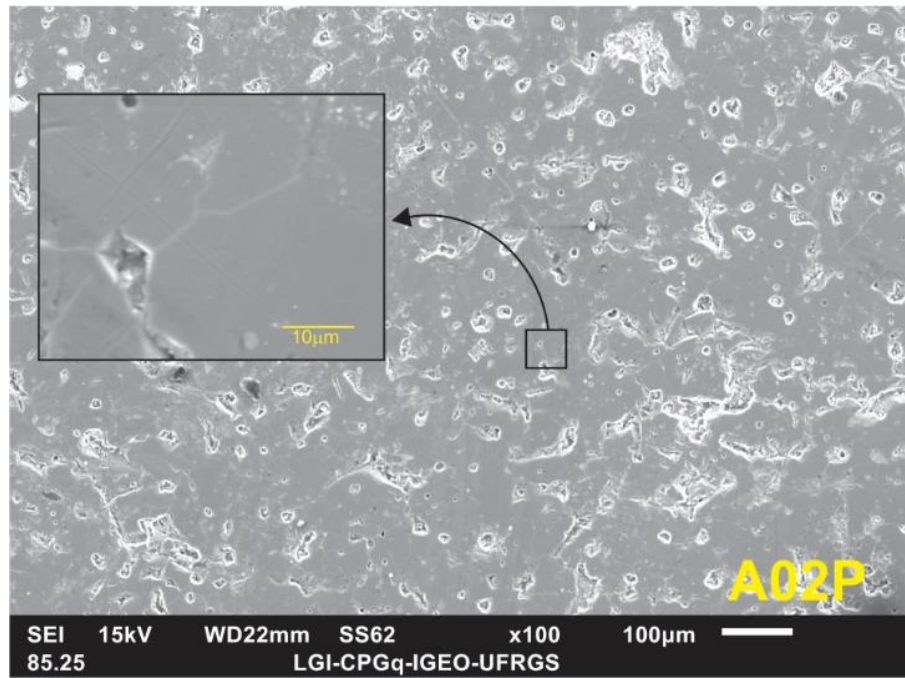


Figura 5.2.3.2 – Imagens das amostras A02 polida, sem tratamento térmico.

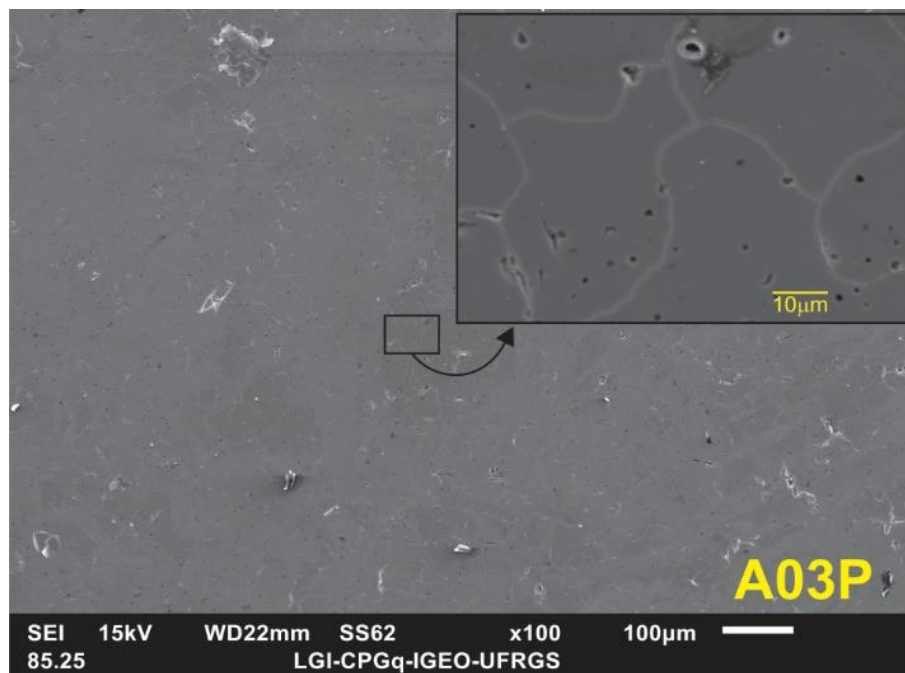


Figura 5.2.3.3 – Imagens das amostras A03 polida, sem tratamento térmico.

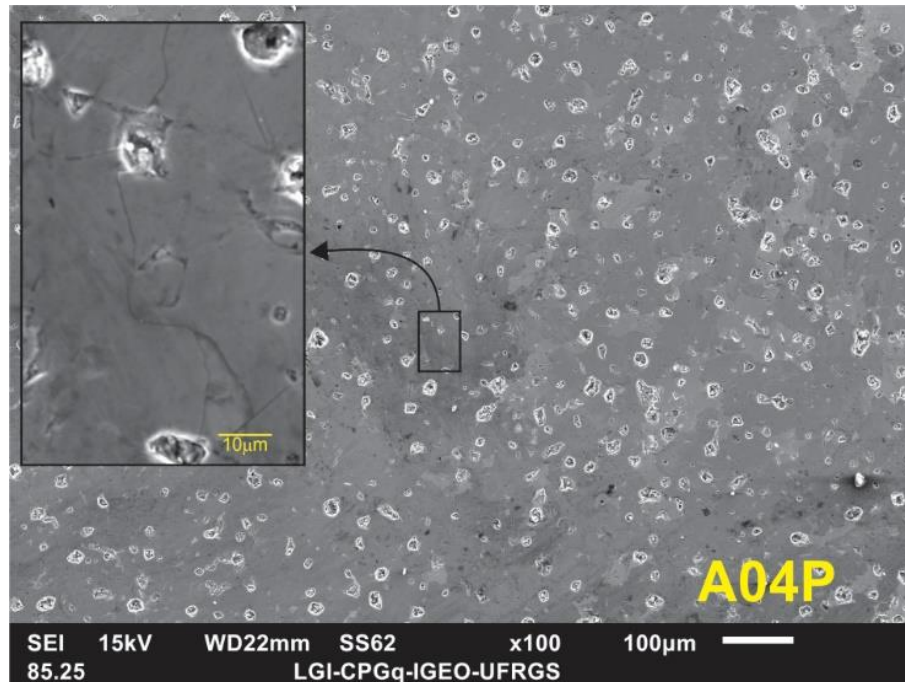


Figura 5.2.3.4 – Imagens das amostras A04 polida, sem tratamento térmico.

As imagens das amostras sinterizadas com tratamento térmico apresentam uma diferença significativa no tamanho do grão. Os poros do material foram suavizados pelo processo de tratamento térmico, como é possível observar na figura 5.2.3.5.

A Tabela 5.2.3.1 apresenta os valores dos tamanhos médios dos grãos, obtidos através da análise da figura 5.2.3.6. Observa-se que o  $\text{TiO}_2$  com maior teor de impureza (A03) apresenta menor tamanho de grão do que o  $\text{TiO}_2$  mais puro (A01). Por outro lado, a adição do SrO, tende a aumentar o tamanho dos grãos das amostras de  $\text{TiO}_2$  de menor pureza, mas não altera significativamente o tamanho dos grãos das amostras obtidas usando  $\text{TiO}_2$  de maior pureza. Com relação às amostras A04, a adição do SrO, além de favorecer o aumento do tamanho do grão, também tende a impedir que as amostras mudem de cor (Figura 5.1.3).

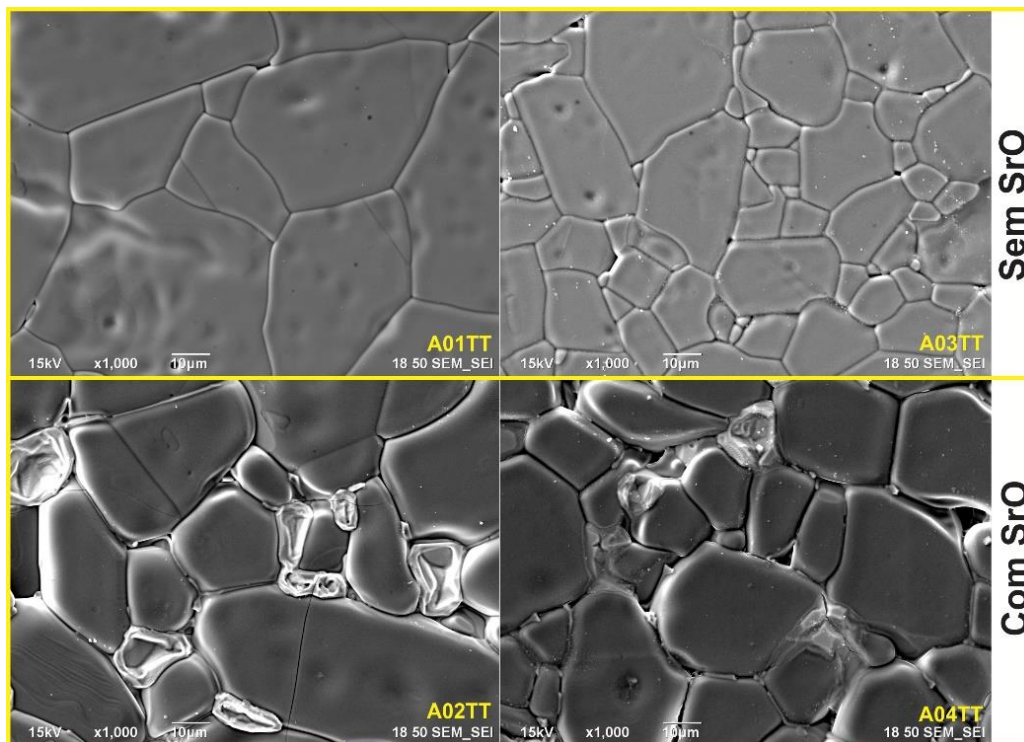


Figura 5.2.3.5 – Imagens das amostras A01TT, A02TT, A03TT e A04TT.

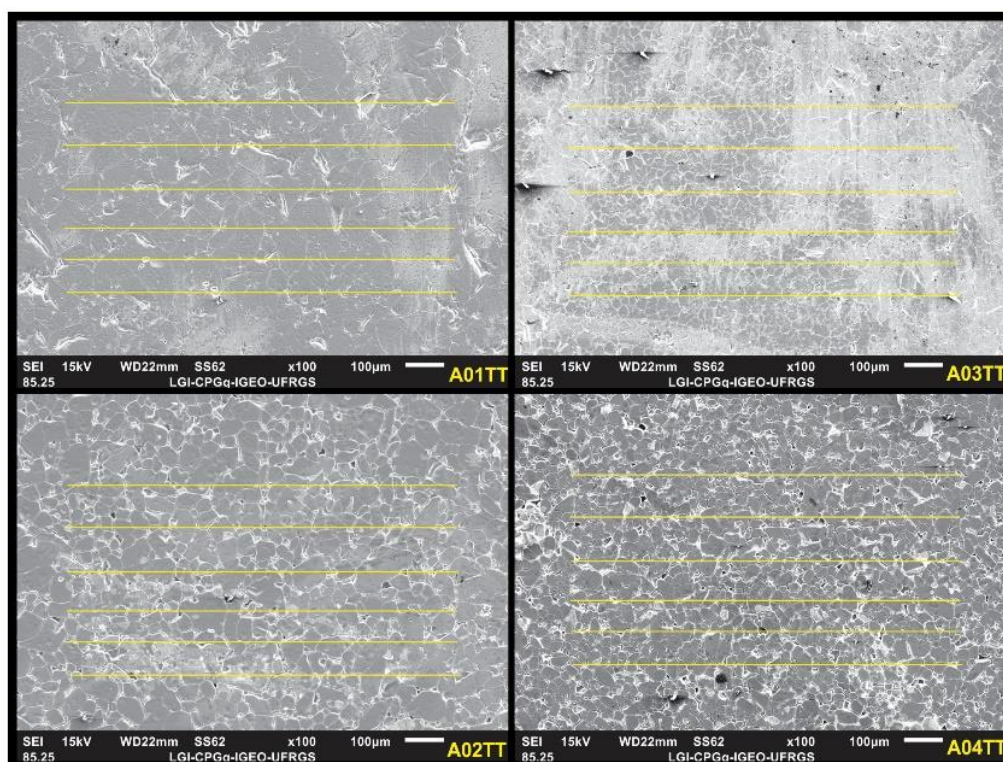


Figura 5.2.3.6 – Imagens utilizadas para o cálculo da dimensão médias dos grãos das amostras A01TT, A02TT, A03TT e A04TT.



Tabela 5.2.3.1 – Resultado do tamanho médio de grão.

<b>Tamanho médio dos grãos (<math>\mu\text{m}</math>)</b>				
	<b>A01TT</b>	<b>A02TT</b>	<b>A03TT</b>	<b>A04TT</b>
Linha 01	82,00	50,26	24,34	36,23
Linha 02	59,92	44,51	25,97	33,87
Linha 03	64,92	67,74	25,97	39,95
Linha 04	70,82	47,21	28,85	38,00
Linha 05	64,92	57,70	23,97	35,41
Linha 06	64,92	62,32	28,85	34,62
<b>Média</b>	<b>64,92</b>	<b>53,98</b>	<b>25,97</b>	<b>35,82</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>7,72</b>	<b>9,12</b>	<b>2,12</b>	<b>2,27</b>

O tamanho médio de grão das amostras A03 é consistente com a literatura para cerâmicas produzidas com pó de partida manométrico, cujo valor é 21  $\mu\text{m}$ , porém com a temperatura final de sinterização de 1600°C [29].

As análises por EDS mantendo o feixe de elétrons fixo mostram que as amostras A01TT e A03TT, figuras 5.2.3.7 e 5.2.3.9, produzidas sem adição de SrO, apresentam basicamente titânio e oxigênio na sua composição. Por outro lado, para as amostras A02TT e A04TT, produzidas com adição de SrO, o Sr está presente no contorno dos grãos (figuras 5.2.3.8 e 5.2.3.10). Esse resultado é coerente com resultados prévios na literatura, pois esse efeito foi observado por DELBRÜCKE (2016) e proposto por MENG (2005).

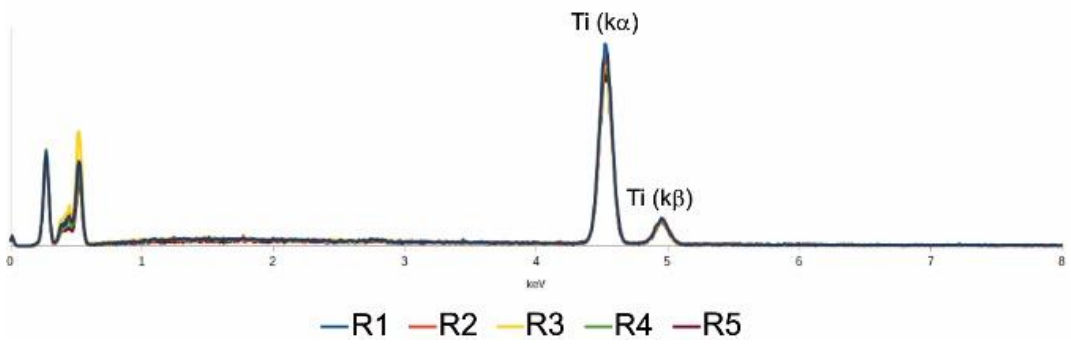
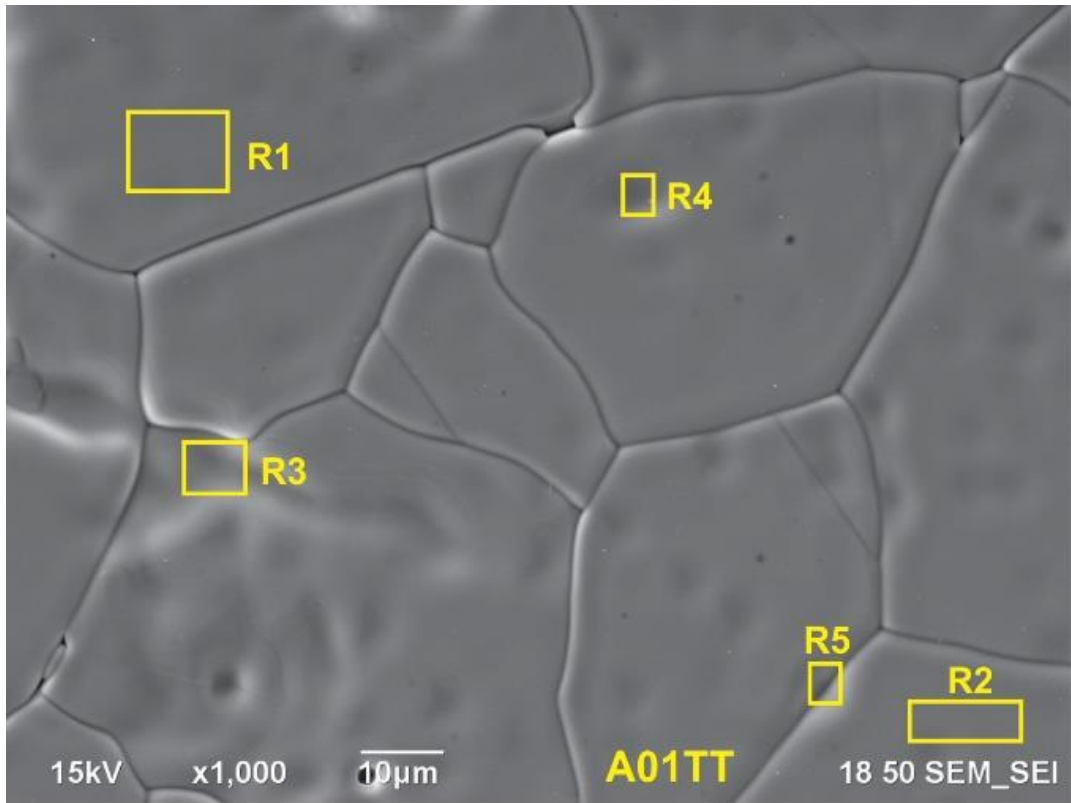


Figura 5.2.3.7 – Imagem e EDS da amostra A01TT.

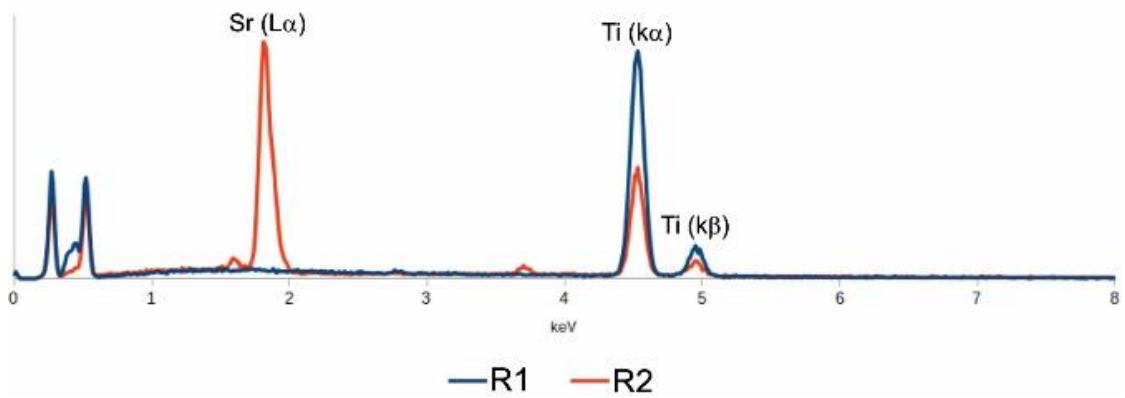
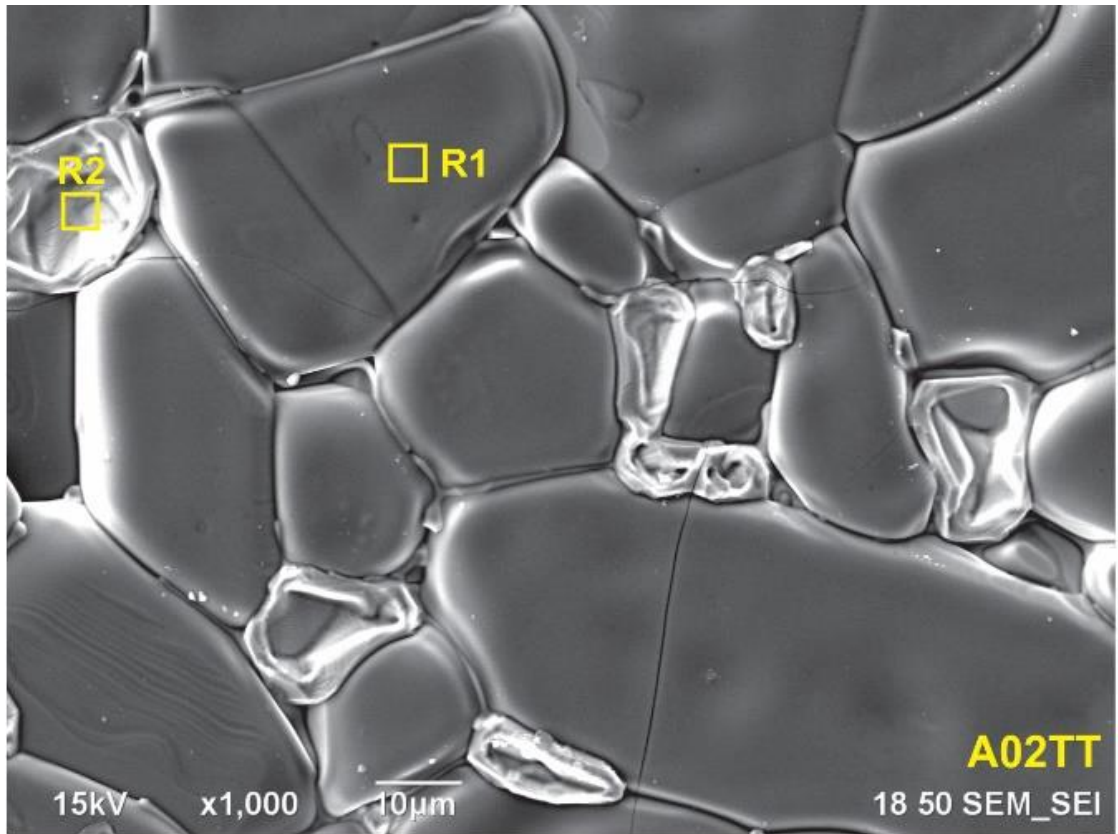


Figura 5.2.3.8 – Imagem e EDS da amostra A02TT.

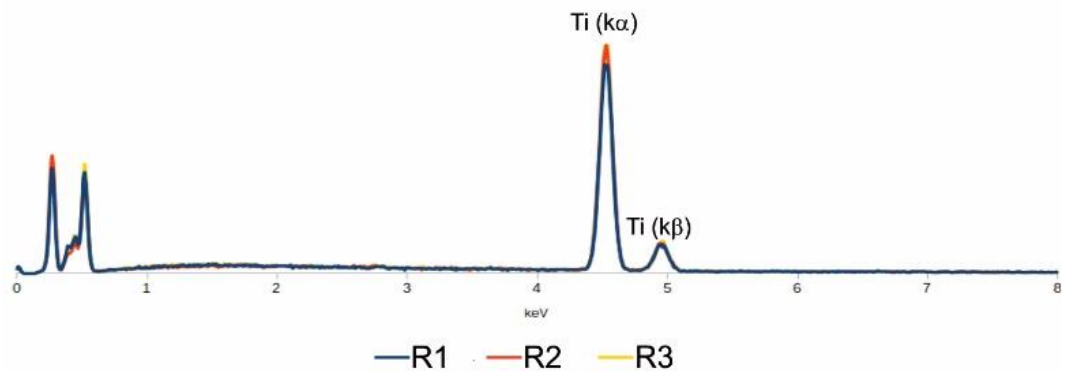
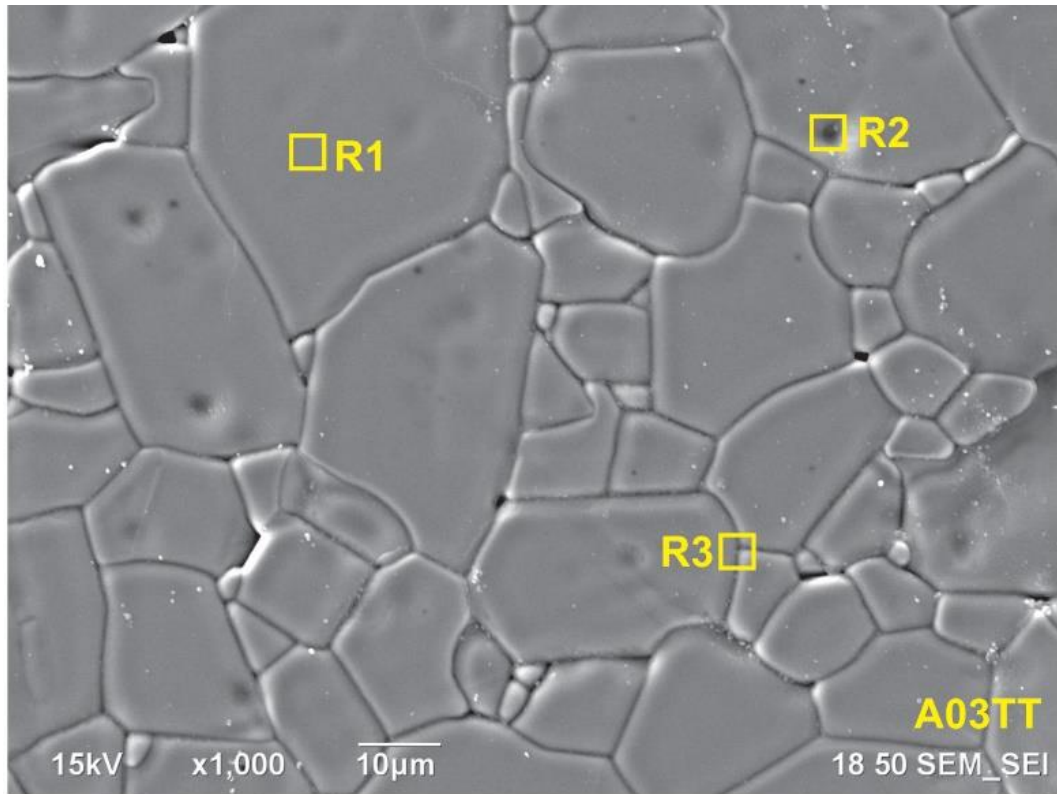


Figura 5.2.3.9 – Imagem e EDS da amostra A03TT.

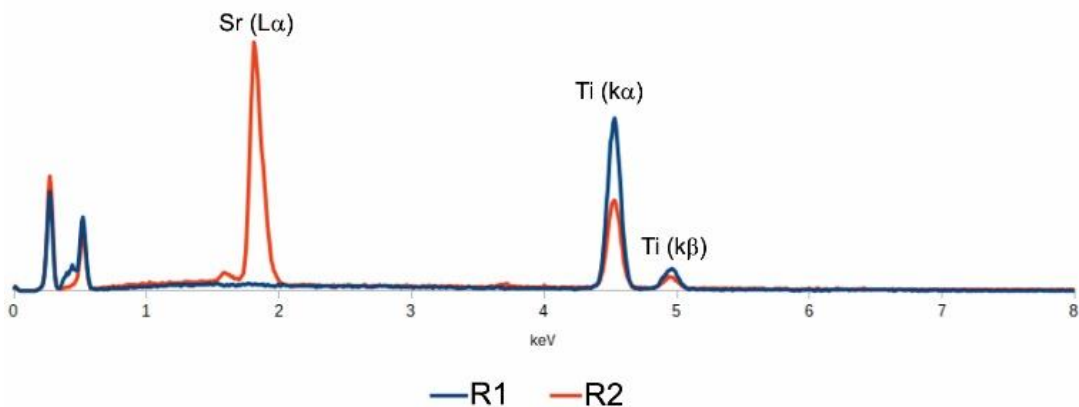
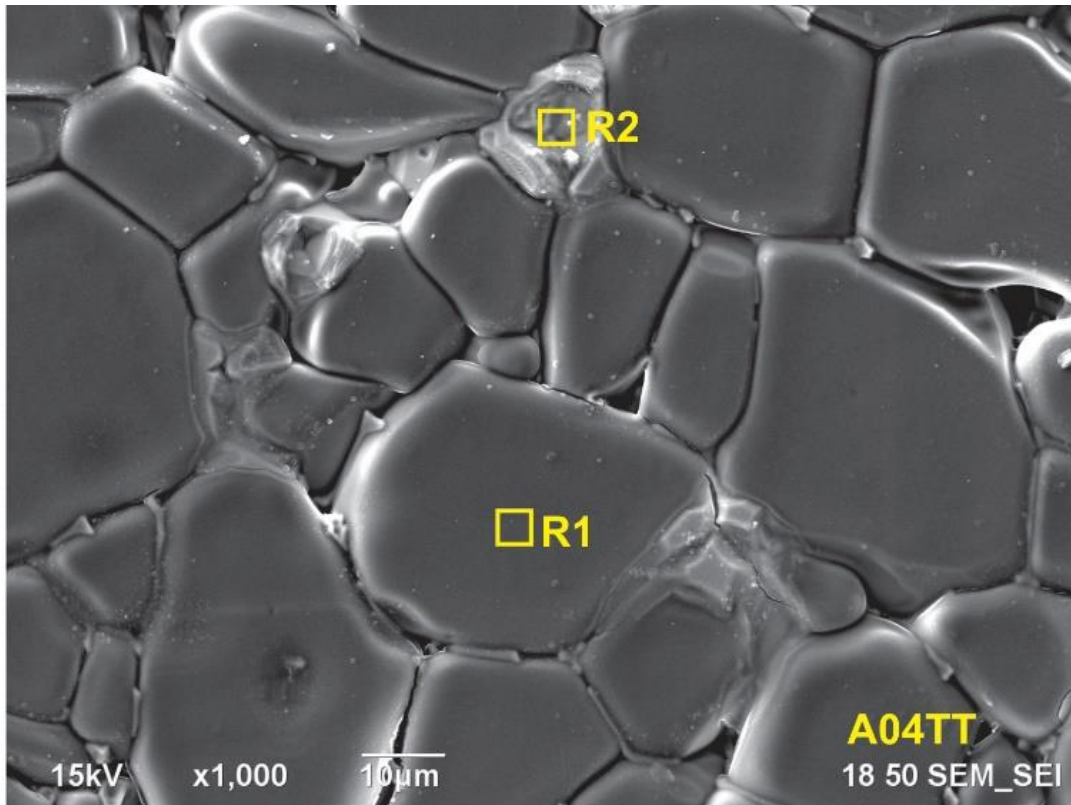


Figura 5.2.3.10 – Imagem e EDS da amostra A04TT.

As amostras apresentaram um pico de energia de aproximadamente 3,69 keV, inicialmente foi associada a uma possível impureza do SrO. No entanto, após uma verificação mais detalhada foi observado o mesmo pico em todas as amostras, com variações de intensidade. As amostras A01 e A03, sem adição de óxido de estrôncio, apresentaram esse pico, como mostra a figura 5.2.3.11. Esse valor de energia é coincidente com a linha alfa ( $\alpha$ ) da série K do Cálcio (Ca-K $\alpha$ ). Durante sua pesquisa QIU et al (2006) também relatou a presença de Ca no Titânio comercial, como também identificado nas análises de FRX, nesse caso foi atribuído a uma impureza do material

base. Nos ensaios de espectroscopia de espalhamento de íons de baixa energia de hélio (LEIS), realizado nos monocristais da pesquisa de LI et al. (2000), todas as amostras de TiO<sub>2</sub> apresentaram segregação de Ca na superfície.

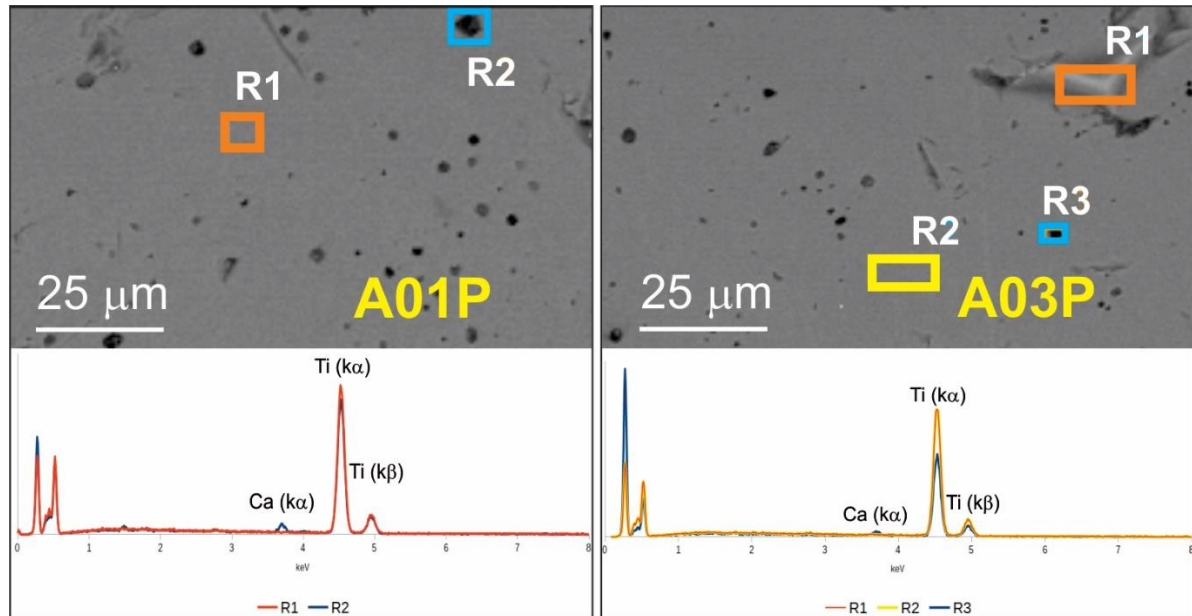


Figura 5.2.3.11 – Imagem e EDS das amostras A01 e A03 polidas, sem tratamento térmico.

Na amostra A04 foi realizada uma *line scan*, para detalhar bem a variação da intensidade dos picos característicos dos elementos no grão e contorno de grão. A figura 5.2.3.12, apresenta o resultado dessa análise. A aquisição do mapeamento dos elementos foi executada nas amostras A03 e A04, como mostra a figura 5.2.3.13. O mapa corrobora bastante com ideia que o Sr concentra praticamente todo nos contornos de grão, envolvendo aos grãos. Nos mapas do Sr, quando o estrôncio apresenta uma área grande de cobertura é evidente, como mostra a imagem de elétrons secundários, que se trata de região de contorno de grão exposto.

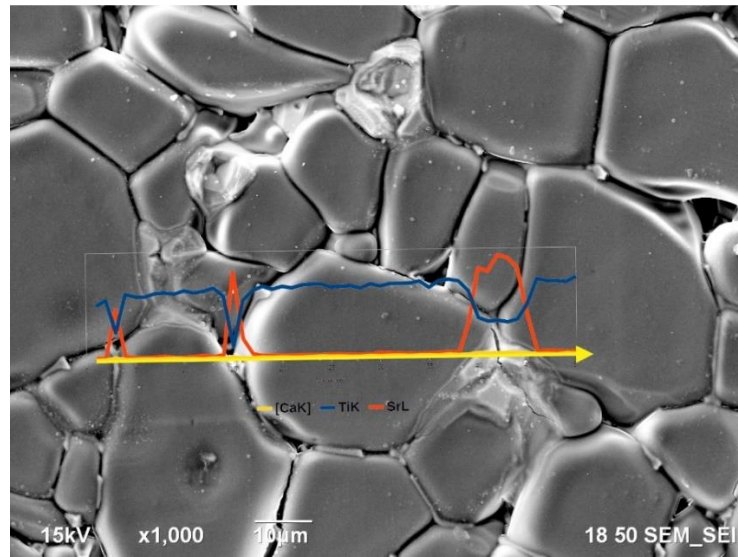


Figura 5.2.3.12 – Imagem e *Line Scan* do EDS da amostra A04TT. A linha azul corresponde ao Ti e a laranja ao Sr.

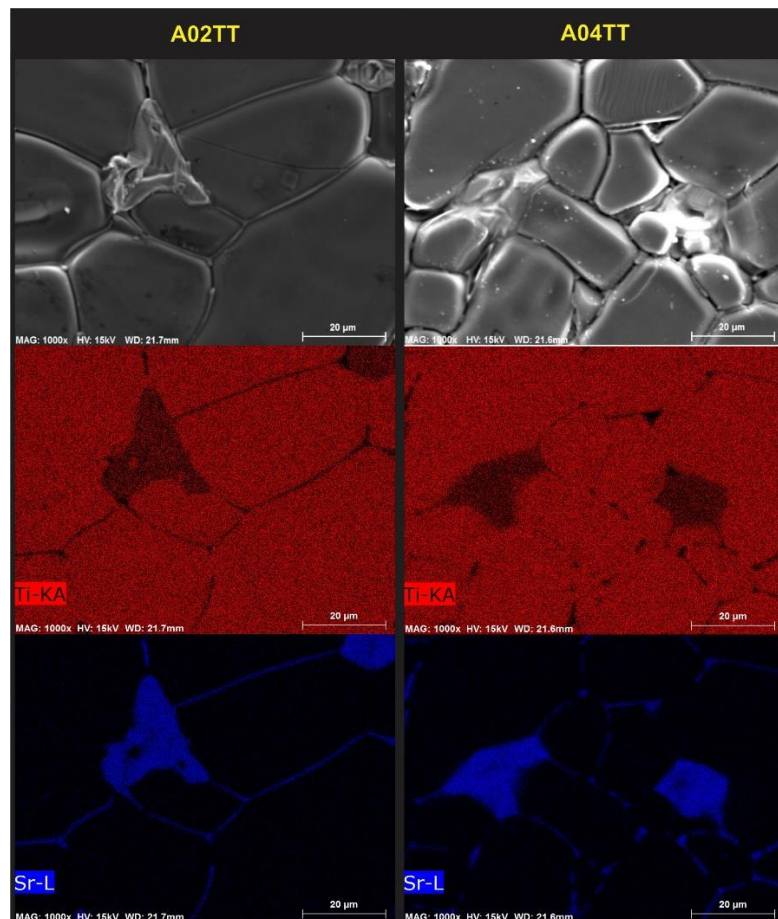


Figura 5.2.3.12 – Mapas dos elementos Ti e Sr nas amostras A03TT e A04TT, obtidos através da sonda de EDS.

## 5.2.4 Composição De Fases: DRX

Os padrões de difração de raios x mostram que nas amostras A01 e A03 é detectável somente a fase  $\text{TiO}_2$  (Rutilo), como mostram as figuras 5.2.4.1 e 5.2.4.3. Já o difratograma das amostras A02 e A04, apresentam picos de baixa intensidade que podem ser relacionados com a formação do  $\text{SrTiO}_3$ , como mostra as figuras 5.2.4.2 e 5.2.4.4.

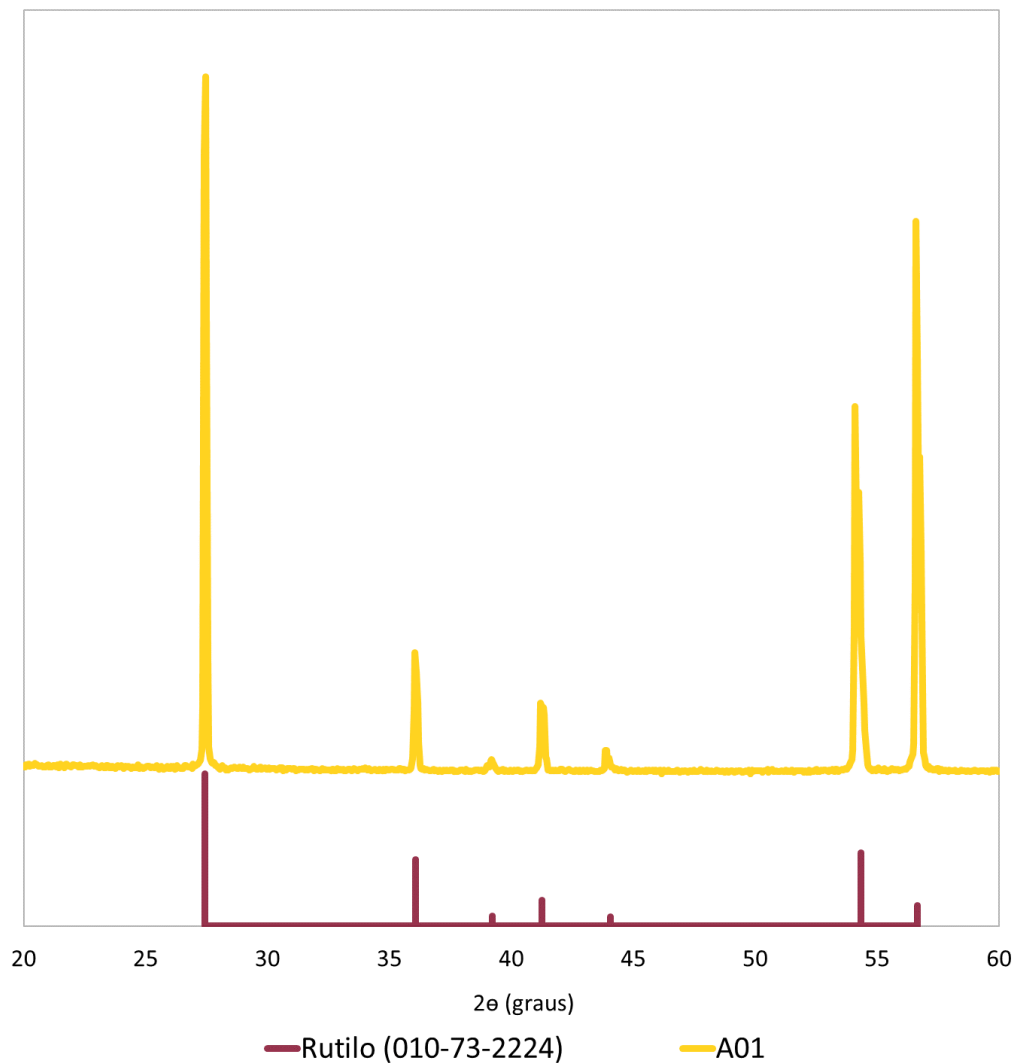


Figura 5.2.4.1 – Difratograma da amostra A01.



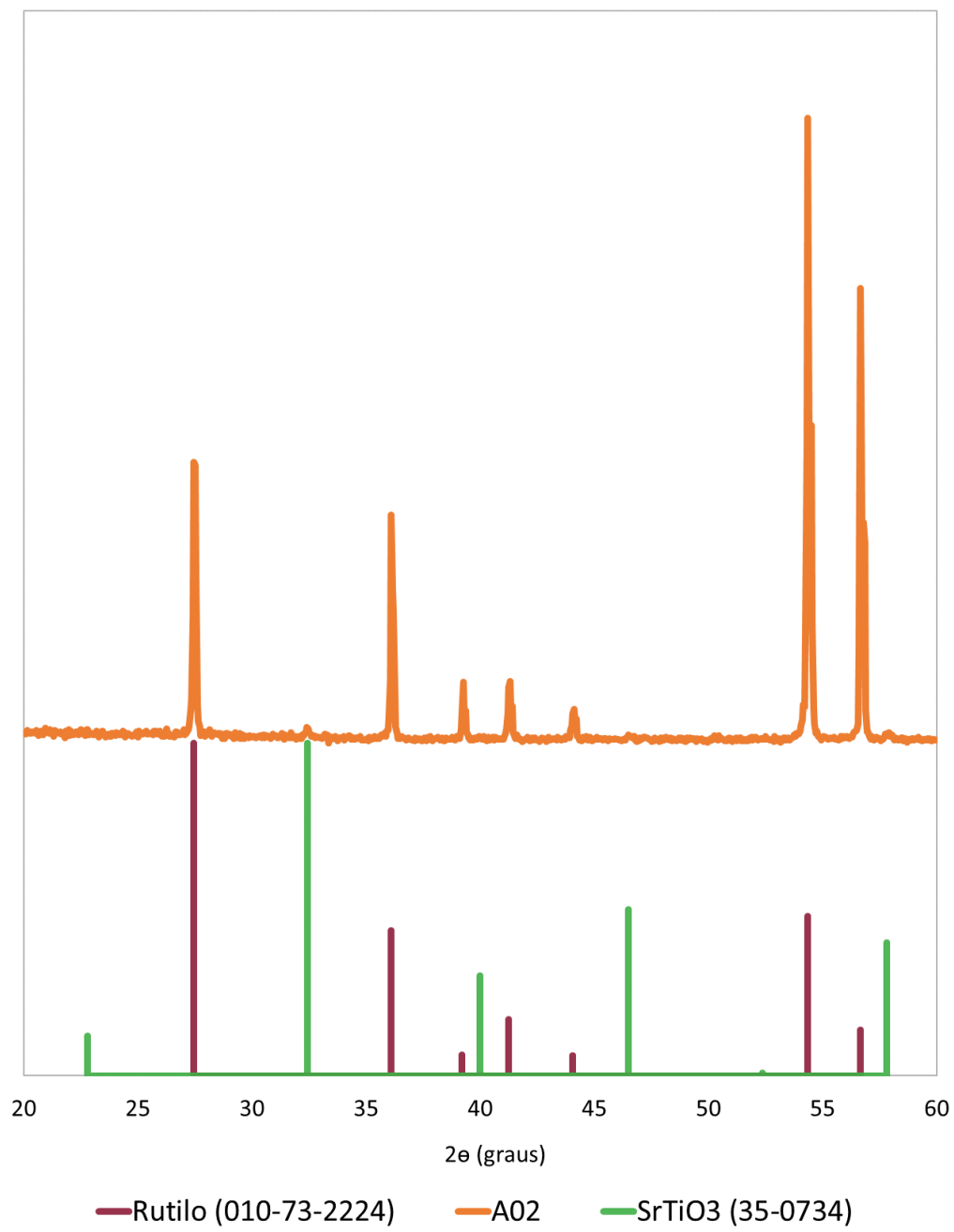


Figura 5.2.4.2 – Difratoograma da amostra A02.

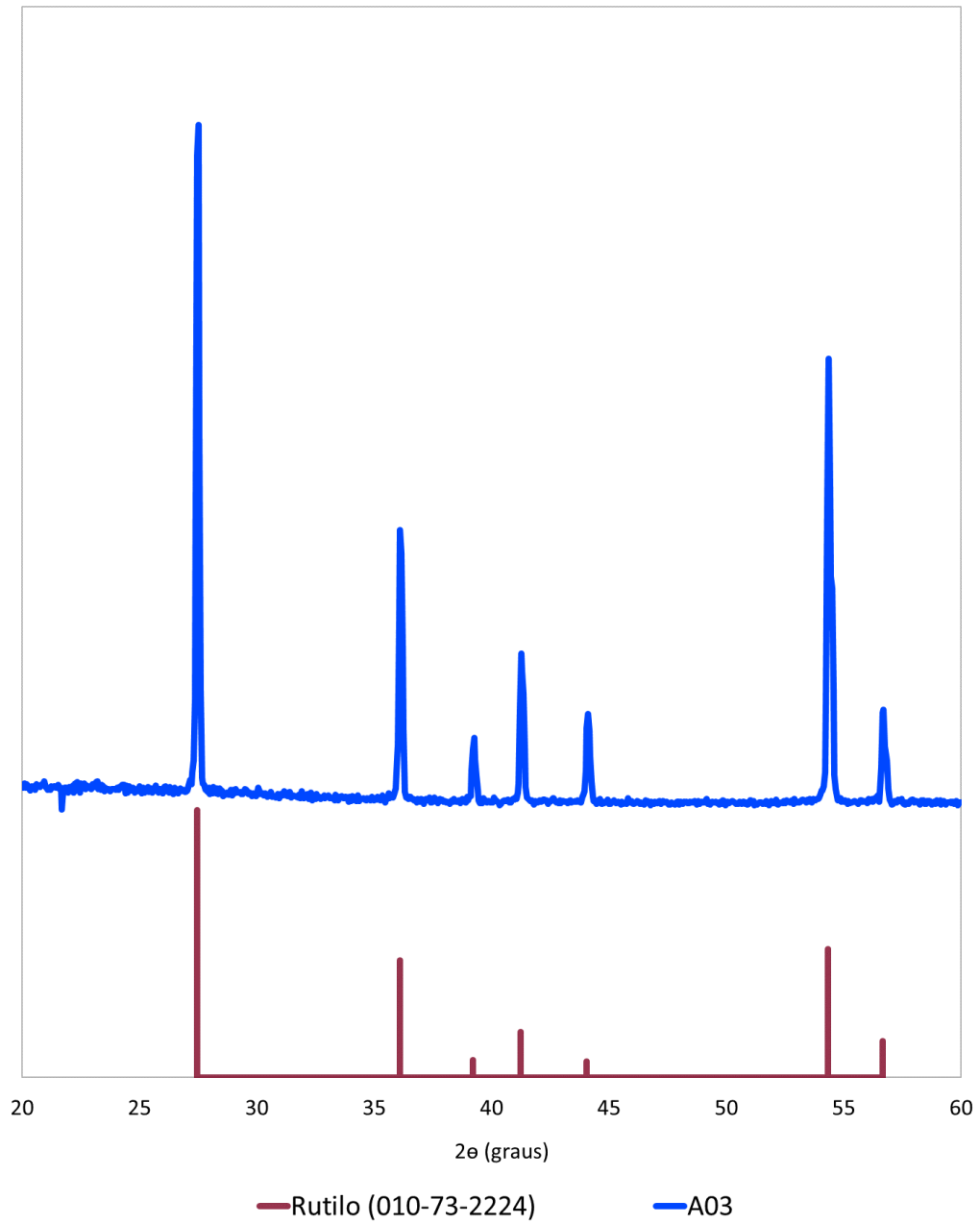


Figura 5.2.4.3 – Difratoograma da amostra A03.

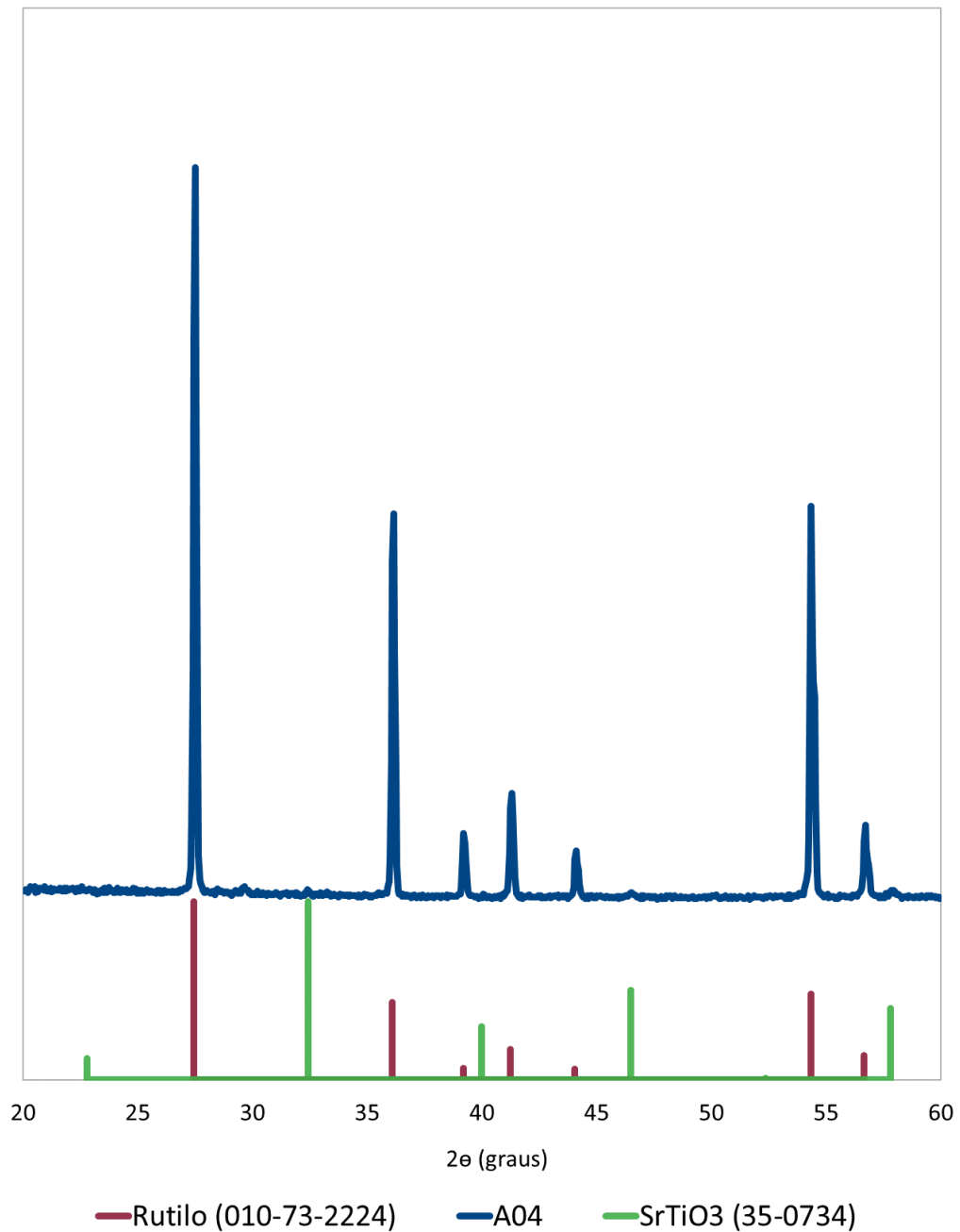


Figura 5.2.4.4 – Difratoograma da amostra A04.

Os difratogramas mostram que houve a mudança de fase do TiO<sub>2</sub>, da estrutura anatásio do material base para rutilo. O SrTiO<sub>3</sub> é o candidato mais provável para a segunda fase identificada nas amostras A02 e A04, como mostra o diagrama de fase da figura 3.4.1.

### 5.2.5 Medidas Eléctricas

O comportamento eléctrico das amostras A01 e A02 foi considerado resistivo para o *range* de tensão de 0 até 1000 V, visto que a corrente não ultrapassou a faixa de dezenas de  $\mu\text{A}$ , como mostra a tabela 5.2.5.1.

Tabela 5.2.5.1 - Valores de corrente eléctrica para tensão máxima da fonte.

<b>Valores de Corrente (<math>\mu\text{A}</math>) para tensão máxima da fonte (1000V)</b>	
<b>A01</b>	<b>A02</b>
17,16	2,45
7,02	2,84
49,47	2,44
21,09	3,02
48,30	4,00
47,41	13,32
26,39	19,08
48,54	19,10
18,82	7,02
66,71	22,25

As amostras A03, conforme mostra a figura 5.2.5.1, apresentam uma resposta não linear para relação entre campo eléctrico e densidade de corrente. Sendo que essas amostras atingem uma corrente eléctrica de 10 mA, valor limite do equipamento, para um campo eléctrico inferior 200 V/cm. Este comportamento não linear de amostras sem adição de SrO, não foi observado por DELBRÜCKE et al. (2016), quando caracterizou o mesmo material obtido com a mesma impureza, porém sinterizado a 1400°C.

A tabela 5.2.5.2, mostra os valores  $E_r$  e  $\alpha$ , obtidos através da regressão linear no gráfico logarítmico dos dados. Já a  $I_F$  foi obtida diretamente no gráfico anterior, considerando o valor correspondente de corrente para o  $E = 0,8 E_r$ .

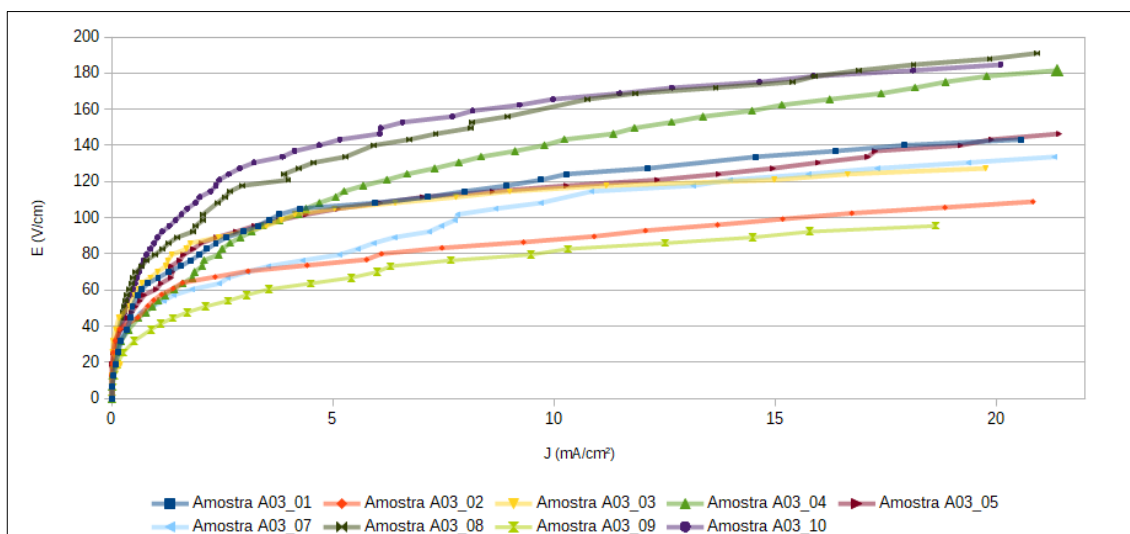


Figura 5.2.5.1 – Gráfico ExJ da amostra A03.

Tabela 5.2.5.2 – Dados das amostras A03.

<b>Amostras A03</b>	<b>E<sub>r</sub> (V/cm)</b>	<b>α</b>	<b>I<sub>F</sub> (mA)</b>
<b>A03_01</b>	67,61	3,81	0,25
<b>A03_02</b>	54,95	4,84	0,2
<b>A03_03</b>	72,44	5,08	0,24
<b>A03_04</b>	56,10	2,51	0,27
<b>A03_05</b>	67,61	4,03	0,29
<b>A03_07</b>	48,87	2,98	0,15
<b>A03_08</b>	81,28	3,52	0,21
<b>A03_09</b>	40,83	3,36	0,24
<b>A03_10</b>	90,99	3,59	0,29
<b>Média</b>	<b>67,61</b>	<b>3,59</b>	<b>0,24</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>15,94</b>	<b>0,82</b>	<b>0,05</b>

A Figura 5.2.5.2 mostra as curvas de campo elétrico em função da densidade de corrente referente a composição A04. Dentre as 10 amostras A04 ensaiadas, 06 apresentam uma resposta não linear para relação entre campo elétrico e densidade de corrente. Sendo que essas amostras, em sua maioria, atingem uma corrente elétrica de 10 mA, valor limite do equipamento, para um campo elétrico inferior 600 V/cm. Para as demais 04 amostras, a corrente não ultrapassou a faixa de algumas dezenas de  $\mu$ A, quando submetidas a diferença de potencial limite do equipamento (1000V).

A tabela 5.2.5.3, mostra os valores  $E_r$  e  $\alpha$ , obtidos através da regressão linear do logaritmo dos dados. Já a  $I_F$  foi obtida diretamente no gráfico anterior, considerando o valor correspondente de corrente para  $E = 0,8 E_r$ . Os valores de coeficiente não linear obtidos para as amostras contendo 1 mol % de SrO, estão na ordem de grandeza dos obtidos por DELBRÜCKE (2016), mas são valores inferiores. As amostras são de óxido de titânio com 98 % de pureza com adição de 1 % em massa molar de SrO, mas sinterização a 1400°C.

Pelo que foi apresentado, as impurezas presentes no  $TiO_2$  (A03) tendem a alterar a microestrutura e o comportamento elétrico das amostras. Amostras de  $TiO_2$  com menor pureza (A03) apresentam menor tamanho de grão do que as mais puras (A01).

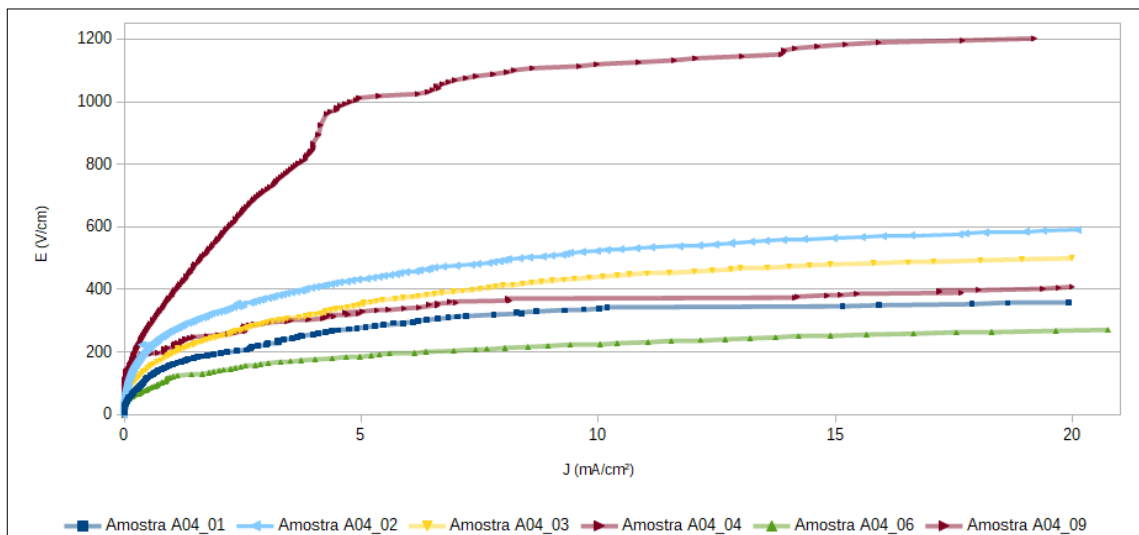


Figura 5.2.5.2 – Gráfico ExJ da amostra A04.

Tabela 5.2.5.3 – Dados das amostras A04.

<b>Amostras A04</b>	<b><math>E_r</math> (V/cm)</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>I_F</math>(mA)</b>
<b>A04_01</b>	156,68	2,88	0,26
<b>A04_02</b>	269,15	3,39	0,25
<b>A04_03</b>	202,30	3,02	0,27
<b>A04_04</b>	219,79	4,06	0,12
<b>A04_06</b>	118,03	3,56	0,33
<b>A04_09</b>	377,57	1,71	0,3
<b>Média</b>	<b>211,04</b>	<b>3,20</b>	<b>0,26</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>91,51</b>	<b>0,79</b>	<b>0,072</b>

## 5.2.6 Espectroscopia De Reflectância Difusa

Numa investigação preliminar das pastilhas, fazendo uso do ensaio espectrometria de reflectância difusa no UV/VIS, foi possível ressaltar a diferença das pastilhas com TiO<sub>2</sub> de maior pureza (A01 e A02) para as confeccionadas com o TiO<sub>2</sub> de menor pureza (A03 e A04). A diferença na cor das amostras é visível, mas o ensaio permitiu verificar diferenças mais sutis da interação da luz com a matéria. A figura 5.2.6.1 mostra o espectro da reflectância difusa das amostras.

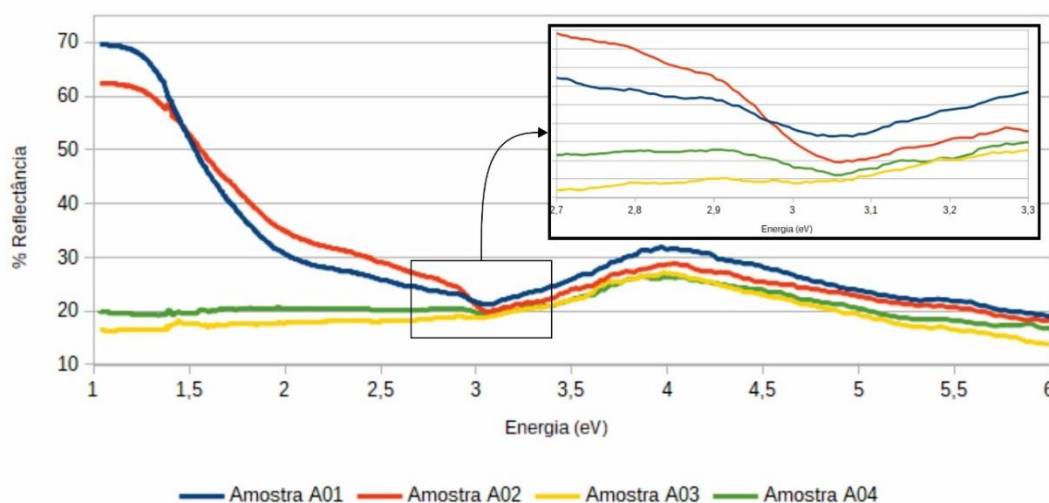


Figura 5.2.6.1 – Espectro de reflectância difusa das amostras.

As amostras A01 e A02 refletem mais a luz incidente, para todas as energias, mas é muito evidente para a faixa de energia de 1 eV até 1,5 eV. Sendo que nas proximidades da energia de 3 eV, em companhia da amostra A04, apresentam uma redução na luz refletida. Esse fato está associado ao gap de aproximadamente 3 eV do TiO<sub>2</sub> (rutilo).

O espectro das amostras também evidencia a introdução de níveis de energia no *gap* do material, associados aos defeitos do material. As amostras A03 e A04, com o TiO<sub>2</sub> de menor pureza, são visivelmente mais escuras, demonstrando bastante interação com a luz. A espectroscopia de reflectância difusa reforça essa ideia, visto que boa parte da luz incidente nas amostras não é refletida para o sensor. A amostra A03, em particular, não apresenta nenhuma mudança de comportamento na região do *gap* do TiO<sub>2</sub>.

## 6 CONCLUSÕES

A conclusão mais relevante desse trabalho está em atribuir as diferenças observadas nas amostras sinterizadas aos pós de partida de  $\text{TiO}_2$ . As amostras apresentaram, entre outras diferenças, uma visível diferença de cor. Esse fato pode estar relacionado com a diferença na composição dos pós, um de elevada pureza e outro onde o grau de pureza é menor. Nos estudos realizados em monocristais, a alteração de cor está diretamente relacionada com a resistividade elétrica e concentração de defeitos do material. As amostras com maior escurecimento (para o azul escuro) apresentam menor resistividade e maior concentração de defeitos. No caso das amostras desse trabalho, somente as amostras de  $\text{TiO}_2$  de menor pureza apresentaram uma coloração acinzentada, menor resistividade elétrica e um comportamento não linear da densidade de corrente em função do campo elétrico (comportamento varistor).

O acréscimo de SrO nas amostras A04, modificou visivelmente a cor das amostras de maneira não uniforme, bem como o comportamento elétrico das amostras, sendo que algumas apresentaram comportamento varistor e outras comportamento resistivo para uma tensão elétrica de 1000 V, correspondentes à campos elétricos de aproximadamente 6000 V/cm. A adição de SrO aumentou o campo elétrico de ruptura ( $E_r$ ), mas resultou numa maior dispersão desse valor. Já os valores para o coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ) e corrente de fuga ( $I_F$ ), praticamente não foram alterados.

O SrO auxilia no processo de conformação, densificação e sinterização das amostras. Esse efeito é esperado, visto que o Sr atenua as tensões elásticas que surgem durante o resfriamento no processo de sinterização. Para as amostras de maior pureza (A01 e A02), a adição do SrO tem pouca influência no crescimento do grão, havendo uma leve redução. Já para amostras A03 e A04, produzidas com o pó de  $\text{TiO}_2$  de menor pureza, a adição de SrO provocou um aumento do tamanho de grão.

As análises de DRX e o diagrama de fase da figura 3.4.1, permitem inferir uma formação de  $\text{SrTiO}_3$  nas amostras A02 e A04. O mapeamento dos elementos, realizado no EDS, mostra que basicamente o Sr está localizado nos contornos de



grãos. Esses dados, aliados ao aumento do campo elétrico de ruptura, permitem supor que o contorno de grão se tornou mais resistivo nas amostras A04. Esse fato pode estar associado ao fato do titanato de estrôncio apresentar um *gap* indireto de aproximadamente 3,2 eV, maior que o *gap* do TiO<sub>2</sub> na fase rutilo.

A presença de antimônio Sb, presente de maneira detectável na FRX somente no pó de menor pureza, pode influenciar no tamanho dos grãos, de maneira semelhante ao relatado nas cerâmicas de ZnO. Além de aumentar a área de interface entre os grãos de TiO<sub>2</sub>, o Sb pode introduzir defeitos que modificam o transporte de carga eletrônica, o que pode promover um aumento nas barreiras de potencial, modificando as propriedades varistoras do material. Em altas temperaturas, pode ocorrer a incorporação de Sb<sup>5+</sup> na rede cristalina em substituição ao Ti<sup>4+</sup>, fornecendo elétrons livres para material e aumentando sua condutividade elétrica.

A detecção do cálcio (Ca) pelo EDS em todas as amostras pode estar relacionada com impurezas do dióxido de titânio, como mostra a análise de fluorescência de raios X dos pós de partida. A alta temperatura de sinterização pode ter contribuído para segregação do Ca nos contornos dos grãos, em quantidades detectáveis pelo EDS, contribuindo para geração de defeitos na estrutura do TiO<sub>2</sub>.

## **7 SUGESTÃO PARA INVESTIGAÇÕES FUTURAS**

- Confeccionar pastilhas de  $\text{TiO}_2$  com pó de 99,8% de pureza controlando a granulometria do pó e acrescentando diferentes dopantes.
- Aprofundar a investigação dos defeitos produzidos nas amostras de  $\text{TiO}_2$  de 98% de pureza.
- Trabalhar na reprodutibilidade das amostras varistoras de  $\text{TiO}_2$ .
- Verificar os efeitos dos elementos: antimônio, zircônio, nióbio, enxofre, cálcio, silício, potássio e fósforo.

## 8 REFERÊNCIAS

- [1] Rosenthal, S. B.; **Changing the Wetting Properties of Titanium Dioxide Surfaces with Visible and Near Infrared Light**. Johns Hopkins University. **2016. (TESE DE DOUTORADO)**
- [2] Carter, C. Barry, and M. Grant Norton.; **Ceramic materials: science and engineering**. Vol. 716. New York: springer, **2007. (LIVRO)**
- [3] Burdett, Jeremy K. et al.; **Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K**. Journal of the American Chemical Society, v. 109, n. 12, p. 3639-3646, **1987. (ARTIGO)**
- [4] Diebold, U.; **The surface science of titanium dioxide**. Surface science reports, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, **2003. (LIVRO)**
- [5] GRANT, F. A.; **Properties of rutile (titanium dioxide)**. Reviews of Modern Physics, v. 31, n. 3, p. 646, **1959. (ARTIGO)**
- [6] ZHANG, L. P.; LI, M.; DIEBOLD, U. **Characterization of Ca impurity segregation on the TiO<sub>2</sub> (110) surface**. Surface science, v. 412, p. 242-251, **1998. (ARTIGO)**
- [7] SCHMIDT, Igor. **Caracterização elétrica e microestrutural do TiO<sub>2</sub> dopado com Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para aplicação como varistor de baixa tensão**; UFRGS - Porto Alegre, **2017. (DISSERTAÇÃO DE MESTRADO)**
- [8] WALDNER, Peter; ERIKSSON, Gunnar. **Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen**. Calphad, v. 23, n. 2, p. 189-218, **1999. (ARTIGO)**
- [9] HANAOR, D. A.; SORRELL, C. C. **Review of the anatase to rutile phase transformation**. Journal of Materials science, v. 46, n. 4, p. 855-874, **2011. (ARTIGO)**

- [10] LI, M.; HEBENSTREIT W.; DIEBOL, U.; TYRYSHKIN A. M.; BOWMAN M. K.; DUNHAM G. G.; HENDERSON M. A., **The Influence of the *Bulk Reduction State* on the Surface Structure and Morphology of Rutile TiO<sub>2</sub>(110) Single Crystals.** - *J. Phys. Chem. B*, Abril, 2000. (ARTIGO)
- [11] SHI, Hui et al. **Reactivity of the defective rutile TiO<sub>2</sub> (110) surfaces with two bridging-oxygen vacancies: water molecule as a probe.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 35, p. 20257-20263, 2014. (ARTIGO)
- [12] VARGAS, M. R.; DE CASTRO, E. A. S.; Politi, J. R. S.; MARTINS, J. B. L., **Otimização de Parâmetros de Corte em Cálculos Periódicos DFT de Ondas Planas para Superfícies (110) Rutilo e (101) anatásio do TiO<sub>2</sub>** - *Revista Virtual Química*, Abril 2016. (ARTIGO)
- [13] KAVAN, L. et al. **Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 28, p. 6716-6723, 1996. (ARTIGO)
- [14] KIM, Dai-Hong et al. **Brookite TiO<sub>2</sub> thin film epitaxially grown on (110) YSZ substrate by atomic layer deposition.** *ACS applied materials & interfaces*, v. 6, n. 15, p. 11817-11822, 2014. (ARTIGO)
- [15] LANCE, Ryan A. **Optical Analysis of Titania: Band Gaps of Brookite, Rutile and Anatase.** Oregon State University, 2018. (Trabalho de conclusão de curso).
- [16] REYES-CORONADO, David et al. **Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile.** *Nanotechnology*, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008. (ARTIGO)
- [17] CHIMUPALA, Yothin et al. **Synthesis and characterization of mixed phase anatase TiO<sub>2</sub> and sodium-doped TiO<sub>2</sub> (B) thin films by low pressure chemical vapour deposition (LPCVD).** *RSC Advances*, v. 4, n. 89, p. 48507-48515, 2014. (ARTIGO)
- [18] LIN, Haifeng et al. **Synthesis of high-quality brookite TiO<sub>2</sub> single-crystalline nanosheets with specific facets exposed: tuning catalysts from inert to**

- highly reactive.** Journal of the American chemical society, v. 134, n. 20, p. 8328-8331, 2012. **(ARTIGO)**
- [19] SCANLON, David O. et al. **Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>.** Nature materials, v. 12, n. 9, p. 798, 2013. **(ARTIGO)**
- [20] HE, J. et al. **Prediction of high-temperature point defect formation in TiO<sub>2</sub> from combined ab initio and thermodynamic calculations.** Acta Materialia, v. 55, n. 13, p. 4325-4337, 2007. **(ARTIGO)**
- [21] MORGAN, Benjamin J.; WATSON, Graeme W. **Intrinsic n-type defect formation in TiO<sub>2</sub>: a comparison of rutile and anatase from GGA+ U calculations.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 114, n. 5, p. 2321-2328, 2010. **(ARTIGO)**
- [22] SAMSONOV, Grigoriï Valentinovich. **The oxide handbook.** Springer Science & Business Media, 2013. **(LIVRO)**
- [23] DIEBOLD, U., **Understanding metal oxide surfaces at the atomic scale: STM investigations of bulk-defect dependent surface processes.** MRS Online Proceedings Library Archive, v. 654, 2000. **(ARTIGO)**
- [24] MIKAMI, M.; OZAKI, K. **Thermoelectric properties of nitrogen-doped TiO<sub>2-x</sub> compounds.** In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2012. p. 012006. **(ARTIGO)**
- [25] DELBRÜCKE, T., **Caracterização microestrutural e elétrica do TiO<sub>2</sub> dopado com óxido de estrôncio visando sua aplicação como varistores –** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. <http://hdl.handle.net/10183/156498> **(TESE DE DOUTORADO)**
- [26] BURG, T., BAK, T., NOWOTNY, J., SHEPPARD, L., SORRELL, C. C., VANCE, E. R. **Effect of sintering on microstructure of TiO<sub>2</sub> ceramics.** Advances in Applied Ceramics, v. 106, n. 1-2, p. 57-62, 2007. **(ARTIGO)**

- [27] CLARKE, David R. **Varistor ceramics**. Journal of the American Ceramic Society, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999. **(ARTIGO)**
- [28] NOWOTNY, J. et al. **Effect of grain boundaries on semiconducting properties of TiO<sub>2</sub> at elevated temperatures**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 111, n. 27, p. 9769-9778, 2007. **(ARTIGO)**
- [29] QIU, S.; SAMAR J. K., **Synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide**. *Materials Science and Engineering: A* 435 (2006): 327-332. **(ARTIGO)**
- [30] RIEDEL, R.; CHEN, I.-Wei (Ed.). **Ceramics Science and Technology**, Volume 3: Synthesis and Processing. John Wiley & Sons, 2011. **(LIVRO)**
- [31] LI, Jiangong et al. **Densification and grain growth during pressureless sintering of TiO<sub>2</sub> nanoceramics**. *Materials Science and Engineering: A*, v. 390, n. 1-2, p. 265-270, 2005. **(ARTIGO)**
- [32] PIKE, G. E., **Semiconducting Polycrystalline Ceramics**; pp. 731–54 in *Materials Science and Technology*, Vol. 11. Edited by M. V. Swain. VCH, Weinheim, Germany, 1994. **(LIVRO)**
- [33] PIKE, G. E.; SEAGER, Ch H. The dc voltage dependence of semiconductor grain-boundary resistance. *Journal of Applied Physics*, v. 50, n. 5, p. 3414-3422, 1979. **(ARTIGO)**
- [34] ALVI, N, H. **Luminescence Properties of ZnO Nanostructures and Their Implementation as White Light Emitting Diodes ( LEDs )**. Department of Science and Technology (ITN) – Linköping University, Linköping, 2011 **(TESE)**
- [35] KAMARULZAMAN, Norlida; KASIM, Muhd Firdaus; RUSDI, Roshidah. **Band gap narrowing and widening of ZnO nanostructures and doped materials**. *Nanoscale research letters*, v. 10, n. 1, p. 346, 2015. **(ARTIGO)**

- [36] CAGLAR, Mujdat et al. **Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film**. Applied Surface Science, v. 255, n. 8, p. 4491-4496, **2009. (ARTIGO)**
- [37] LIU, Huilian et al. **The structure and magnetic properties of Cu-doped ZnO prepared by sol-gel method**. Applied surface science, v. 256, n. 13, p. 4162-4165, **2010. (ARTIGO)**
- [38] RUSDI, Roshidah et al. **Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures**. Powder Technology, v. 210, n. 1, p. 18-22, **2011. (ARTIGO)**
- [39] WILLANDER, Magnus et al. **Fundamentals and properties of zinc oxide nanostructures: optical and sensing applications. Superlattices and Microstructures**, v. 43, n. 4, p. 352-361, **2008. (ARTIGO)**
- [40] JANOTTI, A; et al. **Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor**. Reports on Progress in Physics, Santa Barbara – California, v. 72, n 12, p. 126501, **2009. (ARTIGO)**
- [41] OLIVEIRA, Rodrigo Cury de. **Caracterização de materiais luminescentes nanoestruturados de composição ZnO em função do método de síntese através da incorporação de Mg**. UNESP, **2017. (DISSERTAÇÃO)**
- [42] RODNYI, P.; KHODYUK, P. **Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide**. Optics and Spectroscopy. São Petersburgo, v.111, n 5, p. 776-785, **2011. (ARTIGO)**
- [43] DANEU, Nina; BERNIK, Slavko; REČNIK, Aleksander. **Inversion boundary induced grain growth in ZnO ceramics: from atomic-scale investigations to microstructural engineering**. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, **2011. p. 012003. (ARTIGO)**
- [44] LEVINSON, Lionel M.; PHILIPP, H. R. **The physics of metal oxide varistors**. Journal of Applied Physics, v. 46, n. 3, p. 1332-1341, **1975. (ARTIGO)**

- [45] HAN, Jiaping; SENOS, A. M. R.; MANTAS, P. Q. **Varistor behaviour of Mn-doped ZnO ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, n. 9-10, p. 1653-1660, 2002. **(ARTIGO)**
- [46] CHITHRA, M. Jay; SATHYA, M.; PUSHPANATHAN, K. **Effect of pH on crystal size and photoluminescence property of ZnO nanoparticles prepared by chemical precipitation method**. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), v. 28, n. 3, p. 394-404, 2015. **(ARTIGO)**
- [47] SCHLEIFE, André et al. **Enhanced optical absorption due to symmetry breaking in TiO<sub>2</sub> (1-x) Sn x alloys**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 8, p. 4189-4193, 2013. **(ARTIGO)**
- [48] LEVIN, E.; ROBBINS, C.; MCMURDIE, H., **Phase diagrams for ceramists**. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964. **(ARTIGO)**
- [49] MENG, F. **Influence of sintering temperature on semi-conductivity and nonlinear electrical properties of TiO<sub>2</sub>-based varistor ceramics**. Materials Science and Engineering: B, v. 117, n. 1, p. 77 - 80, 2005. **(ARTIGO)**
- [50] SOUSA, V. C. et al. **Microstructure and electrical properties of (Ta, Co, Pr) doped TiO<sub>2</sub> based electroceramics**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 21, n. 3, p. 246-251, 2010. **(ARTIGO)**
- [51] YANG, Shuaijun et al. **Effect of Doped Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> - Based Ceramics with the Dual Function of a Varistor-Capacitor**. Journal of Electronic Materials, v. 48, n. 2, p. 898-903, 2019. **(ARTIGO)**
- [52] SENDI, Rabab Khalid. **Electric and dielectric behaviors of (Ca, Ta)-doped TiO<sub>2</sub> thick film varistor obtained by screen printing**. Results in physics, v. 8, p. 758-763, 2018. **(ARTIGO)**
- [53] DELBRÜCKE, Tiago et al. **Effect of SrO on the electrical barrier formation and microstructure of TiO<sub>2</sub> varistors**. Materials Chemistry and Physics, v. 184, p. 91-100, 2016. **(ARTIGO)**