

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DO EFEITO DO ÓXIDO DE SILÍCIO
NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E NA
MICROESTRUTURA DE VARISTORES DE ZnO.

KALINA LIGIA ALMEIDA DE BRITO

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
MAIO/1994

KALINA LIGIA ALMEIDA DE BRITO

***ESTUDO DO EFEITO DO ÓXIDO DE SILÍCIO
NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E NA
MICROESTRUTURA DE VARISTORES DE ZnO.***

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de mestre.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MATERIAIS NÃO METÁLICOS

PROFESSORA ORIENTADORA: Dra. Ruth H. G. Aliaga Kiminami.

PROFESSOR CO-ORIENTADOR: MSc. Edson Guedes da Costa.

Campina Grande

1994



B862e Brito, Kalina Lígia Almeida de.
Estudo do efeito do óxido de silício nas propriedades elétricas e na microestrutura de varistores de ZnO / Kalina Lígia Almeida de Brito. - Campina Grande, 1994.
78 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1994.
Referências.
"Orientação : Profa. Dra. Ruth H. G. Aliaga Kiminami, Prof. M.Sc. Edson Guedes da Costa".

1. Materiais Não-Metálicos. 2. Óxido de Silício. 3. Varistores de ZnO. 4. Dissertação - Engenharia Química. I. Kiminami, Ruth H. G. Aliaga. II. Costa, Edson Guedes da. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

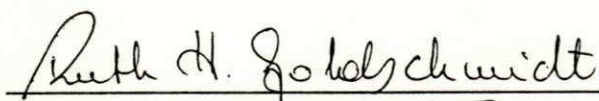
CDU 620.18(043)

**ESTUDO DO EFEITO DO ÓXIDO DE SILÍCIO
NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E NA
MICROESTRUTURA DE VARISTORES DE ZnO.**

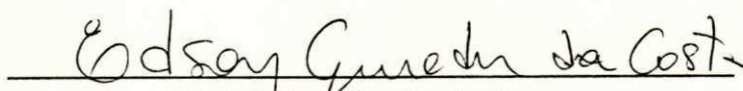
KALINA LIGIA ALMEIDA DE BRITO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 27, 05, 94

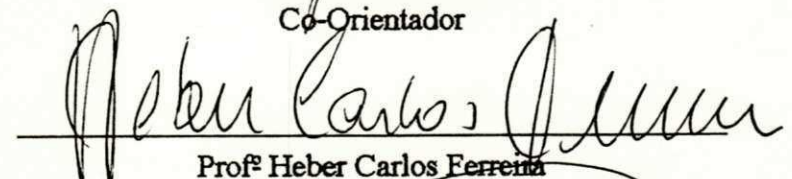
BANCA EXAMINADORA



Prof^º Ruth H. G. A. Kiminami
Orientadora



Prof^º Edson Guedes da Costa
Co-Orientador



Prof^º Heber Carlos Ferreira
Componente da Banca



Prof^º Luis Renato de Araújo Pontes
Componente da Banca

**Campina Grande
Maio/1994**

DEDICATÓRIA

A meus pais e irmãos

AGRADECIMENTOS

- À Professora Dra. Ruth H. G. A. Kiminami pela orientação e incentivos para que este trabalho tivesse início e fim.
- Ao Professor MSc. Edson Guedes da Costa pela assistência e co-orientação.
- À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do Prof. Dr. Kepler Borges França.
- Ao Departamento de Engenharia de Materiais - UFPb, pela colaboração colocando à disposição o seu laboratório.
- Ao Laboratório de Engenharia de Materiais - DEMa/UFSCar, pelos serviços de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.
- Ao Laboratório de Alta Tensão-UFPb pelo auxílio prestado nos testes elétricos realizados.
- Ao Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira que sempre soube nos incentivar com apenas algumas palavras.
- À Prof^a Lisiane Navarro de Lima Santana pela amizade, companheirismo e pelas valiosas discussões e sugestões trocadas.

- À Profª Suédina Maria L. S. Ramos pela experiência trocada no início deste trabalho.

- Aos órgãos financiadores RHAE/CNPq pelos recursos necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

- Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo convívio e amizades demonstrados.

- À Deus, meu sempre amigo nas horas exatas e duvidosas.

RESUMO

O presente trabalho estuda a influência da adição do óxido de silício (SiO_2) ao sistema varistor $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$. Desta maneira, verificou-se a ação isolada e combinada deste dopante sobre as propriedades elétricas e alterações microestruturais nas amostras cerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas. Para a caracterização elétrica foram realizadas medidas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado e para a caracterização microestrutural e de fases cerâmicas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX) foram utilizadas. Verificou-se que o SiO_2 quando adicionado em pequenas quantidades, atuou como inibidor de crescimento de grãos e favoreceu à formação de microestruturas mais homogêneas. No sistema quinário sem e com presença do dopante (SiO_2) foram caracterizadas as fases $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (espinélio) além da fase ZnO . Observou-se alteração destas fases com o efeito da temperatura de sinterização e do dopante utilizado, alterando a microestrutura e características elétricas do sistema.

ABSTRACT

The present work deals with the influence of silicon oxide (SiO_2) addition in the $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ varistor system. The isolated and combined action of this oxide upon the electrical properties and microstructure alteration in the ceramics samples sintered in different temperatures were investigated. Electrical characterization, was done by measures of current density versus the applied electric field and microstructural and ceramic phase characterization were conducted scanning electronic microscopy (MEV) and X-ray diffractometry (DRX). The quinary varistor system ($\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$) with and without addition of silicon oxide (SiO_2) were characterized by observing the $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (spinel) as well as ZnO phases. An alteration of these phases as a function of sintering temperatures and dopant (SiO_2) employed which in turn provoked changes in microstructure as well as the electrical characteristics of the system were observed. It was shown that addition of small quantities of silicon oxide inhibited grain growth, help the formation of a homogeneous microstructure.

LISTA DE SÍMBOLOS

Er	- Campo de ruptura.
α	- Coeficiente não-linear.
J	- Densidade de corrente.
E	- Campo elétrico.
V	- Tensão.
I	- Corrente.
Vb	- Tensão de ruptura por barreira.
\bar{n}	- Número de barreiras.
Zn _i	- Zinco intersticial monoionizado.
Zn _i ^x	- Zinco intersticial duplamente ionizado.
VZn _i	- Vacância de zinco monoionizada.
VZn _i ^x	- Vacância de zinco duplamente ionizada.
D	- Espaçamento entre os eletrodos.
d	- Tamanho de grão.
t	- Espessura da camada isolante.
L	- Fase líquida.
P.A	- Para análise.
mm	- Milímetros.
MPa	- Mega Pascal.
Hz	- Hertz.
Å	- Ângstrons.
x	- Porcentagem em mol de SiO ₂ .
μm	- Microns.
mA	- Miliampéres.
cm	- Centímetros.
V	- Volts.
h	- Hora.
ton	- Tonelada.
g	- Gramas.

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	-	Componentes de Cada Fase do Varistor de ZnO	15
TABELA II	-	Efeito da Composição Química sobre as Propriedades Não-Ôhmicas de Cerâmicas Sinterizadas a 1350°C no Sistema $(100-x) \text{ZnO} + x/6 (\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$	18
TABELA III	-	Efeito da Temperatura de Sinterização sobre as Propriedades Não-Ôhmicas de Cerâmicas no Sistema $(100-x)\text{ZnO} + x/6 (\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$, $x = 3$	19
TABELA IV	-	Progresso nas Pesquisas sobre o Mecanismo de Condução em Varistores de ZnO.....	22
TABELA V	-	Efeito dos Aditivos nas Propriedades dos Varistores de ZnO.....	28
TABELA VI	-	Sistemas Estudados e suas Composições	32
TABELA VII	-	Valores do Coeficiente Não-Linear (α), Campos de Ruptura (Er) e Tamanho Médio de Grãos (d) obtidos para os Sistemas 1 e 2 Sinterizados à diversas Temperaturas.....	40

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	- Curva Característica (I x V) para o Varistor de ZnO.....	6
FIGURA 2	- Descrição Esquemática da Microestrutura do Varistor de ZnO.....	10
FIGURA 3	- Localização da Fase Rica em Bismuto.....	12
FIGURA 4	- Componentes Microestruturais do Varistor de ZnO Compreendendo Várias Fases Cristalinas.....	13
FIGURA 5	- Arranjo Esquemático de Fases no Varistor de ZnO.....	14
FIGURA 6	- Relação entre Temperatura de Sinterização e as Fases Formadas nos Varistores de ZnO.....	14
FIGURA 7	- Microestrutura Esquemática do Varistor de ZnO.....	20
FIGURA 8	- Modelo de Defeito Atômico para a Barreira Schottky proposto por Gupta & Carlson.....	23
FIGURA 9	- Difusão de Defeito e Interação Química durante Energização.....	24
FIGURA 10	- Efeito da Temperatura de Sinterização sobre o Coeficiente Não-Linear (α).....	30
FIGURA 11	- Fluxograma do Processamento utilizado para os Sistemas Estudados.....	34
FIGURA 12	- Curva de Aquecimento.....	35
FIGURA 13	- Processos de Interação Possíveis durante a Incidência de um Feixe de Elétrons em uma Amostra Sólida.....	37
FIGURA 14	- Difração de Raios-X por um Material Cristalino.....	38
FIGURA 15	- Curvas Características Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1000°C.....	42
FIGURA 16	- Microestruturas do Sistema 1 Sinterizado a 1000°C.....	43
FIGURA 17	- Microestruturas do Sistema 2 Sinterizado a 1000°C.....	44

FIGURA 18	- Difratoogramas de Raios-X dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1000°C.....	45
FIGURA 19	- Curvas Características Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1150°C.....	48
FIGURA 20	- Microestruturas do Sistema 1 Sinterizado a 1150°C.....	49
FIGURA 21	- Microestrutura do Sistema 2 Sinterizado a 1150°C.....	50
FIGURA 22	- Difratoogramas de Raios-X dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1150°C.....	51
FIGURA 23	- Curvas Características Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1250°C.....	54
FIGURA 24	- Microestruturas do Sistema 1 Sinterizado a 1250°C.....	55
FIGURA 25	- Microestruturas do Sistema 2 Sinterizado a 1250°C.....	56
FIGURA 26	- Difratoogramas de Raios-X dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1250°C.....	57
FIGURA 27	- Curvas Características Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1350°C.....	60
FIGURA 28	- Microestruturas do Sistema 1 Sinterizado a 1350°C.....	61
FIGURA 29	- Microestruturas do Sistema 2 Sinterizado a 1350°C.....	62
FIGURA 30	- Difratoogramas de Raios-X dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1350°C.....	63
FIGURA 31	- Curvas Características Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) do Sistema 1 Sinterizado em diferentes Temperaturas.....	66
FIGURA 32	- Curvas Características Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) do Sistema 2 Sinterizado em diferentes Temperaturas.....	67
FIGURA 33	- Difratoogramas de Raios-X do Sistema 1 Sinterizado em diferentes Temperaturas.....	68
FIGURA 34	- Difratoogramas de Raios-X do Sistema 2 Sinterizado em diferentes Temperaturas.....	69

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - Considerações Gerais.....	3
2.2 - Propriedades Elétricas dos Varistores.....	5
2.2.1 - Curva Característica do Varistor de ZnO.....	6
2.2.2 - Coeficiente Não-Linear (α).....	8
2.2.3 - Campo de Ruptura (E_r).....	9
2.2.4 - Corrente de Fuga.....	9
2.3 - Microestrutura e Fases Cerâmicas do Varistor de ZnO.....	10
2.4 - Mecanismo de Condução Elétrica dos Varistores de ZnO.....	21
2.5 - Processo de Sinterização dos Varistores de ZnO.....	24
2.6 - Efeito dos Dopantes nas Propriedades dos Varistores de ZnO.....	26
2.7 - Efeito da Temperatura de Sinterização nas Propriedades dos Varistores de ZnO.....	29
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 - Materiais.....	31
3.2 - Métodos.....	31
3.3 - Técnicas Experimentais.....	35
3.3.1 - Caracterização Elétrica.....	35
- Curva Característica.....	35
3.3.2 - Caracterização Microestrutural.....	36
- Microscopia Eletrônica de Varreruda (MEV).....	36

- Difração de Raios-X.....	37
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1 - Sistemas (1 - x) ZnO. Bi ₂ O ₃ . Co ₃ O ₄ . MnO ₂ . Sb ₂ O ₃ . x SiO ₂ Sinterizados a 1000°C.....	39
4.2 - Sistemas (1 - x) ZnO. Bi ₂ O ₃ . Co ₃ O ₄ . MnO ₂ . Sb ₂ O ₃ . x SiO ₂ Sinterizados a 1150°C.....	46
4.3 - Sistemas (1 - x) ZnO. Bi ₂ O ₃ . Co ₃ O ₄ . MnO ₂ . Sb ₂ O ₃ . x SiO ₂ Sinterizados a 1250°C.....	52
4.4 - Sistemas (1 - x) ZnO. Bi ₂ O ₃ . Co ₃ O ₄ . MnO ₂ . Sb ₂ O ₃ . x SiO ₂ Sinterizados a 1350°C.....	58
4.5 - Discussão Geral.....	64
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	70
CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A utilização de materiais cerâmicos no setor eletro-eletrônico tem recebido atenções especiais em termos de pesquisa e desenvolvimento. Dentro deste contexto, tem se destacado os varistores a base de óxido de zinco (ZnO).

Os varistores são dispositivos eletro-cerâmicos a base de ZnO, cuja característica é perceber e limitar os surtos de tensão e agir repetidamente sem, no entanto, modificar as suas características. Apresentam composição química complexa e suas propriedades elétricas dependem da microestrutura final que, por sua vez, é controlada por parâmetros físico-químicos, tais como: processamento empregado, temperatura e tempo de sinterização, taxas de aquecimento e resfriamento e, natureza química dos dopantes. Os varistores apresentam alta não-linearidade na curva corrente-tensão ($I \times V$), baixa corrente de fuga e alta absorção de energia. A absorção de energia ocorre essencialmente nos contornos de grãos distribuídos pelo seu volume, conferindo-lhes excelentes características elétricas. Estas características estão diretamente relacionadas com a distribuição dos aditivos; tamanho, ligação e distribuição dos grãos de óxido de zinco.

Os varistores são materiais cerâmicos complexos formados de grãos de ZnO, semicondutor intrínseco do tipo n, sinterizado numa mistura de óxidos. Estes óxidos são semicondutores do tipo p, representados por Co_3O_4 , MnO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , entre outros. Cada óxido desempenha um papel específico nas propriedades elétricas que são profundamente dependentes da microestrutura. Porém, a função de cada óxido dopante

não está ainda totalmente esclarecida e o mecanismo de condução elétrica tem sido objetivo de vários estudos. Desta forma, pesquisas vem sendo desenvolvidas visando estudar a influência de cada óxido dopante em vários sistemas varistores, analisando-se conjuntamente, vários parâmetros de sinterização.

Diante disto, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do óxido de silício (SiO_2) e da temperatura de sinterização nas propriedades elétricas e microestruturais do sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$.

UF-CG

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Considerações Gerais

U

Os varistores são conhecidos por vários nomes, tais como resistores não-lineares, resistores variáveis, supressores de surtos, protetores de surtos e limitadores de tensão. Os varistores são dispositivos semicondutores eletro-cerâmicos com características corrente-tensão altamente não-linear, (MATSUOKA, 1971). Assim, o típico comportamento de um varistor é apresentar-se como isolante até uma determinada tensão, a partir da qual apresenta-se como condutor. Desta maneira são caracterizados por uma diminuição da resistência elétrica com o aumento da tensão aplicada. Sendo materiais policristalinos, a absorção de energia ocorre essencialmente nos contornos de grãos, (LEVINSON & PHILIPP, 1976 e MORRIS, 1976). Esta propriedade é de extrema importância em sistemas elétricos e circuitos eletrônicos, onde os varistores são utilizados como protetores contra sobretensões.

O varistor de óxido de zinco representa a evolução dos diodos Zener, ou melhor, a forma bem mais aperfeiçoada capaz de apresentar melhores características elétricas e térmicas. O varistor de ZnO foi desenvolvido no Japão por Matsuoka e seu grupo de pesquisa na Matsushita Electric em 1968, (EDA, 1989 e LEVINSON & PHILIPP, 1986). Os primeiros varistores à base de ZnO produzidos por processos de sinterização de cerâmicas eram limitados a sistemas binários envolvendo a matriz ZnO e algum outro dopante. Estes trabalhos tiveram prosseguimento com um vasto número de pesquisas que

envolviam os sistemas binários ZnO - Bi₂O₃ , ZnO - Al₂O₃ e ZnO - TiO₂ de onde concluiu-se que o sistema com Bi₂O₃ conferia à cerâmica propriedades não-ohmicas com coeficientes de não-linearidade entre 2 e 6. Este foi o primeiro passo em direção à corrida para obtenção dos mais elevados valores de coeficiente não-linear, fato este, que possibilitou um grande desenvolvimento de estudos, hipóteses, idéias e modelos que levariam à compreensão de certos mecanismos e formações (disposições microestruturais), hoje observados nos varistores. Também despertou o interesse para a descoberta de novas composições, muitas vezes de uma forma empírica, sempre visando uma melhoria nas características químicas, físicas, elétricas e térmicas. Logo após estas pesquisas, uma série de varistores à base de ZnO apresentou propriedades elétricas bem superiores às conferidas pelos sistemas binários. Esses varistores apresentaram valores de coeficiente de não-linearidade entre 30 e 50.

Os varistores de ZnO apresentam características importantes que os credenciam para serem usados como supressores de surtos, pois apresentam: elevada característica não-ohmica; rápida resposta frente a transientes de tensão (da ordem de nano-segundos); níveis de proteção próximo à tensão de operação; alta capacidade de absorção de energia; baixa corrente de fuga e baixa tensão residual. Sua aplicação na engenharia elétrica é muito vasta, sendo comumente utilizados para proteger equipamentos eletrônicos contra picos de tensão, como nos aparelhos de telecomunicações, de eletrônica de medições, de informática, de eletrônica de potência, de eletrônica de entretenimento, de eletrônica de consumo, de eletrônica automotiva, de sinalização, de estabilizador de tensão e de atuar como pára-raios em linhas de distribuição e de transmissão de energia elétrica, (EDA, 1983, LING et al, 1989, e WONG et al, 1975).

Os varistores de ZnO são preparados pela sinterização de grãos de ZnO, um semiconductor do tipo n, na presença de pequenas quantidades de óxidos metálicos como bismuto, cobalto, manganês, antimônio e outros. Dentre esses dopantes, constatou-se que o formador do varistor é o Bi₂O₃ (ou alternativamente o praseodímio, Pr₂O₃) que é o

principal responsável pela formação de vacâncias às quais são atribuídas o comportamento não-ohmico do dispositivo, (MUKAE, 1987, PRUDENZIATI, 1985 e SUZUOKI et al, 1987).

A origem do comportamento não-ohmico está relacionada com a microestrutura que por sua vez, depende do tipo de processamento empregado e da natureza dos óxidos dopantes, onde os grãos estão tridimensionalmente separados um dos outros por uma camada intergranular formada pelas reações dos aditivos uns com os outros e com o ZnO. Dessa forma, supõe-se que a dependência das propriedades não-ohmicas com a quantidade de aditivos e temperatura de sinterização é devido a variações nas fases cristalinas no que diz respeito a sua composição e distribuição nos corpos cerâmicos, (INADA, 1978 e WONG, 1975).

2.2 - Propriedades Elétricas dos Varistores

As propriedades elétricas dos varistores, como em muitos semicondutores policristalinos, são controladas pela microestrutura da cerâmica, isto é, dependem do tamanho do grão, do número de barreiras que circundam o grão, altura da barreira, tipos de dopantes, dentre outros.

A propriedade mais importante do varistor é a relação corrente-tensão ($I \times V$) não-linear. O varistor de ZnO é um resistor não-linear que de acordo com a variação de tensão sua resistência varia. Na tensão de operação, o varistor apresenta alta resistência permitindo fluir uma corrente baixa, mas no instante em que a tensão atinge o valor de corte, a intensidade de corrente do varistor aumenta bastante, sem no entanto ocorrer um aumento considerável na tensão. O excesso de energia elétrica proveniente da sobretensão (tensão \times corrente no tempo), transforma-se em energia térmica (calor), dissipada lentamente para o ambiente. Após a passagem da sobretensão, o varistor retorna a condição de alta resistência.

2.2.1 - Curva Característica do Varistor de ZnO

O fator elétrico determinante que faz com que os varistores de ZnO sejam muito usados como protetores de componentes e equipamentos contra surtos ou transientes de tensão, é a característica de não-linearidade, associado a capacidade de absorção de energia. Este importante fator é manifestado, como consequência das propriedades químicas e físicas através da microestrutura do varistor, e pode ser determinado utilizando-se a curva característica corrente x tensão. A Figura 1 representa esquematicamente a curva característica da densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) aplicado comumente empregada na caracterização de varistores, que também pode ser representada pela curva corrente (I) versus tensão (V). Esta curva pode ser dividida em três regiões:

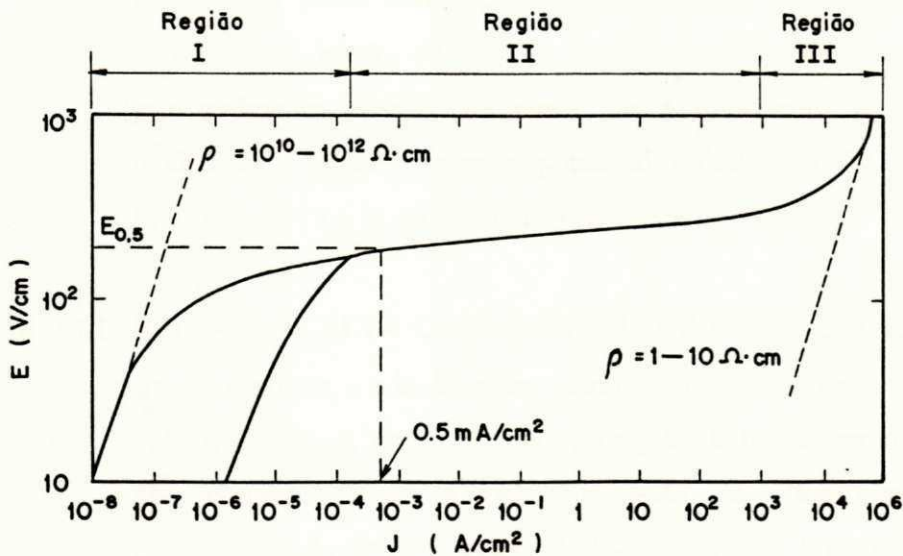


Figura 1 - Curva Característica ($I \times V$) para o Varistor de ZnO, (GUPTA, 1990).

9000
7,1
2,8
2,7

Resistência

REGIÃO DE BAIXA CORRENTE - Esta parte inicial da curva é caracterizada em baixas densidades de corrente e exibe comportamento linear entre a densidade de corrente (J) e o campo elétrico (E) aplicado, denominado de região linear ou ôhmica. É também definida como região de pré-ruptura ou "prebreakdown". Esta região linear é devido principalmente a contribuição de elétrons termicamente excitados que atravessam o contorno de grão, (GUPTA, 1990 e PHILIPP & LEVINSON, 1979).

REGIÃO II - REGIÃO NÃO-LINEAR OU REGIÃO DE RUPTURA - A região não-linear é conhecida como o coração do varistor a base de ZnO. Nesta região da curva, a densidade de corrente aumenta abruptamente com pequenas variações no campo elétrico aplicado. O grau de não-linearidade é determinado pelo "patamar" da região não-linear. É também denominada região de "breakdown". Inicia-se com o término da linearidade, ponto correspondente à tensão de "breakdown" (V_b), que caracteriza a tensão de ruptura do varistor. A corrente nesta região é principalmente devido ao efeito de afunilamento dos elétrons, na tendência de anular a barreira potencial, (GUPTA, 1990, LEVINSON & PHILIPP, 1975 e SUZUOKI, 1987).

REGIÃO III - REGIÃO DE ALTA CORRENTE OU DE PÓS-RUPTURA - Na região de alta corrente, a relação entre o campo elétrico e a densidade de corrente volta a ser linear, como acontece na região de baixa corrente. A região de alta corrente é obtida pela utilização de altos campos elétricos proporcionando altíssimas densidades de corrente. A resistividade é baixa e está associada com a resistência dos grãos de ZnO, devido a grande diminuição da resistência dos contornos de grãos, (SANTANA, 1993).

2.2.2 - Coeficiente Não-Linear (α)

Como dito anteriormente, o parâmetro mais importante do varistor é o coeficiente de não-linearidade (α), o qual corresponde a inclinação da curva $J \times E$ (Figura 1), na região não-ôhmica, e é definido como:

$$\alpha = \frac{d \ln J}{d \ln E} \quad (1)$$

em que J é a densidade de corrente e E é o campo elétrico aplicado.

Na prática, porém, o valor α é estimado entre dois pontos arbitrários de corrente e correspondentes tensões, calculado pela equação:

$$\alpha = \frac{\log (I_2 / I_1)}{\log (V_2 / V_1)} \quad (2)$$

ou ainda,

$$\alpha = \frac{\log (J_2 / J_1)}{\log (E_2 / E_1)} \quad (3)$$

sendo J_1 e J_2 as densidades de corrente nos campos elétricos E_1 e E_2 , respectivamente, (MATSUOKA, 1971).

Quando $\alpha = 1$, o varistor é um resistor considerado ôhmico, e quando $\alpha \rightarrow \infty$ é considerado ideal, daí quanto maior for o valor α , mais eficiente será o varistor.

2.2.2 - Coeficiente Não-Linear (α)

Como dito anteriormente, o parâmetro mais importante do varistor é o coeficiente de não-linearidade (α), o qual corresponde a inclinação da curva $J \times E$ (Figura 1), na região não-ôhmica, e é definido como:

$$\alpha = \frac{d \ln J}{d \ln E} \quad (1)$$

em que J é a densidade de corrente e E é o campo elétrico aplicado.

Na prática, porém, o valor α é estimado entre dois pontos arbitrários de corrente e correspondentes tensões, calculado pela equação:

$$\alpha = \frac{\log (I_2 / I_1)}{\log (V_2 / V_1)} \quad (2)$$

ou ainda,

$$\alpha = \frac{\log (J_2 / J_1)}{\log (E_2 / E_1)} \quad (3)$$

sendo J_1 e J_2 as densidades de corrente nos campos elétricos E_1 e E_2 , respectivamente, (MATSUOKA, 1971).

Quando $\alpha = 1$, o varistor é um resistor considerado ôhmico, e quando $\alpha \rightarrow \infty$ é considerado ideal, daí quanto maior for o valor α , mais eficiente será o varistor.

2.2.3 - Campo de Ruptura (E_r)

A determinação do campo de ruptura (E_r) é feita na região da curva $J \times E$, onde o varistor passa de isolante para condutor, ou seja, passa da região linear para a região não-linear. Segundo GUPTA (1990), esta propriedade é determinada numa densidade de corrente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$, enquanto que MATSOUKA (1971) considera 1 mA/cm^2 . O campo de ruptura é uma importante propriedade elétrica, o qual depende da tensão de barreira por contorno de grão, V_b , e do número médio dessas barreiras, \bar{n} , portanto:

$$E_r = \bar{n} \cdot V_b \quad (4)$$

Na equação acima, V_b varia de 2 a 4 volts/barreira, segundo resultados obtidos por diversos autores, (LEVINSON & PHILIPP, 1975, LOW, 1979 e MAHAN et al, 1978,). Conhecendo-se, portanto, o valor de V_b e os parâmetros físicos que controlam o tamanho de grão, tais como temperatura e tempo de sinterização, fabricar um dispositivo com um determinado campo de ruptura (E_r), consiste em se determinar um apropriado número de barreiras no material. Isto pode ser conseguido variando-se a espessura do varistor (fixando-se o tamanho de grão), ou então, variando-se o tamanho de grão para aumentar o número médio de barreiras n , mantendo-se a espessura do varistor constante.

2.2.4 - Corrente de Fuga

Quando um equipamento é submetido a uma tensão nominal de operação, haverá sempre uma componente ativa de corrente, fluindo através do varistor, a qual é chamada corrente de perdas, por originar aquecimento no varistor. A corrente de perdas é uma corrente indesejável, daí que quanto menor for esta corrente maior vida útil terá o varistor. As correntes de perdas superficial e volumétrica (intrínseca) são normalmente conhecidas como corrente de fuga, que segundo GUPTA (1990), determina a quantidade de perda de potência que o varistor pode gerar sob aplicação da tensão de operação, e é determinada através da região linear da curva corrente-tensão ($I \times V$).

2.3 - Microestrutura e Fases Cerâmicas do Varistor de ZnO

Os varistores de ZnO são cerâmicas produzidas a partir de óxidos multicomponentes, cujo comportamento elétrico depende da microestrutura e dos processos que ocorrem nos contornos de grão. O constituinte principal é o ZnO (> 90 mol %). Em adição ao ZnO, o varistor contém pequenas quantidades de outros óxidos metálicos constituintes, como o Bi_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , dentre outros.

A microestrutura pode ser considerada como um meio através do qual todas as propriedades dos varistores são demonstradas, (GUPTA, 1990). Daí, uma discussão da microestrutura não pode se distanciar muito da discussão das propriedades.

A microestrutura do varistor a base de ZnO consiste de grãos de óxidos de zinco do tipo-n altamente condutivos circundados por uma fina barreira, a qual isola eletricamente os grãos de ZnO, (CORDARO, 1987 e WONG, 1976). A microestrutura resultante está esquematizada na Figura 2.

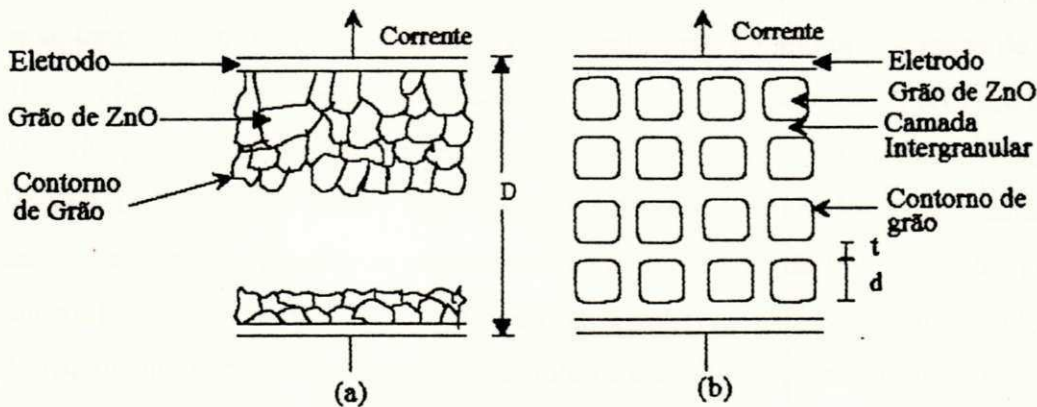


Figura 2 - Descrição Esquemática da Microestrutura do Varistor de ZnO, (LEVINSON, 1975).

(a) real e (b) estrutura idealizada.

EMTAGE (1977) e LEVINSON & PHILIPP (1975) sugerem que para analisar o comportamento varistor é comum representar a microestrutura varistora pelo modelo em bloco mostrado na Figura 2.b. Este modelo presume que o dispositivo seja formado de cubos condutores de ZnO de tamanho "d" circundados por uma barreira isolante de espessura "t".

MATSUOKA (1971) declara, e vários estudos subsequentes admitem, que as propriedades elétricas dos varistores à base ZnO, estão associadas a camada isolante entre os grãos.

INADA (1978) e WONG & MORRIS (1974) afirmam também que a origem do comportamento não ôhmico está relacionada com a microestrutura, porém os grãos de ZnO estão tridimensionalmente separados uns dos outros por uma camada intergranular formada pela reação dos aditivos uns com os outros e com o ZnO. Este modelo de microestrutura está apresentado na Figura 3.a.

Ao contrário da teoria de INADA (1978) e MATSUOKA (1971), CLARKE (1978) mostrou estatisticamente em seus trabalhos que, embora a fase rica em Bi_2O_3 possa se localizar em diferentes regiões da microestrutura, a maioria dos grãos de ZnO são destituídos de uma fase intergranular contínua rica em bismuto, prevalecendo o contato grão-grão, como ilustrado na Figura 3.b. KANAI et al (1985), SANTHANAM et al (1979) e TAKEMURA (1986) também confirmam estes resultados. Constatando-se, portanto, que esta fase localiza-se preferencialmente na junção de três ou quatro grãos, apresentando-se sob a forma de prismas triangulares, exibindo um ângulo de aproximadamente 60° ao se aproximar da interface ZnO-ZnO, evidenciando portanto, que ela não molha completamente os grãos de ZnO. E que estes poucos contornos de grãos que contém uma fase intergranular são contornos especiais. Eles são formados pelo plano basal de um dos grãos de ZnO adjacentes resultando em um contorno estreito e uma fase intergranular de largura constante, (CERVA & RUSSWURM, 1988, CLARKE, 1978, MORRIS, 1976).

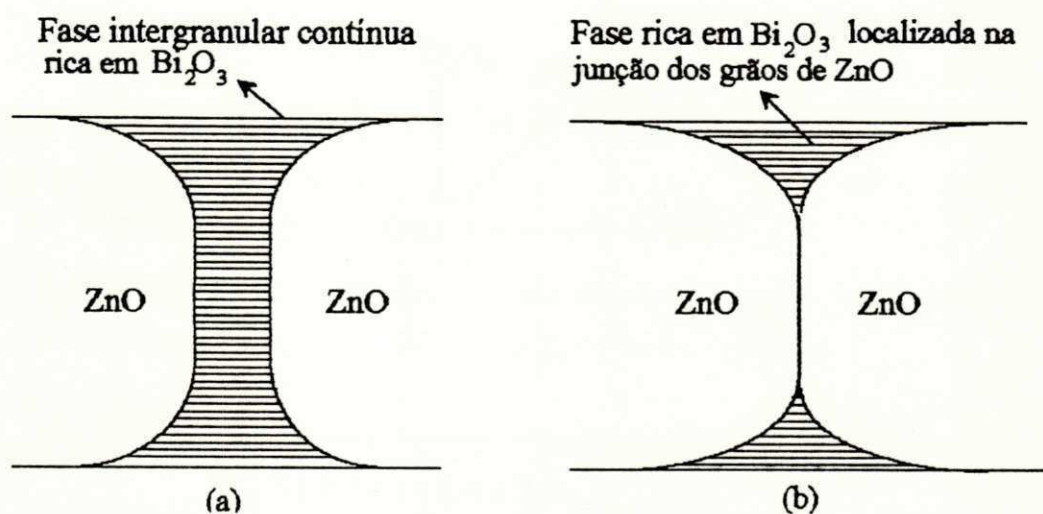
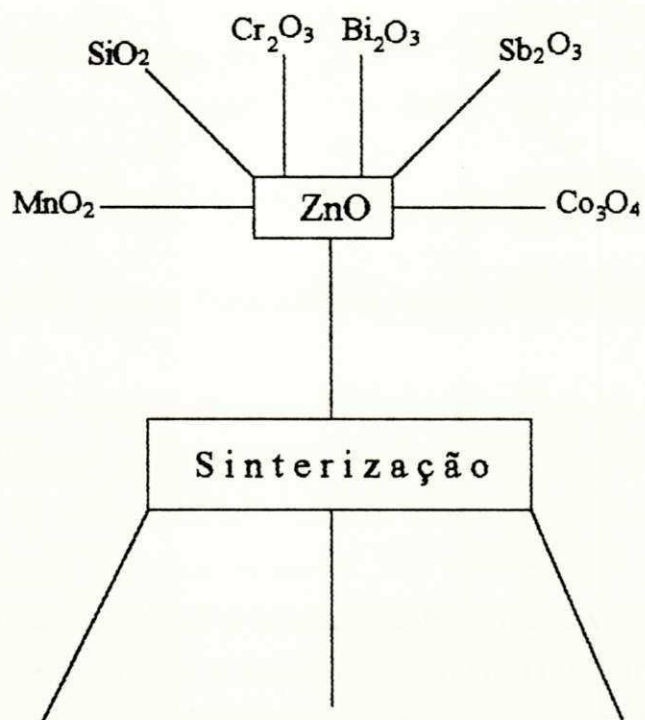


Figura 3 - Localização da Fase Rica em Bismuto, (CLARKE, 1978).

a) Formando uma camada intergranular contínua.

b) Formando um ângulo diedral com o ZnO na junção.

As principais descobertas das análises microestruturais são sumarizadas na Figura 4, (GUPTA, 1990). Destas análises verifica-se que os quatro componentes básicos formadores da microestrutura são ZnO, espinélio, pirocloro e fases ricas em bismuto. Existem outras fases menores as quais não são realmente detectáveis pelas técnicas convencionais como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e outras. Um simplificado esboço do arranjo destas fases no varistor é dado na Figura 5.



<u>Composto</u>	<u>Formulação Química</u>	<u>Elementos Dopantes</u>	<u>Localização Grão</u>
ZnO	ZnO	Co, Mn	Fase Integranular
Espinélio	Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂	Co, Mn, Cr	Fase Integranular
Pirocloro	Bi ₂ (Zn _{4/3} Sb _{2/3})O ₆	Co, Mn, Cr	Ponto Triplo
Fases ricas em Bi	12Bi ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ 14Bi ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ β-Bi ₂ O ₃	Zn, Sb	

Figura 4 - Componentes Microestruturais do Varistor de ZnO Compreendendo Várias Fases Cristalinas, (GUPTA, 1990).

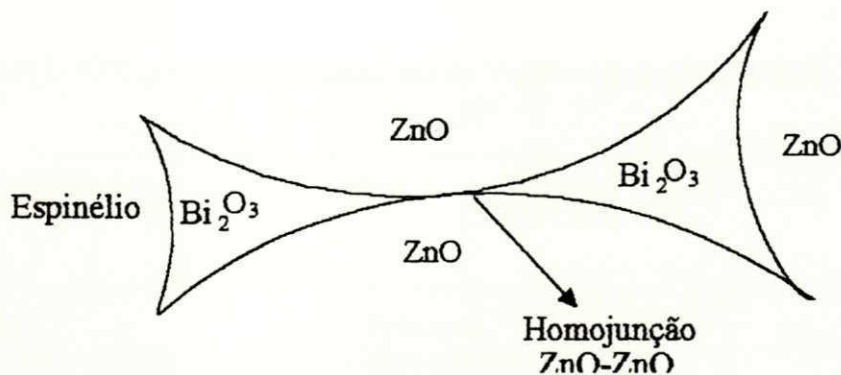


Figura 5 - Arranjo Esquemático de Fases no Varistor de ZnO, (CERVA, 1988)

Estudos da microestrutura dos varistores à base de ZnO realizados por INADA (1978) e OLSSON et al (1985), fazendo uso da difratometria de raios-X, microanálise de raios-X e de outras técnicas, mostram características de identificação, morfologia e composição das fases dos varistores. Um breve resumo das características das fases formadas é dado a seguir e a relação entre a temperatura de sinterização e as fases formadas nas cerâmicas é apresentada na Figura 6, (INADA, 1978). A Tabela I apresenta um resumo dos componentes presentes em cada fase no varistor à base de ZnO.

FASES	TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO (°C)							
	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
ZnO	[Hatched area]							
$Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$		[Hatched area]						
$Zn_7Sb_2O_{12}$		[Hatched area]						
$\rho - Bi_2O_3$	[Hatched area]							
$Bi_2O_3 (Cr, Zn)$	[Hatched area]	[Hatched area]						
$\beta - Bi_2O_3$				[Hatched area]				
$\delta - Bi_2O_3$						[Hatched area]		

Figura 6 - Relação entre Temperatura de Sinterização e as Fases Formadas nos Varistores de ZnO, (INADA, 1978).

TABELA I - Componentes de Cada Fase do Varistor de ZnO, (INADA, 1978).

FASE	COMPONENTE
Zno	Principal : Zn Secundário : Co, Mn
Espinélio	Principal : Zn, Sb Secundário : Co, Mn, Cr
Pirocloro	Principal : Bi, Sb, Zn Secundário : Co, Mn, Cr
α -Bi ₂ O ₃	Principal : Bi Secundário : Cr, Zn
β -Bi ₂ O ₃	Principal : Bi Secundário : Zn, Cr, Sb

Segundo INADA (1978), quando uma matriz de ZnO é dopada com diversos óxidos metálicos semelhantes; como MnO₂, SiO₂, Cr₂O₃, Bi₂O₃, Sb₂O₃ e Co₃O₄, após a sinterização quatro fases são observadas:

i) Fase ZnO

A composição química desta fase é predominantemente ZnO. Dissolvidos nesta fase estão o cobalto e o manganês em percentagem bem mínimas, e ocasionalmente partículas de uma segunda fase identificada como sendo fase espinélio (Zn₇Sb₂O₁₂). A fase ZnO é responsável pela formação dos grãos. Esta fase existe nas cerâmicas sinterizadas em todas as temperaturas, mas decresce à partir de 900°C, como mostra a Figura 6.

ii) Fase Espinélio - $Zn_7Sb_2O_{12}$

O espinélio, que é um composto da forma AB_2O_4 , nos quais A é bivalente e B é trivalente, constitui-se em forma de grãos de diâmetro bem reduzido. São geralmente encontrados em grupos e ocasionalmente entre grãos de ZnO, circundados por uma fase rica em Bi. Sua formulação química resume-se em $Zn_7Sb_2O_{12}$ com cobalto, manganês e cromo dissolvidos nesta fase, e raramente inclusão de ZnO. Como mostra a Figura 6, a fase espinélio é formada em temperatura acima de 700°C . Ela gradualmente aumenta com a temperatura de sinterização e com a extinção da fase pirocloro. As fases espinélio tendem a se fixar nos contornos de grão de ZnO, os quais são móveis durante a sinterização, impedindo a difusão de um grão no outro, consequentemente inibindo o crescimento dos grãos, agindo assim como moderador do crescimento de grão, (SUNG et al, 1987).

iii) Fase Pirocloro - $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$

Encontrada geralmente nos cantos dos contornos de grão, isto é, nos pontos triplos onde ocorrem as junções entre os grãos. A fase pirocloro contém todos os componentes Bi, Sb, Co, Mn e Zn, e está contida nos varistores sinterizados nas temperaturas entre 700°C e 900°C , como mostra a Figura 6, atingindo um máximo em 800°C e se extinguindo a 900°C .

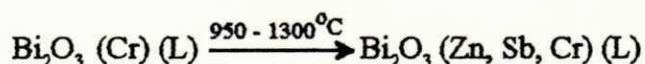
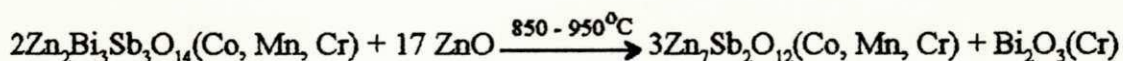
iv) Fases ricas em Bismuto

Como o próprio nome já sugere, estas fases consistem principalmente do componente bismuto. Porém, outros componentes podem estar presente e não serem detectados, devido a estes componentes não aparecerem ao alcance dos raios do microanalisador de raios-X. A fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ é formada em temperaturas acima de

1000°C, aumentando com a temperatura de sinterização. Já a fase δ -Bi₂O₃ inicia em temperaturas acima de 1200°C, coexistindo com a fase β -Bi₂O₃. As fases ricas em bismuto também se localizam no ponto triplo, região delimitada pelo encontro de múltiplos grãos.

EDA (1989), afirma que todas essas fases dependem da composição do material, do tempo e temperatura de sinterização e são formadas durante o processo de sinterização. As Tabelas II e III mostram respectivamente, o efeito da composição química e temperatura de sinterização sobre os propriedades não ôhmicas no sistema (100-x) ZnO + x/6 (Bi₂O₃ + 2Sb₂O₃ + Co₂O₃ + MnO₂ + Cr₂O₃). Da Figura 6 pode-se observar que embora a fase ZnO esteja presente em todas as faixas de temperatura estudadas por INADA (1978), ela diminui consideravelmente à 900°C. Acima de 700°C, o Sb₂O₃ reage com o ZnO e com o Bi₂O₃ e forma o espinélio Zn₇Sb₂O₁₂ e a fase tipo pirocloro Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄. À 900°C, tem-se um aumento gradual da fase espinélio seguido do desaparecimento da fase pirocloro, explicando-se assim a diminuição da fase ZnO.

O exposto anteriormente por INADA (1978), pode ser mostrado através das reações abaixo, (INADA, 1980):



Disto, verifica-se que o Bi₂O₃ reage por volta de 750°C com outros óxidos dando origem a fase tipo pirocloro, estável até aproximadamente 950°C, quando tem início a sua decomposição, a qual conduz à formação de precipitados de fase espinélio que se distribuem pela microestrutura, e a formação de uma fase líquida rica em óxido de bismuto, fornecendo a sinterização via fase líquida. As fases ricas em bismuto passam por diversas formas polimórficas, a qual se inicia pela fase γ -Bi₂O₃, que se forma em 600-650°C e se transforma em outras fases ricas em bismuto em altas temperaturas. Acima de 1300°C, as fases β e γ diminuem gradualmente.

TABELA II - Efeito da Composição Química sobre as Propriedades Não-Ôhmicas de Cerâmicas Sinterizadas a 1350°C no Sistema $(100-x) \text{ZnO} + x/6 (\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$, (EDA, 1989).

QUANTIDADE DE DOPANTES (x% em mol)	EXPOENTE NÃO-LINEAR (α)	TENSÃO DE RUPTURA V/cm
0,1	1	0,001
0,3	4	40
1	30	80
3	50	150
6	48	180
10	42	225
15	37	310
20	20	700
30	3	10^6
40	1	10^9
100	1	10^9

TABELA III - Efeito da Temperatura de Sinterização Sobre as Propriedades Não-Ôhmicas de Cerâmicas no Sistema $(100-x) \text{ZnO} + x/6 (\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3)$, $x = 3$, (INADA, 1978)

TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO	EXPOENTE NÃO-LINEAR (α)	TENSÃO DE RUPTURA V / cm
850	1	109
900	15	750
950	20	650
1.050	25	450
1.150	35	270
1.250	42	220
1.300	45	180
1.350	50	150
1.400	35	100
1.450	1	50

A microestrutura envolvendo os contornos de grão é muito complicada e as teorias tentando esclarecer o verdadeiro mecanismo de formação desta microestrutura são várias, como CLARKE (1978), MORRIS (1973) e WONG (1980).

EDA (1989), ressaltando trabalhos de CERVA & RUSSWURM (1988), KINGERY et al (1989), OLSSON et al (1985) e STUCKI et al (1987), define que a microestrutura pode ser classificada em três tipos de estrutura, como mostrado na Figura 7: o primeiro (TIPO I) apresenta o contorno de grão tendo uma camada rica em bismuto relativamente espessa. Essa camada intergranular rica em Bi_2O_3 torna-se muito mais fina ao se aproximar do ponto de contato entre as partículas, formando assim a chamada estrutura tipo II. Finalmente, no ponto de contato, uma camada intergranular não distinta a qual só pode ser observado por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, forma a estrutura tipo III. Para este tipo de estrutura, o Bi, Co e um excesso de íons oxigênio foram detectados na região interfacial dos contornos de grão.

EDA (1989) também demonstra que existem sérias razões para a redução intergranular rica em Bi_2O_3 . Primeiro, o Bi_2O_3 evapora da superfície externa mesmo à 1200°C durante a sinterização. Segundo, a precipitação dos óxidos da fase líquida rica em Bi_2O_3 ocorre durante o resfriamento porque esta fase pode conter um grande número de íons, tais como Zn, Co, Mn e Sb. Terceiro, a molhabilidade da fase líquida rica em Bi_2O_3 não é boa. Daí, quando a quantidade de Bi_2O_3 é diminuída, os grãos não são completamente circundados pela fase líquida rica em Bi_2O_3 . Como resultado, a camada rica em Bi_2O_3 desaparece, após o aquecimento, levando a formação de precipitados de ZnO e alguns íons de Bi, Co, Mn e Sb remanescentes.

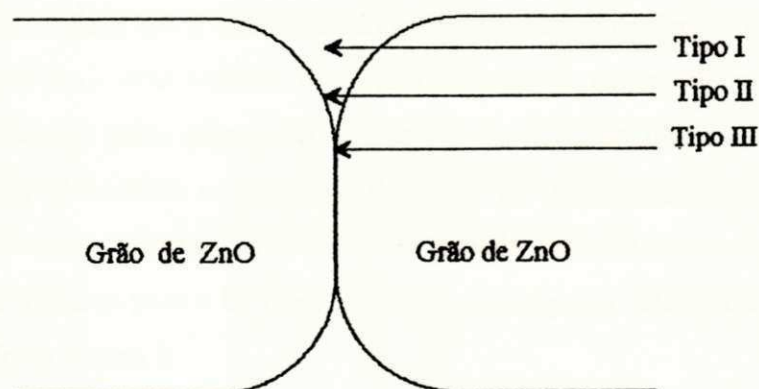


Figura 7 - Microestrutura Esquemática do Varistor de ZnO, (EDA, 1989).

2.4 - Mecanismo de Condução Elétrica dos Varistores de ZnO

A física dos varistores, ou seja, o mecanismo de condução dos varistores tem recebido extensivos tratamentos em pesquisas, conseqüentemente, várias teorias tem sido propostas para explicar o mecanismo através do qual se dá a condução de corrente nos varistores de ZnO.

Existe por parte de diversos pesquisadores uma controvérsia quanto ao processo de condução nos varistores. Dessa forma, o mecanismo de condução dos varistores de ZnO permanece ainda como um problema a ser resolvido.

Vários artigos, tais como EDA (1978), EINZINGER (1987), GUPTA (1990), LEVINSON & PHILIPP (1975) e MAHAN et al (1979), detalham os modelos de condução. EDA (1978), resumiu o progresso no campo do mecanismo de condução dos varistores como mostra a Tabela IV.

A característica não-ôhmica dos varistores de ZnO foi atribuída a uma camada intergranular contínua de alta resistência em volta dos grãos de ZnO de baixa resistência, (GUPTA, 1990). Porém, EMTAGE (1977), tem considerado que a camada de depleção dentro dos grãos de ZnO adjacentes ao isolante é a principal barreira para a condução.

EDA (1978), relata que a não-linearidade nos varistores de ZnO é um fenômeno de contorno de grão onde uma barreira de transportadores de carga (elétrons) existe na camada de depleção dos grãos adjacentes. A barreira de Schottky tem sido considerada como a mais provável barreira no contorno de grãos da microestrutura do ZnO. Não existindo necessidade de separar fisicamente a camada isolante entre dois grãos. O modelo de defeito atômico para a barreira Schottky proposto por GUPTA e CARLSON (1985), é mostrado na Figura 8.

TABELA IV - Progresso nas Pesquisas Sobre o Mecanismo de Condução em Varistores de ZnO, (EDA, 1978).

ANO	MODELO
1968	Invenção dos varistores de ZnO (Matsuoka et al)
1968	Descoberta de vários tipos de aditivos
1971	Corrente limitada por espaço carregado (Matsuoka)
1975	Tunelamento através de uma camada fina (Levinson e Philipp)
1975	Tunelamento através de barreira Schottky (Levine)
1976	Tunelamento através de barreira Schottky (Morris, Bernasconi et al)
1977	Tunelamento através de barreira Schottky com heterojunções (Emtage)
1978	Tunelamento através de barreira Schottky com heterojunções (Eda)
1978	Tunelamento através de homojunções (Einzinger)
1979	Tunelamento através de barreira Schottky (Hower e Gupta)
1979	Tunelamento através de barreira Schottky auxiliado por buracos (Mahan, Levinson e Philipp)
1982	Efeito Bypass em heterojunções (Eda)
1984	Hole-induced breakdown (Pike)
1986	Efeito Bypass em heterojunções (Levinson)
1986	Hole-induced breakdown (Blatter and Greuter)
1987	Corrente induzida por espaços carregados (Suzuoki et al)

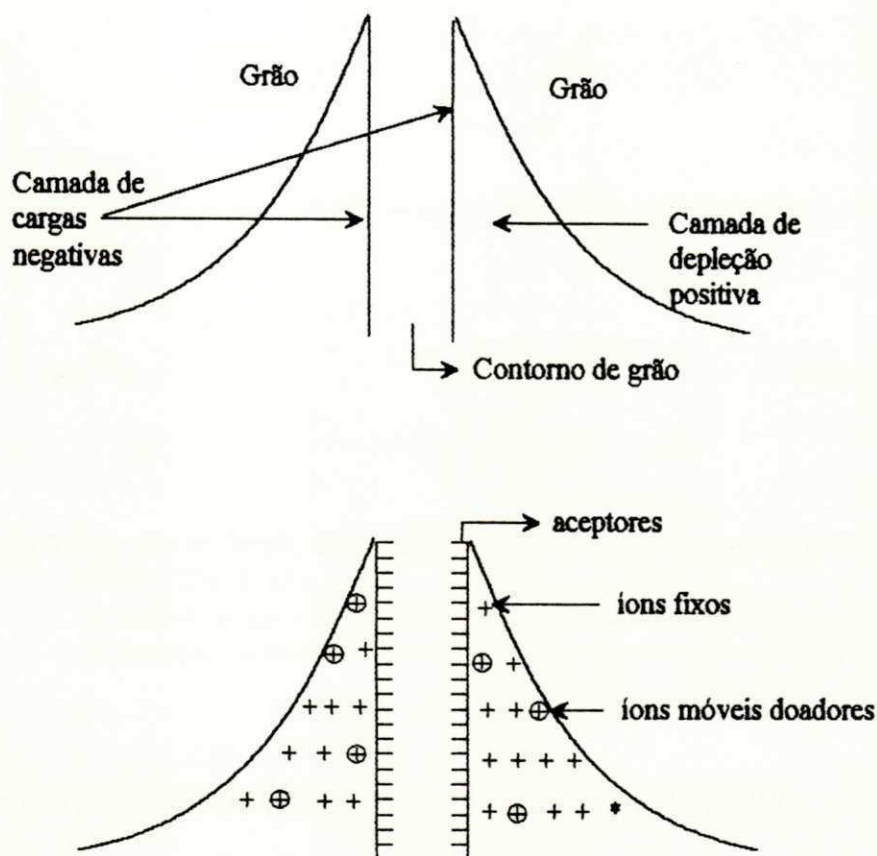


Figura 8 - Modelo de Defeito Atômico Para a Barreira Schottky Proposto por GUPTA & CARLSON (1985).

Neste modelo, a camada de depleção consiste de dois componentes: um componente estável que consiste de ions fixos carregados positivamente e um componente metaestável que migra em direção ao contorno do grão, constituído de zinco intersticiais, positivamente carregados. Esses ions positivos estão distribuídos no contorno do grão, os quais são vacâncias de zinco e oxigênio. Desta forma, quando o varistor é energizado, origina-se uma força que direciona a migração das cargas positivas em direção as negativas ocasionando redução da altura da barreira potencial da camada de depleção, Figura 9. Emissão termoiônica e tunelamento são conhecidos como sendo os maiores mecanismos de transporte, (GUPTA, 1990).

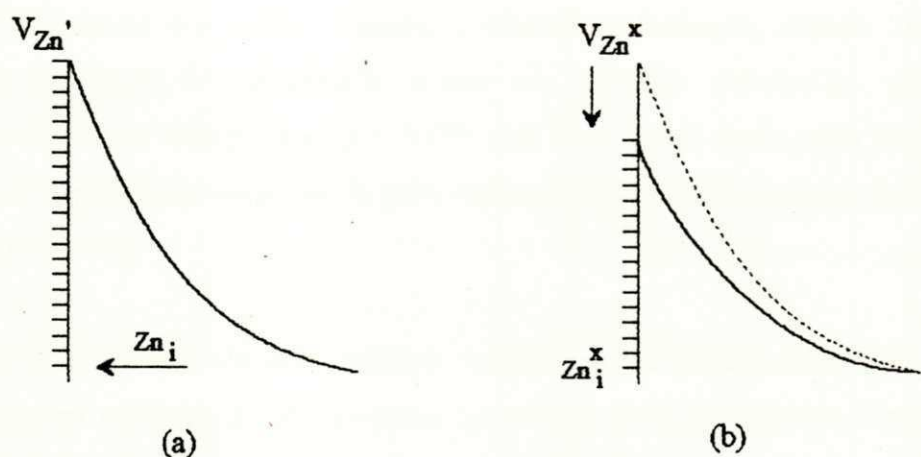


Figura 9 - Difusão de Defeito e Interação Química Durante Energização, (GUPTA & CARLSON, 1985).
 a) Difusão de Zn_i - zinco intersticial - da camada de depleção para a interface.
 b) Redução da altura da barreira indicada pela seta apontada para baixo.

2.5 - Processo de Sinterização dos Varistores de ZnO

A sinterização é um processo térmico que resulta na redução da área superficial pela formação do contorno do grão, crescimento dos pescoços entre as partículas e normalmente densificação. Esse termo, sinterização, se refere às mudanças microestruturais que ocorrem quando um conjunto de partículas mecanicamente compactadas é aquecida até temperaturas da ordem de 3/4 da temperatura de fusão do principal componente.

A sinterização é o processo utilizado na produção dos varistores. A química de defeitos das cerâmicas utilizadas na fabricação dos varistores é estabelecida durante o processo de sinterização e durante o período de resfriamento que se segue. O estágio final da sinterização é marcado pela retração dos poros que restam, até um possível fechamento completo da microestrutura. Como o objetivo da sinterização é a obtenção de um material cerâmico de alta densidade e tamanho de grão controlado, é necessário um

aumento da taxa de densificação em relação aquela associada ao crescimento dos grãos. A sinterização dos varistores é governada por vários processos físico-químicos, de tal maneira que alguns dos óxidos dopantes conduzirão a formação, através de solução sólida ou segregação, de uma camada pobre em elétrons próxima ao contorno de grão, que exibe alta resistividade ($\rho \sim 10^{10-12}$ ohm .cm). Sendo assim, uma junção n-p é formada no sentido grão-contorno de grão, caracterizando o efeito varistor, (LEVINSON & PHILIPP, 1976).

WONG (1980) em seus estudos, afirma que as cerâmicas à base de ZnO sinterizadas na presença de uma pequena quantidade de Bi_2O_3 , exibiram características corrente-tensão altamente não-linear. Isto, devido ao fato de que a microestrutura do varistor é o resultado da formação de uma fase líquida no processo de sinterização, em que o Bi_2O_3 , sendo um componente de baixo ponto de fusão, constitui a fase líquida inicial no processo de densificação. Esta fase líquida acelera o crescimento de grão, auxilia a densificação e promove a solubilização das partículas, entre outras alterações presentes em uma sinterização via fase líquida.

O tamanho de grão é um importante parâmetro microestrutural nas cerâmicas policristalinas, particularmente para o caso dos varistores de ZnO, visto que o chamado campo de ruptura por unidade de comprimento no início do comportamento não-ohmico varia inversamente com o tamanho médio do grão da matriz de ZnO.

KOMATSU et al citado em trabalho de SENDA (1990) estudaram o efeito de diferentes adições de óxidos na densificação das cerâmicas de ZnO pela medição da retração dos varistores durante o estágio inicial de sinterização. Eles relataram que alguns óxidos promovem sinterização, ou seja, aumentam a densificação e crescimento de grão, enquanto outros inibem.

Para o melhoramento do crescimento do grão, durante a sinterização na presença de uma fase líquida onde os grãos sólidos são molhados pela fase líquida e são também

solúveis dentro dela, o mecanismo pode ser considerado como segue. Os grãos pequenos se dissolvem dentro da fase líquida e então precipitam na superfície dos grãos grandes. Para o sistema $ZnO.Bi_2O_3$, acredita-se que todos os grãos de ZnO sólidos estão circundados por uma fase líquida contínua rica em Bi_2O_3 , (SENDA & BRADT, 1990). CERVA & RUSSWURM (1988), CLARKE (1978) e KINGERY et al (1989) também confirmaram esta microestrutura. Deste modo, pode se considerar que o crescimento do grão de ZnO nos sistemas cerâmicos $ZnO.Bi_2O_3$ é controlado pela transferência do ZnO de pequenos grãos para os grandes através do processo de solução-precipitação. A quantidade do líquido rico em Bi_2O_3 pode aumentar com o incremento do conteúdo de Bi_2O_3 durante a sinterização das composições que o contém. Se o mecanismo de difusão do ZnO através da fase líquida rica em Bi_2O_3 controla o crescimento do ZnO , então a taxa de crescimento deste grão é inversamente relacionada com a espessura da fase líquida nos contornos de grão.

KIM et al (1985) relataram que a densificação se inicia a cerca de $600^{\circ}C$ e termina em mais ou menos $1000^{\circ}C$ para o ZnO puro. Porém, adições de Bi_2O_3 e Sb_2O_3 retardaram a densificação: a temperatura em que a densificação inicia cresceu com o aumento da razão Sb/Bi . E essa densificação provocada pela presença de Sb_2O_3 , é devido a formação da fase líquida a $\pm 1000^{\circ}C$. Dessa forma, o aumento na quantidade da fase líquida e crescimento de grão causaram a reconstrução da microestrutura.

2.6 - Efeitos dos Dopantes nas Propriedades dos Varistores de ZnO

Muitos estudos tem sido realizados visando o entendimento da função dos diversos aditivos nas propriedades dos varistores à base de ZnO . A contribuição de cada aditivo tem sido considerada dentro dos sistemas multicomponentes e a função específica não tem sido estabelecida com certeza. Deste modo, para que se possa atingir um bom desempenho tecnológico para obtenção de boas propriedades varistoras, alguns

conhecimentos básicos sobre a influência destes óxidos dopantes são importantes. EDA (1989), sumariza o efeito de alguns óxidos como mostrado na Tabela V.

Bi_2O_3 - Este dopante aloja-se nos contornos de grãos, formando uma barreira muito resistente, a qual se deve a característica dielétrica deste óxido. O Bi_2O_3 juntamente com o CoO , forma a junção n-p, causando efeito retificador, aumentando a resistividade. MORRIS (1973) tem demonstrado que o Bi_2O_3 forma uma cadeia tri-dimensional perto dos grãos individuais de ZnO . O Bi_2O_3 forma uma fase líquida durante a sinterização e dissolve uma grande quantidade de ZnO e outros constituintes. Esta fase líquida promove a densificação e crescimento de grão, e durante o resfriamento, solidifica na junção de múltiplos grãos. A adição do óxido de bismuto, segundo GUPTA (1990), tem sido demonstrada como sendo essencial para a formação do comportamento varistor. Acima de $1250^\circ C$, os corpos sinterizados não incluem Bi_2O_3 devido a sua evaporação.

Co_3O_4 - Este dopante encontra-se dissolvido em grande concentração na fase ZnO e outra parte nas fases espinélio e pirocloro. MATSUOKA (1971) relata que uma simples adição deste óxido não produz propriedades não ôhmicas porém juntamente com o MnO_2 , estas propriedades melhoram bastante.

MnO_2 - INADA (1978) tem mostrado que o manganês se encontra geralmente dissolvido no ZnO . KIM et al (1985) mencionam em seu trabalho que a incorporação de óxidos tais como Co e Mn geralmente melhoram a não-linearidade devido ao aumento da altura da barreira causada pelo MnO_2 .

Sb_2O_3 - Este composto forma a fase espinélio $Zn_7Sb_2O_{12}$ a qual retarda a densificação e o crescimento de grão. EDA (1989) atribui duas funções a esse óxido: uma é suprimir o crescimento de grão como relatado acima, e a outra é melhorar a solubilidade dos íons, tais como o ZnO na fase líquida rica em bismuto.

SiO₂ - A presença deste óxido inibe o crescimento do grão, de acordo com estudos de EDA (1989) e GUPTA (1990). Este dopante deve agir alojando-se nos contornos dos grãos impedindo desta forma a difusão de um grão no outro e consequentemente inibindo o crescimento deste.

TABELA V - Efeito dos Aditivos nas Propriedades dos Varistores de ZnO, (EDA, 1989).

ADITIVOS	FUNÇÃO
Bi, Pr > Ba, Sr, Pb, U	- Formação do efeito varistor - Isolação dos grãos de ZnO e fornecimento de elementos necessários para os contornos de grãos.
Co, Mn > Sb	- Melhoria da característica não-ôhmica - formação de estados interfaciais.
Sb, glass, Ag, B > Bi, Cr	- Estabilidade das características elétricas
Al, Ga > F, Cr	- Melhoria do expoente não-ôhmico na região de alta corrente - formação de doadores no ZnO.
Sb, Si	- Inibidor do crescimento dos grãos de ZnO
Be > Ti > Sn	- Promoção do crescimento do grão
Li	- Aumento da resistividade dos grãos

2.7 - Efeito da Temperatura de Sinterização nas Propriedades dos Varistores de ZnO

Existe uma grande dependência das propriedades dos varistores com a temperatura de sinterização. MATSUOKA (1971), estudando o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades não-ôhmicas de sistemas ZnO - Bi₂O₃, com 0,5% de Bi₂O₃, verificou que este sistema apresenta propriedades não-ôhmicas quando sinterizados em uma temperatura entre 950°C e 1250°C, e que em temperaturas acima de 1250°C, os corpos sinterizados não apresentavam Bi₂O₃ em sua microestrutura. MATSUOKA atribuiu este fato a evaporação do Bi₂O₃ durante o processo de sinterização.

Nos varistores com composição contendo 97 mol% de ZnO e 3 mol% de Bi₂O₃ + Co₂O₃ + MnO₂ + Cr₂O₃ + Sb₂O₃, numa relação 1 : 1 : 1 : 1 : 2, MATSUOKA (1971) verificou um coeficiente de não-linearidade bastante elevado.

A relação entre o coeficiente de não-linearidade e a temperatura de sinterização estudada por MATSUOKA, é mostrada na Figura 10, onde observa-se um aumento no valor de α com a temperatura de sinterização, mostrando um valor máximo de 50 em 1350°C. Acima desta temperatura, verificou-se que o valor de α decresceu rapidamente com o aumento da temperatura, tornando-se o varistor linear para uma temperatura de sinterização de 1450°C. Acima de 1450°C, os varistores apresentaram propriedades ôhmicas e mostraram baixa resistividade elétrica, cerca de 10 ohm.cm.

Destes estudos, observou-se também que o tamanho de grão dos varistores de ZnO aumentou com o aumento da temperatura de sinterização. Os varistores sinterizados entre 950°C e 1050°C, mostraram pequenos tamanhos de grãos, cerca de 1 a 2 microns. Para temperatura acima de 1150°C, os grãos tornaram-se maiores. Em 1350°C, o tamanho de grão é cerca de 10 microns. Por outro lado, os varistores sinterizados em 1450°C, mostraram um tamanho médio de grãos de aproximadamente 15 microns.

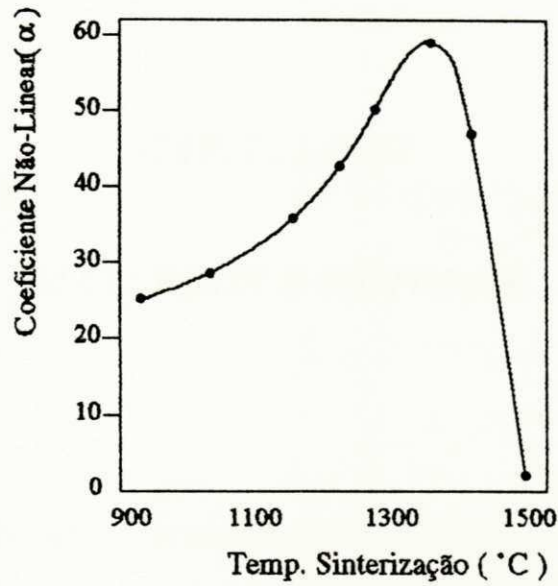


Figura 10 - Efeito da Temperatura de Sinterização Sobre o Coeficiente Não-Linear (α), (MATSUOKA, 1971).

INADA (1978), estudou o mesmo sistema estudado por MATSUOKA (1971), porém com uma relação de aditivos de 1 : 2 : 1 : 1 : 1. Neste estudo, Inada observou o valor do coeficiente de não-linearidade, as fases formadas e seus componentes em função da temperatura de sinterização e resumiu seus estudos através da Tabela III e Figura 6, mostrados anteriormente.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os óxidos de zinco (ZnO), bismuto (Bi_2O_3), cobalto (Co_3O_4), manganês (MnO_2), antimônio (Sb_2O_3) e silício (SiO_2), todos P.A. da Merck. Com estes óxidos foram produzidos varistores com dimensões de 12,2 mm de diâmetro e 1,1 mm de espessura e aproximadamente 1 g de massa. As amostras varistoras foram submetidas aos ensaios elétricos e análise microestrutural.

3.2 - Métodos

Dois sistemas foram estudados de acordo com a composição química descrita na Tabela VI.

Para tanto, a confecção das amostras foi feita pelo processamento convencional de mistura de óxidos, homogeneização, secagem, desaglomeração, prensagem uniaxial, sinterização e metalização. O fluxograma da Figura 11 ilustra as etapas do processamento, que serão descritas a seguir.

Para a homogeneização dos óxidos utilizou-se agitação magnética sem aquecimento durante 4 horas com o objetivo de misturar intimamente estes óxidos. A mistura foi efetuada via úmido utilizando-se água destilada. Os ligantes utilizados foram

o polivinil álcool (PVA) e o propileno glicol à 3%. O PVA foi dissolvido em água destilada na proporção de 2:1 (massa/água).

TABELA VI - Sistemas Estudados e suas Composições.

ÓXIDOS (MOL%)	SISTEMAS	
	1	2
ZnO	97,5	97,0
Bi ₂ O ₃	1,0	1,0
Co ₃ O ₄	0,5	0,5
MnO ₂	0,5	0,5
Sb ₂ O ₃	0,5	0,5
SiO ₂	—	0,5

A secagem foi feita em estufa à $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 3 h para total diminuição da umidade e os aglomerados resultantes, foram desaglomerados cuidadosamente em almofariz de ágata.

O pó resultante foi então granulado em peneira ABNT nº 170 (0,088 mm), visando a uniformização dos grânulos, melhorando conseqüentemente a prensagem do material. Os pós foram pré-prensados uniaxialmente utilizando-se uma força de 1,5 ton/min, com a finalidade de se obter um corpo de prova com um mínimo de porosidade; em seguida fez-se uma compactação total de 3 ton durante 5 minutos, obtendo-se desta forma pastilhas com 12,2 mm de diâmetro e 1,1 mm de espessura e aproximadamente 1 g de massa. A pressão utilizada foi de 210 MPa.

O objetivo principal no processamento das amostras é a obtenção de um corpo bem compactado, com tamanho de grãos bem definidos e máxima densidade aparente (mínima porosidade). Daí, a sinterização ser uma das etapas fundamentais do processo de fabricação. É durante esse processo que a química de defeitos é estabelecida, ou seja, é nesse período que várias mudanças ocorrem na composição varistora tais como, o fenômeno de densificação, crescimento dos grãos e mudança de fases.

As pastilhas foram sinterizadas em forno elétrico programável (MODELO FI - IV - EDG), com dois patamares de queima e atmosfera de condições normais. Para este trabalho, utilizou-se um primeiro patamar à temperatura de 330°C por duas horas e meia, e no segundo patamar variou-se a temperatura de sinterização de 1000°C à 1350°C durante 1 hora para cada temperatura. O resfriamento ocorreu naturalmente dentro do próprio forno. A Figura 12 mostra a curva de aquecimento.

Após a sinterização, as superfícies das pastilhas foram lixadas, limpas e secas, e em seguida depositada uma camada de tinta de prata em ambas as superfícies, estando então prontas para a caracterização microestrutural e elétrica.

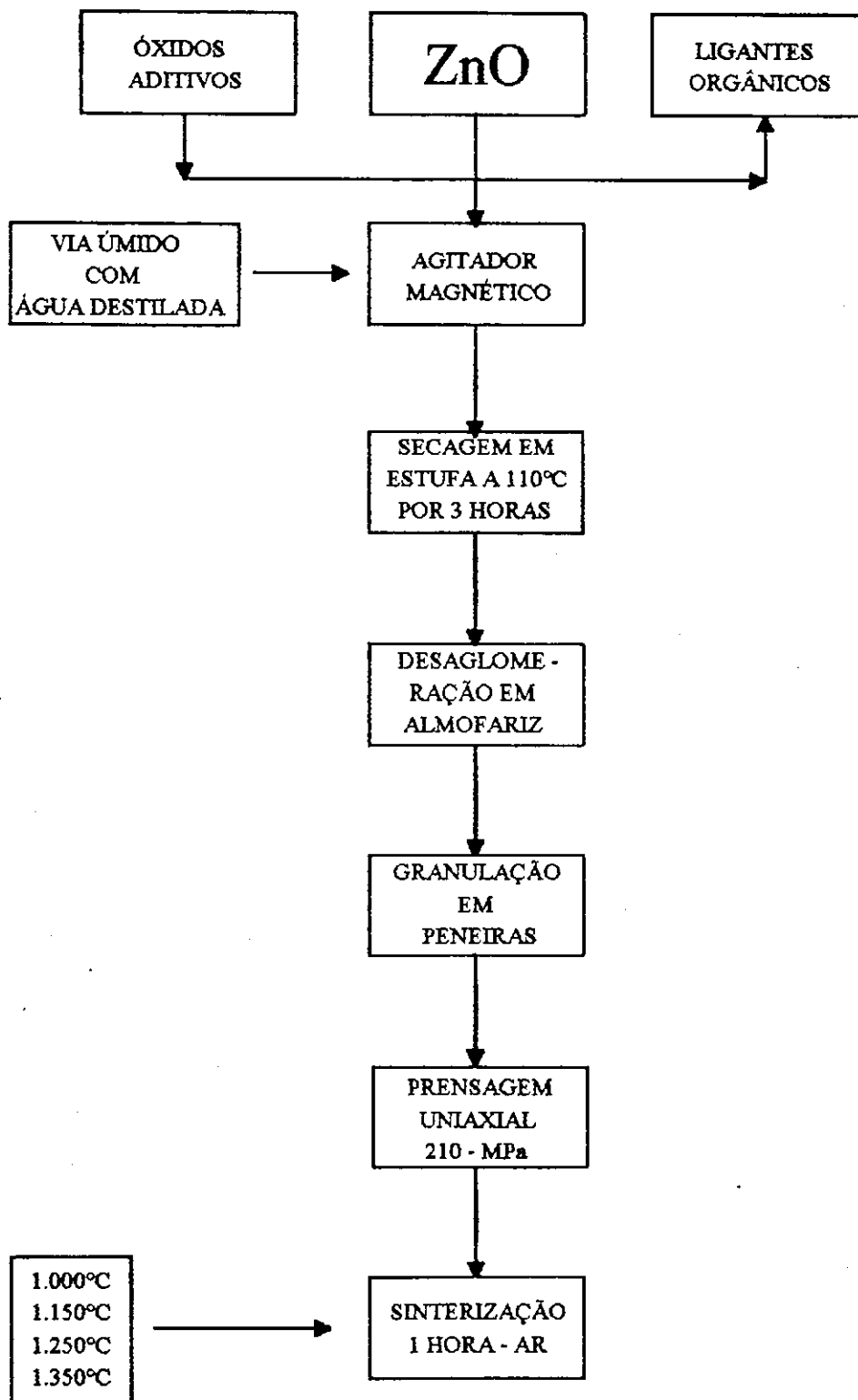


Figura 11 - Fluxograma do Processamento Utilizado para os Sistemas Estudados.

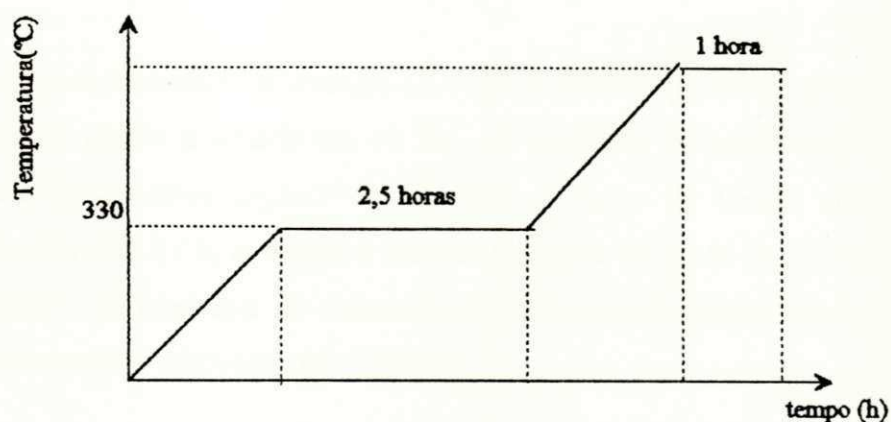


Figura 12 - Curva de Aquecimento

3.3 - Técnicas Experimentais

3.3.1 - Caracterização Elétrica

Para a caracterização elétrica as amostras foram polidas em ambas as faces e nelas depositados os eletrodos de prata. As amostras varistoras foram submetidas às medições de capacitância e tangente de perdas com único objetivo de aferir o processo de fabricação das amostras varistoras. A caracterização elétrica das amostras foi feita através de medições de corrente e de tensão. Com os dados obtidos construiu-se gráficos de Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico aplicado (E), os quais representam a curva característica dos varistores em estudo.

- Curva Característica

Através da obtenção da curva característica de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico aplicado (E) avaliou-se as propriedades varistoras pela análise do coeficiente de não-linearidade (α) através da Equação 2 ou 3, do campo de ruptura

(E_r) determinado numa densidade de corrente de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ e da corrente de fuga, usando-se a região ôhmica da curva característica.

Os dados da densidade de corrente (J) e campo elétrico (E) foram obtidos através de uma fonte de tensão alternada em 60 Hz. As medições de tensão-corrente foram realizadas em multímetros digitais da FLUKE. A fonte de tensão alimenta um autotransformador de 5 kVA, acoplado a um transformador de tensão de 2 kVA e relação de 220V - 2000V. O fabricante do autotransformador é da Sociedade Técnica Paulista S/A e o transformador é fabricado pela CEMEC.

3.3.2 - Caracterização Microestrutural

Para acompanhamento da evolução da microestrutura e estudo das fases cerâmicas, foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X (DRX).

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a caracterização microestrutural foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As propriedades dos materiais são em última análise determinadas pelas microestruturas dos mesmos, isto é, pelos defeitos e constituintes microestruturais existentes nos materiais.

O funcionamento da MEV está baseado na interação de um feixe eletrônico com a superfície de um material, como mostrado na Figura 13. Desta maneira, ocorrerão vários efeitos físicos induzidos do feixe com a matéria. Os diversos tipos de elétrons refletidos e os elétrons absorvidos são utilizados em microscopia eletrônica de varredura.

No MEV, os sinais importantes são os seguintes, (SANTANA, 1993):

- a) **Elétrons secundários:** estes elétrons emergem de uma profundidade de 100 a 200 Å. Sua emissão depende da superfície da amostra e apresenta boa imagem para aumentos entre 10 a 100.000 vezes.
- b) **Elétrons retroespehados:** apresentam imagem com menor resolução. São refletidos principalmente por colisão elástica de uma profundidade entre 300 e 400 Å.

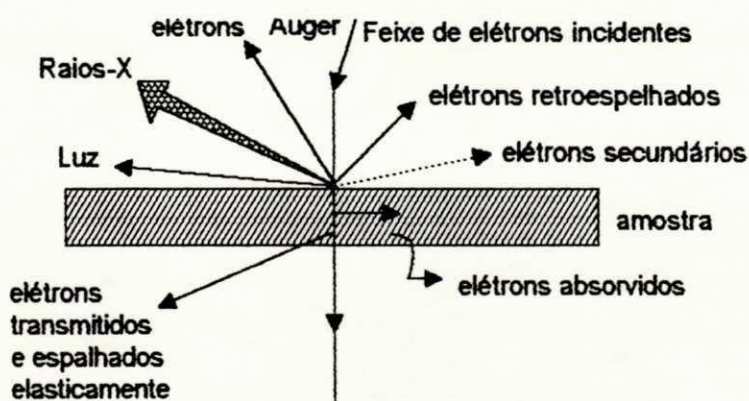


Figura 13 - Processos de Interação Possíveis Durante a Incidência de um Feixe de Elétrons em uma Amostra Sólida. (PADILHA & FILHO, 1985)

- Difração de Raios-X

Esta técnica tem como objetivo identificar as fases cerâmicas formadas nos diversos sistemas considerados.

O método de difração de raios-X é de grande importância na análise microestrutural. Este método fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e orientação dos cristais.

Quando um feixe de raios-X com uma dada frequência incidir sobre um átomo isolado, os elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente, espalhando os feixes de raios-X em todas as direções. Estando os átomos regularmente espaçados no reticulado cristalino e tendo a radiação incidente comprimento de onda da ordem deste espaçamento, haverá interferência destrutiva em outras, (PADILHA et al, 1985).

Para se ter interferência construtiva dos raios-X refletidos por planos cristalinos sucessivos e paralelos, a distância entre cada um deles deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação X utilizada, (SANTANA, 1993). Estabelecidas essas condições, a lei de Bragg pode ser deduzida da maneira vista na Figura 14.

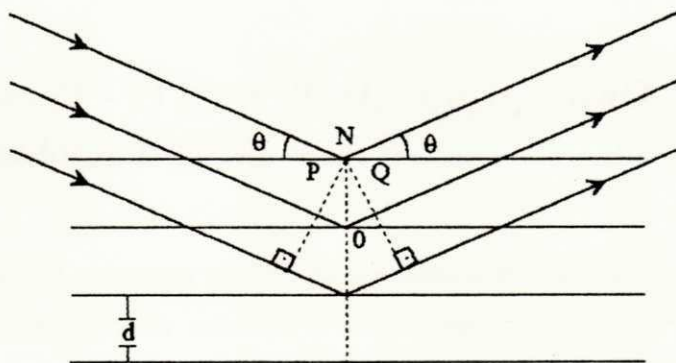


Figura 14 - Difração de Raios-X por um Material Cristalino, (SOUZA SANTOS, 1975)

Logo, $n\lambda = 2d \sin\theta$ é a condição para a existência de raios-X difratados de comprimento de onda λ , por um plano cristalino de distância interplanar d : é a lei de Bragg. Sendo "n" a ordem de reflexão e os ângulos θ são chamados ângulos de Bragg, (SOUZA SANTOS, 1975).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar o efeito da sílica (SiO_2) e da temperatura de sinterização no sistema quaternário $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$, tanto as propriedades elétricas como a microestrutura foram analisadas.

4.1 - Sistemas $(1 - x) \text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ Sinterizados a 1000°C .

A Tabela VII apresenta os valores do coeficiente não-linear (α) e do campo de ruptura (E_r) obtidos para os sistemas 1 e 2 sinterizados a $1000^\circ\text{C}/1\text{h}$. Os resultados mostram que nessa temperatura de sinterização ambos os sistemas não apresentaram propriedades varistoras não sendo possível determinar-se o coeficiente não-linear (α) nem o campo de ruptura (E_r). A Figura 15, mostra uma dependência quase linear da densidade de corrente (J) com o campo elétrico (E). Na temperatura de 1000°C , as amostras em estudo não foram completamente densificadas e a resistividade foi largamente refletida na microestrutura. Portanto, pode-se explicar as propriedades ôhmicas analisadas, como consequência da baixa temperatura de sinterização, a qual não foi suficiente para formar as barreiras e as fases necessárias para formação das características não-ôhmicas desejadas para os sistemas estudados.

TABELA VII - Valores do Coeficiente Não-Linear (α), do Campo de Ruptura (E_r) e do Tamanho Médio de Grãos (d), obtidos para os Sistemas 1 e 2 Sinterizados em diversas Temperaturas.

SISTEMAS	1.000°C			1.150°C			1.250°C			1.350°C		
	α	E_r (V/cm)	d (μ)	α	E_r (V/cm)	d (μ)	α	E_r (V/cm)	d (μ)	α	E_r (V/cm)	d (μ)
1	--	--	7,7	--	--	8,0	19,0	1.440	22,0	5,3	330	--
2	--	--	3,7	--	--	4,5	17,3	1.940	7,7	7,9	640	9,0

Estes fatos são confirmados pela análise das microestruturas (Figuras 16 e 17) obtidos através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Das análises observa-se a presença de grãos de forma e tamanhos irregulares e presença de uma segunda fase sem localização preferencial nos pontos triplos. A observação feita confirma o efeito da incompleta densificação e ausência de camadas intergranulares causadas pela baixa temperatura de sinterização. Observa-se também, tamanhos de grãos muito pequenos (Tabela VII), diminuindo ainda mais com a adição do SiO_2 ao sistema 1. Tais resultados estão divergindo bastante com os de alguns pesquisadores, como GUPTA (1990) e LING et al (1989), os quais determinaram o tamanho de grão médio ideal para os varistores à base de ZnO como sendo de 10 a 25 μm .

Da Tabela VII, verifica-se que a adição do SiO_2 ao sistema 1 não afetou as propriedades varistoras, ou seja, não melhorou as características elétricas e microestruturais do sistema estudado.

Os difratogramas de raios-X do sistema 1, da mesma forma que no sistema 2, representados pela Figura 18, revelam a presença da fase ZnO e da fase β - Bi_2O_3 , sendo que a fase espinélio não foi detectada a essa temperatura. A análise foi comprometida devido a grande quantidade do ZnO que entra na composição química (>90 % em mol) com relação aos outros dopantes, de tal maneira que o ZnO pode ter mascarado os picos característicos das fases secundárias formadas.

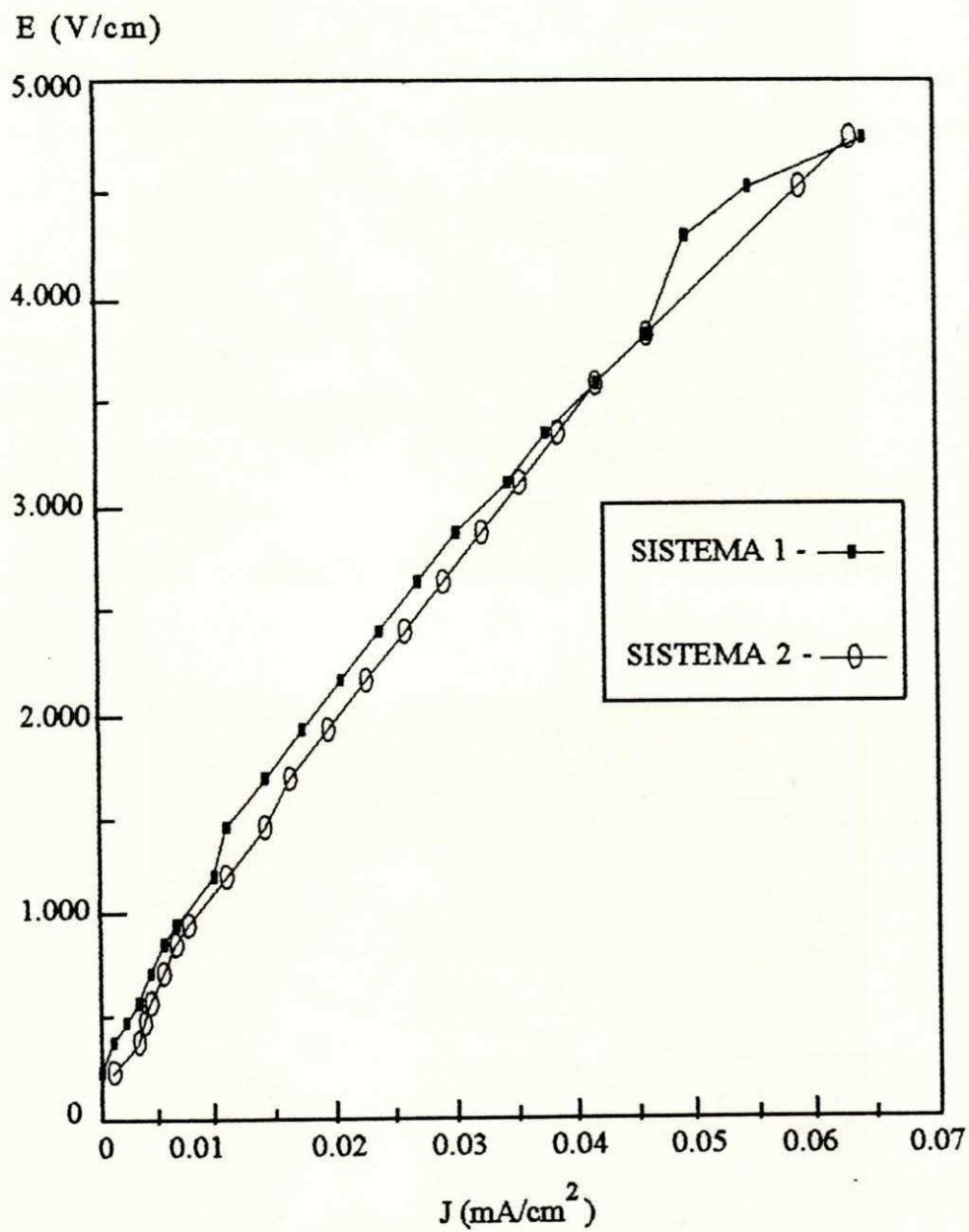
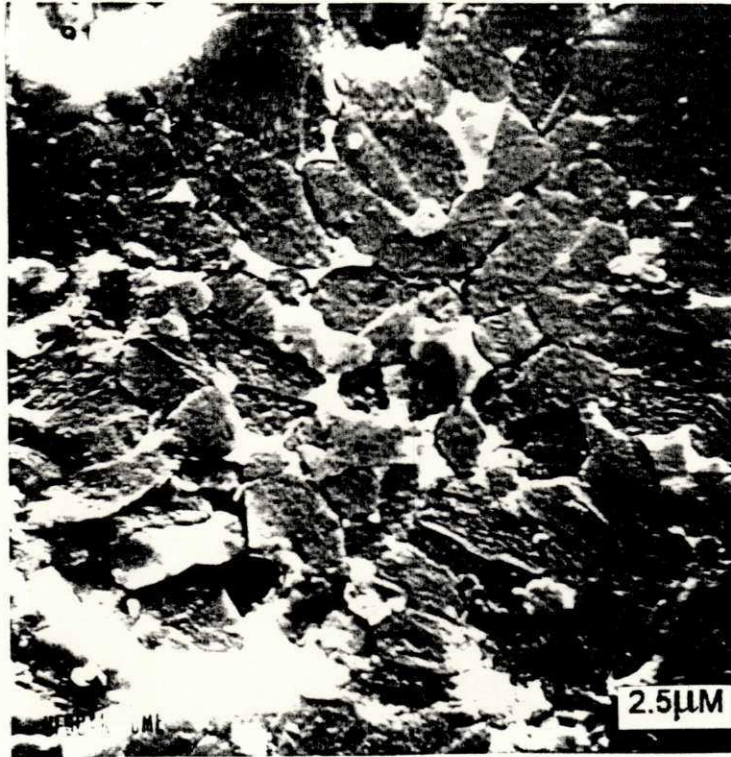


Figura 15 - Curva Característica Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1.000°C.

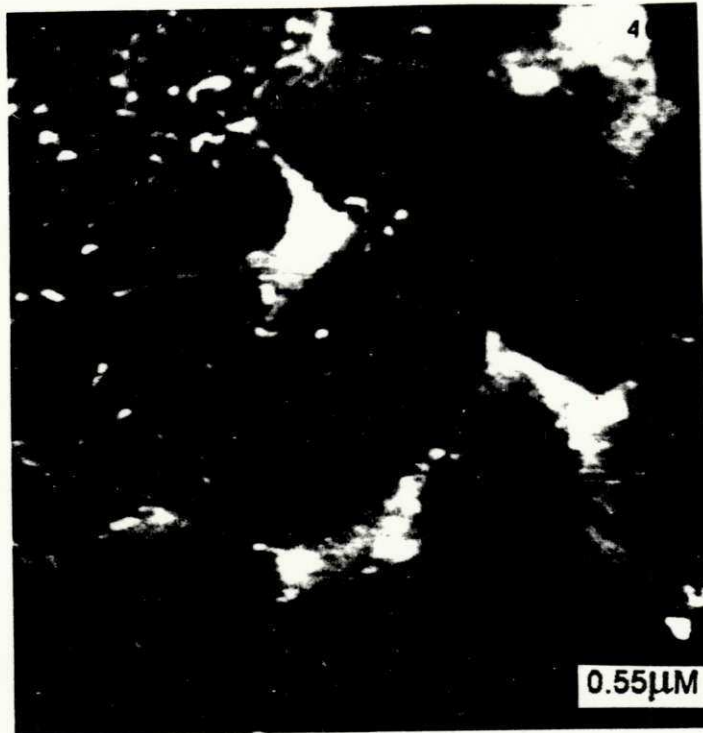


(a)

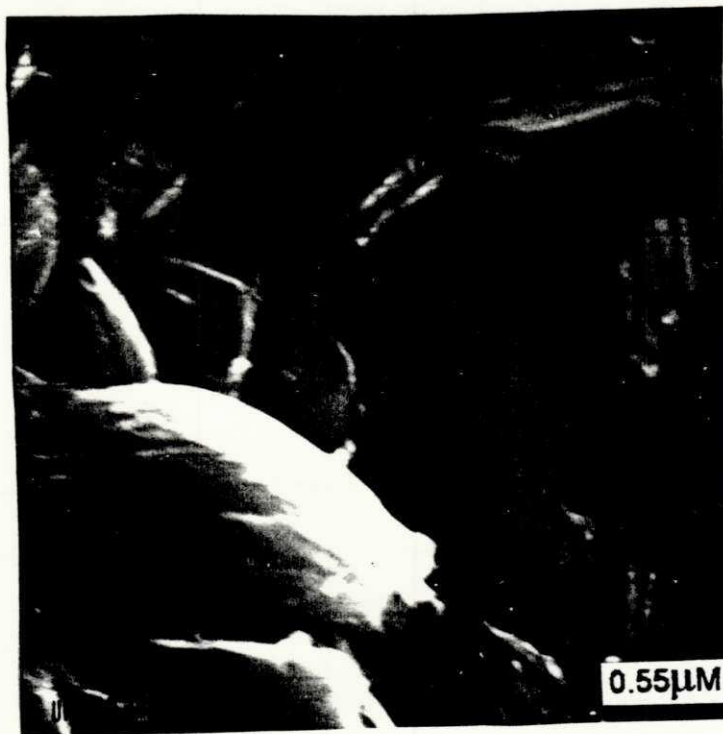


(b)

Figura 16 - Microestruturas do Sistema 1 Sinterizado a 1.000°C.



(a)



(b)

Figura 17 - Microestruturas do Sistema 2 Sinterizado a 1.000°C.

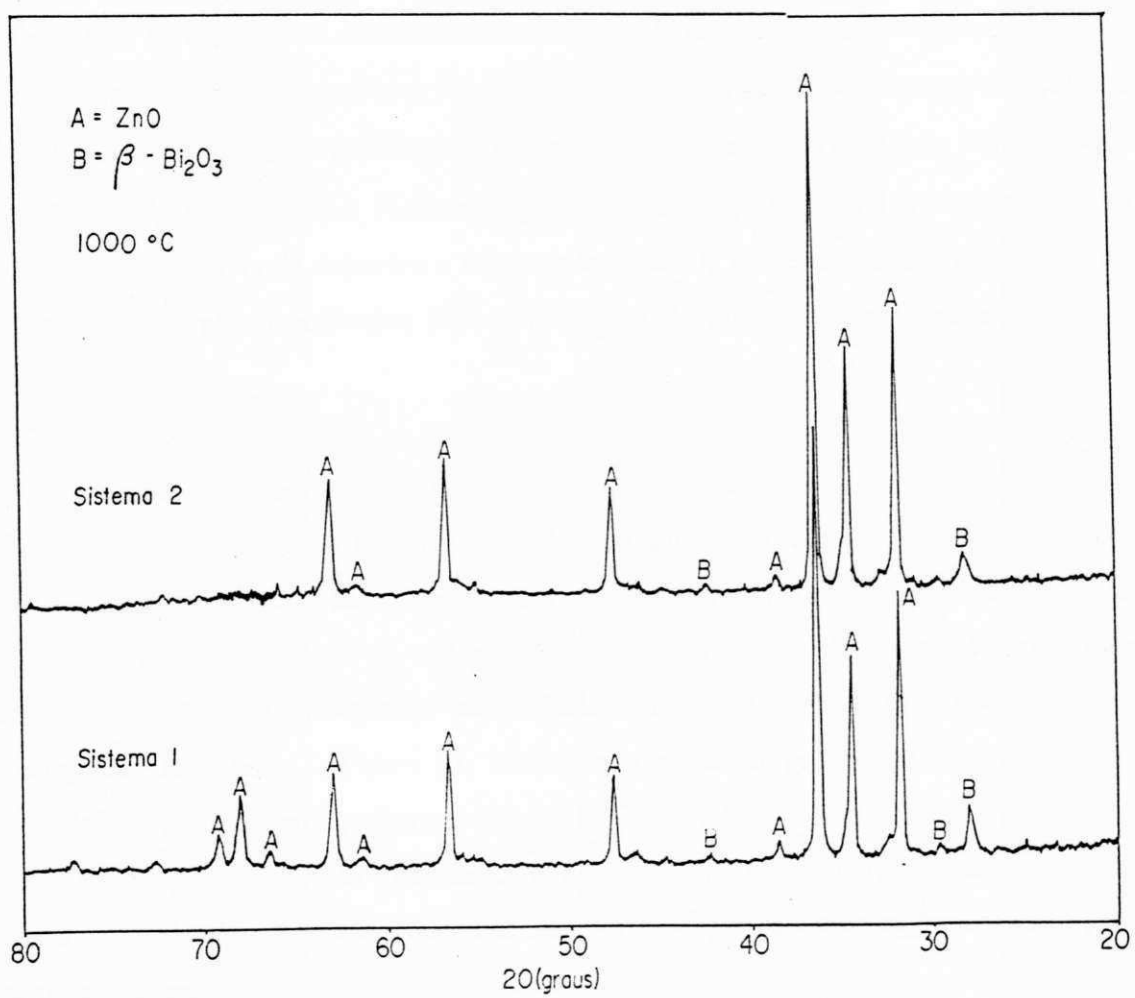


Figura 18 - Difratoogramas de Raios-X dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1.000°C.

4.2 - Sistemas $(1 - x) \text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2$ Sinterizados a 1150°C.

Os resultados das características elétricas, ou seja, coeficiente não-linear (α) e campo de ruptura (E_r) obtidos para os sistemas 1 e 2 sinterizados a 1150°C, são apresentados na Tabela VII. A Figura 19 mostra as curvas características de densidade de corrente (J) versus campo elétrico aplicado (E), ilustrando o efeito da temperatura de sinterização sobre as propriedades varistoras dos sistemas. Analisando-se a Figura 19 e a Tabela VII, verifica-se um afastamento muito grande das propriedades não-ôhmicas, ou seja, as curvas apresentaram-se praticamente lineares, tornando-se impossível o cálculo dos valores do coeficiente não-linear (α) e campo de ruptura (E_r). A não formação das propriedades não-ôhmicas é observada principalmente quando uma quantidade muito pequena ou excessiva de dopantes é adicionada ao ZnO, ou ainda quando a temperatura de sinterização não é suficiente para a formação da microestrutura característica dos varistores.

A microestrutura desses sistemas são apresentadas nas Figuras 20 e 21, sendo caracterizada por grãos de forma e tamanhos irregulares, presença de grãos de faces retas e formatos pseudo-hexagonais além de elevada porosidade. A Figura 20 que representa a microestrutura do sistema 1, mostra a ausência de fases intergranulares unindo os grãos, observando-se com nitidez grãos de ZnO bem dispersos. Já a micrografia do sistema 2, Figura 21, mostra uma região de grãos circundados por uma camada intergranular provavelmente alguma fase com o Bi_2O_3 . Não foi observado grande variação da porosidade do sistema 2 em relação ao sistema 1, indicando que os mecanismos densificantes são pouco eficazes neste estágio de sinterização, nas condições de processamento utilizado.

Das medidas de tamanho médio de grão, Tabela VII, verifica-se uma redução do tamanho destes com a adição da sílica (sistema 2) ao sistema 1, apresentando uma variação praticamente igual a ocorrida para os sistemas à 1000°C. Resultado este

concernente com a tensão de ruptura elevada encontrada em 1150°C, a qual é decorrente de tamanhos de grãos pequenos, pois quanto maior o número de contornos, ou seja, grãos menores, maior será a tensão de ruptura, pois aumentará o número de barreiras potenciais. Segundo GUPTA (1990), o tamanho de grão ideal para o varistor a base de ZnO comercial, está entre 10 e 20µm, e há sempre o encontro de três grãos com camada intergranular no ponto triplo (junção entre os grãos), divergindo portanto dos nossos resultados, os quais na temperatura de sinterização analisada, os grãos são muito pequenos.

O aumento de 150°C na temperatura de sinterização, ou seja, de 1000° para 1150°C, não provocou mudanças detectáveis nas fases analisadas por difração de raios-X. Verificando-se portanto, através da Figura 22 a formação das mesmas fases encontradas à temperatura de sinterização de 1000°C, isto é, só foram detectadas as fases ZnO e β -Bi₂O₃. KIM et al (1989), mostraram que para adições de antimônio e bismuto na razão de Sb/Bi = 0,5, as fases presentes na temperatura ambiente foram ZnO, β -Bi₂O₃ e fase pirocloro, as quais estão em relativa concordância com o sistema aqui estudado.

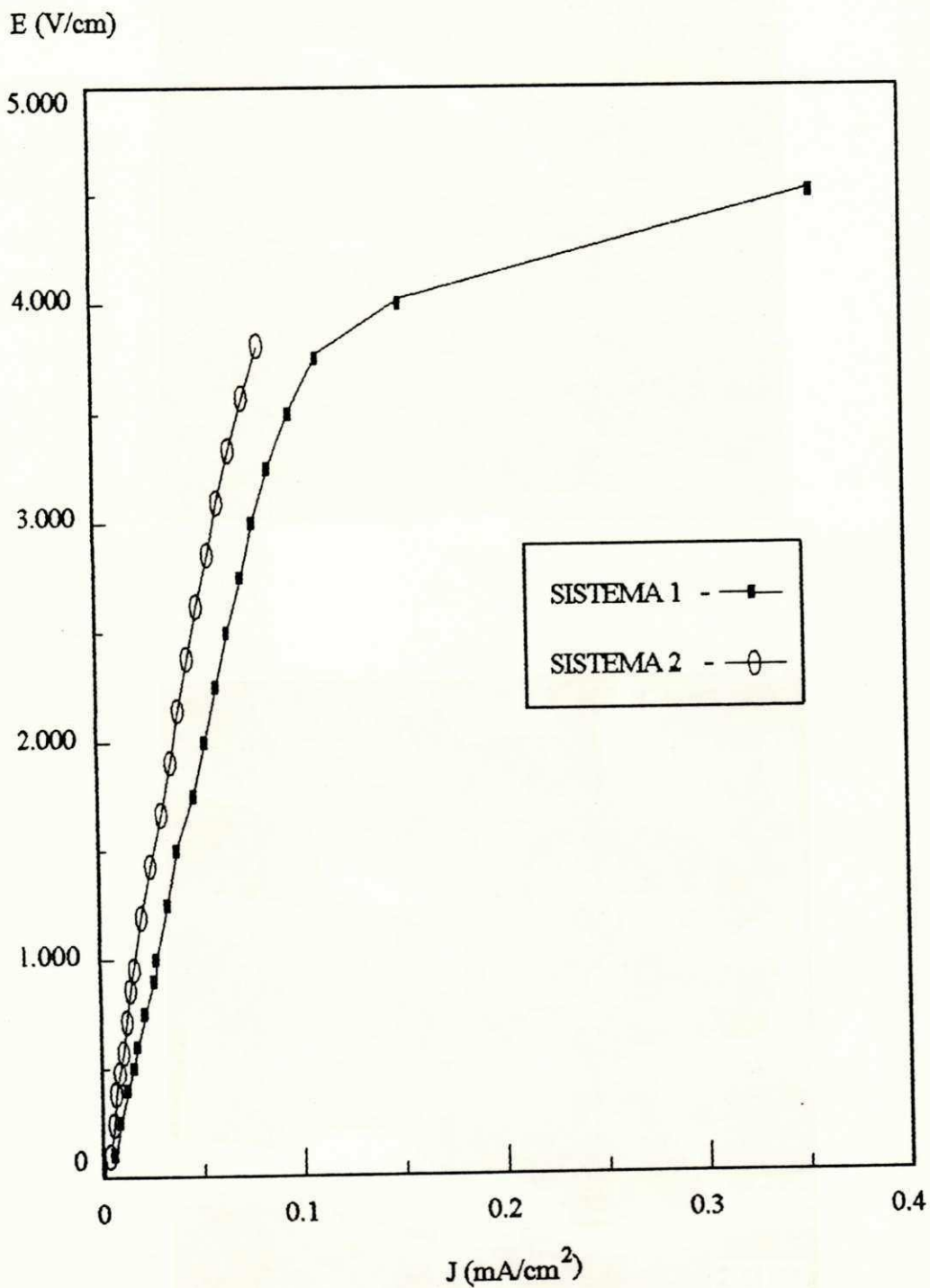
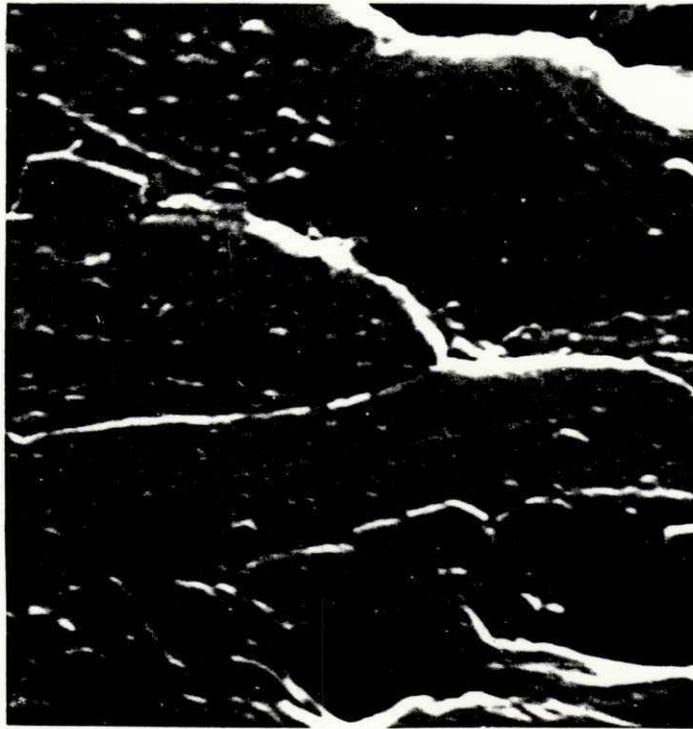


Figura 19 - Curvas Características Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1.150°C.



(a)



(b)

Figura 20 - Microestruturas do Sistema 1 Sinterizado a 1.150°C.



Figura 21 - Microestrutura do Sistema 2 Sinterizado a 1.150°C.

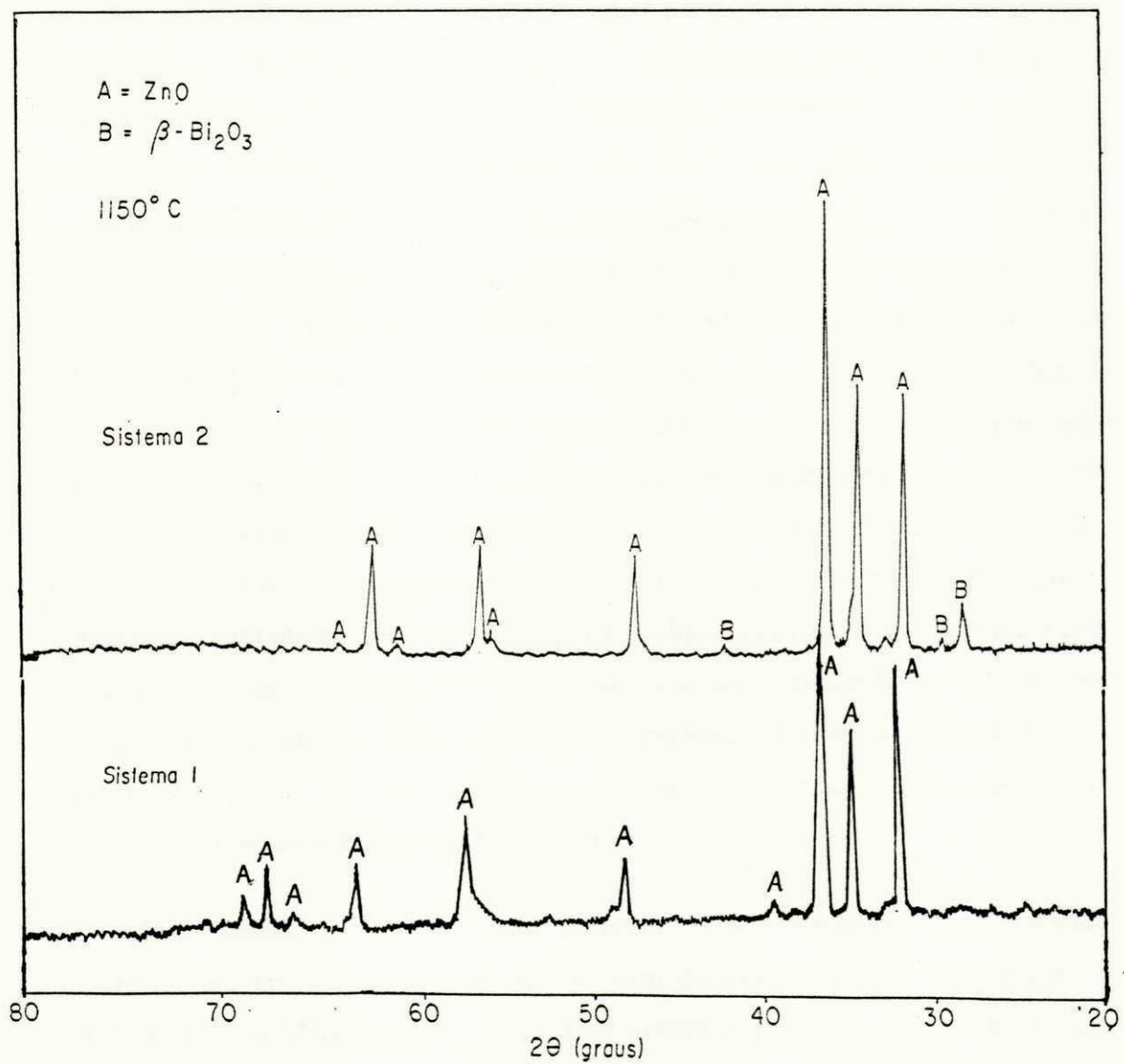


Figura 22 - Difractogramas de Raios-X dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1.150°C.

4.3 - Sistemas $(1 - x)$ ZnO. Bi_2O_3 . Co_3O_4 . MnO_2 . Sb_2O_3 . $xSiO_2$ Sinterizados a $1250^\circ C$.

As curvas características dos sistemas 1 e 2 sinterizados a $1250^\circ C/1h$ estão apresentadas na Figura 23, onde o efeito sobre as propriedades elétricas pode ser visto facilmente. Os valores do coeficiente não-linear (α), do campo de ruptura (E_r) e do tamanho médio dos grãos (d), estão apresentados na Tabela VII. Para os sistemas sinterizados em $1000^\circ C$ foi obtido um tamanho médio de grãos ao redor de $8,0\mu m$ para o sistema 1 e $4,0\mu m$ para o sistema 2. Em contrapartida, amostras sinterizadas à $1250^\circ C$ apresentaram um tamanho médio de grãos de $22,0$ e $7,7\mu m$, para os sistemas 1 e 2 respectivamente (Figuras 24 e 25). Os resultados sugerem que o aumento de $250^\circ C$ na temperatura de sinterização causou um aumento de quase 3 vezes no tamanho médio do grão para o sistema 1 e de quase 2 vezes para o sistema 2, proporcionando a obtenção de valores satisfatórios para os coeficientes não-lineares para os dois sistemas, além da diminuição na tensão de ruptura. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos por WONG (1980), o qual relaciona tensão de ruptura com tamanho de grão. Pois, como mencionado anteriormente, aumentando-se o tamanho de grão diminui-se o número de contornos e consequentemente os números de barreiras de potencial, acarretando assim um menor campo de ruptura. A diminuição do campo de ruptura pode ser devido ao aumento do tamanho de grão ou ainda heterogeneidade na microestrutura que atua no sentido de criar um caminho preferencial para a corrente elétrica, (SANTANA, 1993). A corrente de fuga para os dois sistemas apresentou-se baixa, característica essa exigida para um bom varistor.

Das medidas do tamanho médio de grãos verifica-se também que o sistema 1 apresentou um tamanho médio de acordo com os sugeridos por diversos autores, (GUPTA, 1990 e MATSUOKA, 1971). Eles mostram que o tamanho médio de grão ideal para os varistores à base de ZnO está entre 10 e 25 microns. Assim como o sistema 1, o sistema 2 apresentou também valores concernentes com os encontrados por esses autores, sugerindo com isso que a adição do SiO_2 reduziu bastante o tamanho de grão do sistema 1, sem no entanto alterar significativamente o coeficiente não-linear (α).

Um contraste muito grande é verificado na análise das microestruturas dos sistemas sinterizados a 1000°C, 1150°C e 1250°C através da microscopia eletrônica de varredura. As microestruturas dos sistemas sinterizados a 1250°C (Figuras 24 e 25) foram caracterizadas pela formação de grãos mais homogêneos e por uma boa uniformidade no tamanho destes. A formação da microestrutura é devido a localização de precipitados da fase espinélio nos contornos de grãos, os quais agem como moderadores de crescimento de grão, funcionando como "âncoras", impedindo assim que os grãos de ZnO cresçam excessivamente. Isto indica que os mecanismos densificantes no estágio de sinterização são dominantes. Um possível mecanismo deve ser a solubilização dos grãos menores e posterior reprecipitação nos grãos maiores. A microestrutura homogênea e com tamanhos de grãos uniformes implica em mais um fator benéfico para os altos coeficientes não-lineares (α) encontrados. Isto pode ser explicado não só pela presença do SiO₂ como também pela formação da fase espinélio, que teoricamente também está presente nas amostras sinterizadas na temperatura de 1250°C. Outro fator, é o aumento da quantidade da fase líquida, a qual auxilia a densidade e taxa de crescimento de grão, causando a reconstrução da microestrutura. A Figura 24 mostra um filme fino (provavelmente rico em Bi₂O₃) separando os grãos. Já na Figura 25, a qual mostra a microestrutura do sistema 2, observa-se que a maioria dos grãos de ZnO estão desprovidos da fase intergranular rica em bismuto, mas existe a possibilidade da formação de um filme muito fino de Bi₂O₃ nos contornos de grãos, da ordem de ângstrons, como evidenciado por LEVINSON & PHILIPP (1975), mas que para este caso está fora do limite de detecção do aparelho.

As difrações de raios-X realizadas para os sistemas sinterizados à essa temperatura são mostradas na Figura 26. Como pode ser observado nenhuma fase distinta das encontradas nas temperaturas anteriormente descritas foi observada, prevalecendo as fases ZnO e β -Bi₂O₃. As fases espinélio e pirocloro não foram detectadas. Pode-se deduzir que os óxidos de cobalto e manganês, quando adicionados simultaneamente a um sistema com o ZnO, Bi₂O₃ e Sb₂O₃, agem como estabilizadores da fase espinélio em temperaturas inferiores à 1350°C e não formam nenhuma fase distinta. Estes óxidos de cobalto e manganês provavelmente estão solubilizados na matriz ZnO, daí também não ter sido detectada nenhuma fase secundária com estes óxidos.

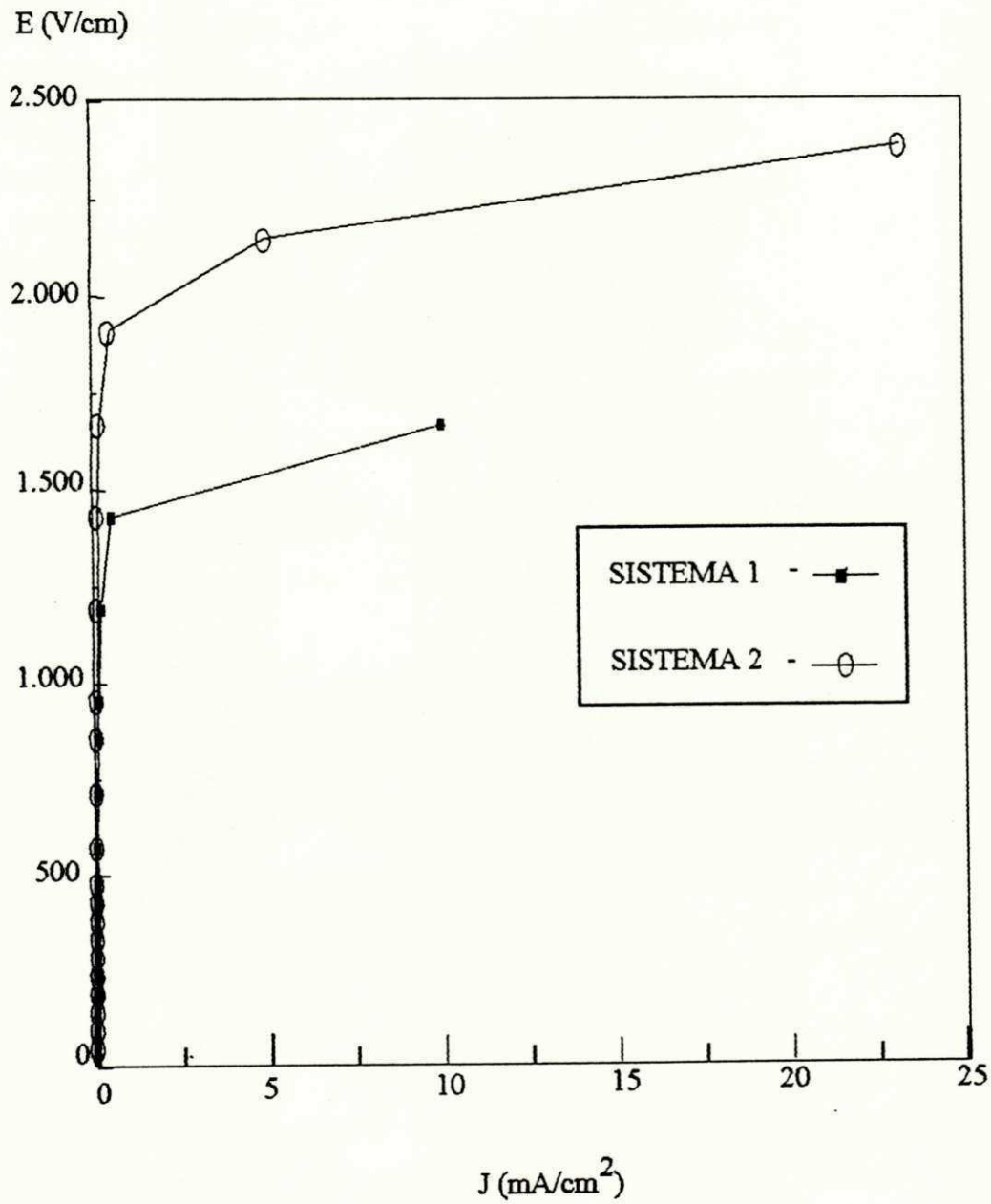
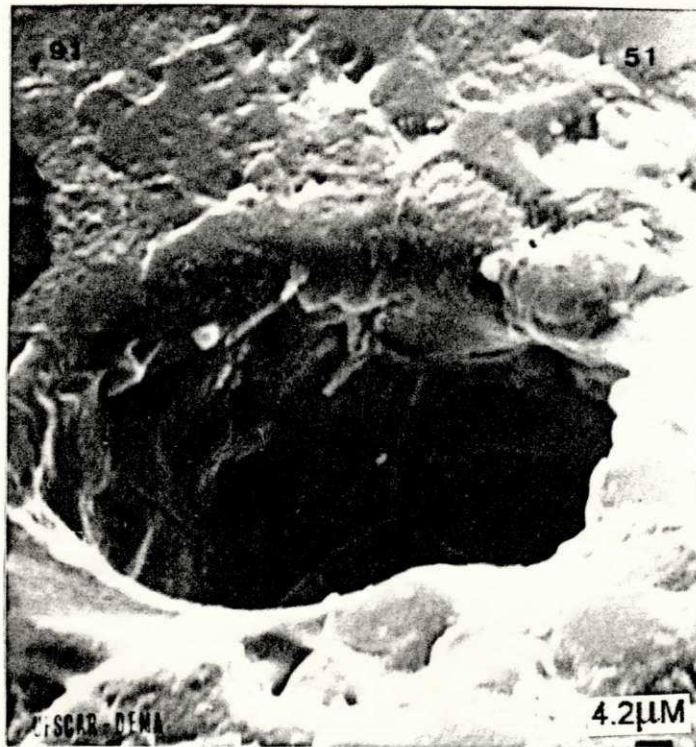
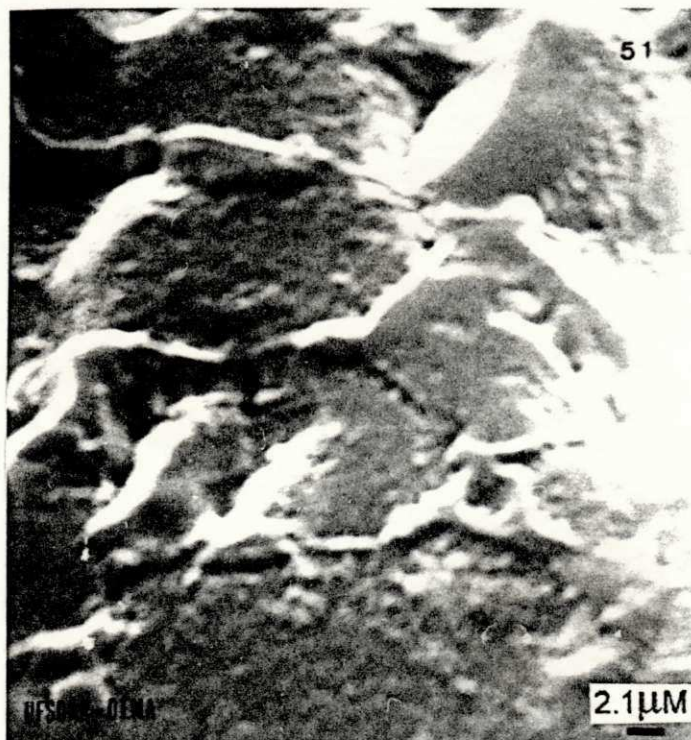


Figura 23 - Curvas Características Densidade de Corrente (J) Versus Campo Elétrico dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1.250°C.

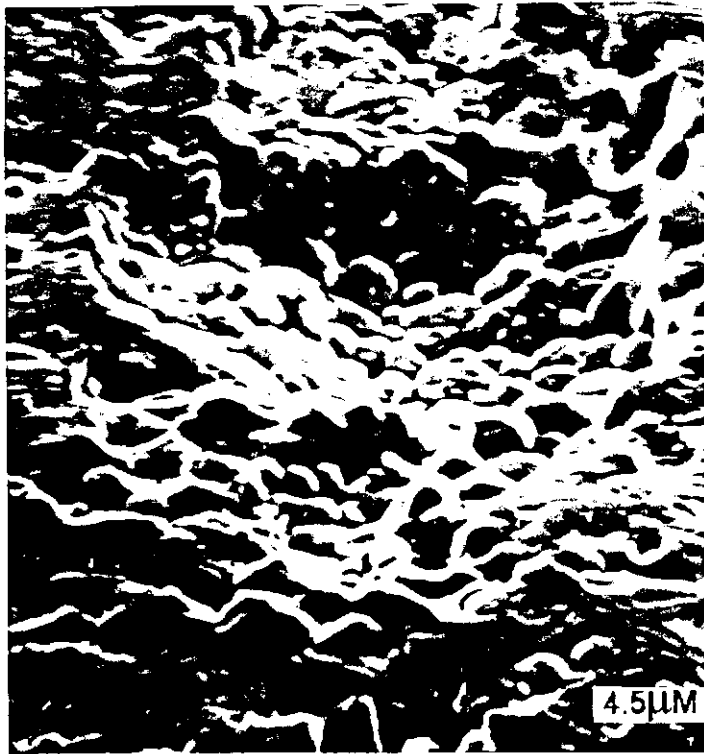


(a)

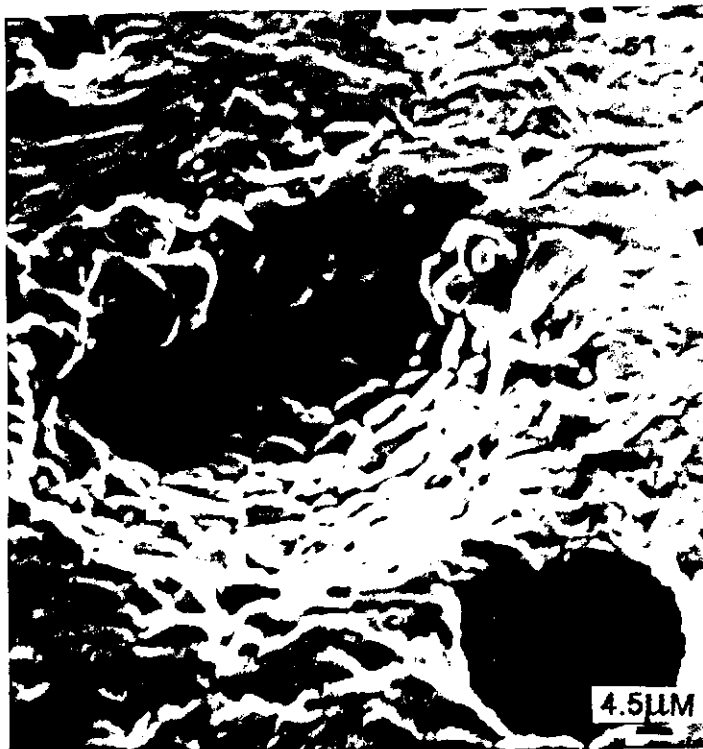


(b)

Figura 24 - Microestruturas do Sistema 1 Sinterizado a 1.250°C.



(a)



(b)

Figura 25 - Microestruturas do Sistema 2 Sinterizado a 1.250°C.

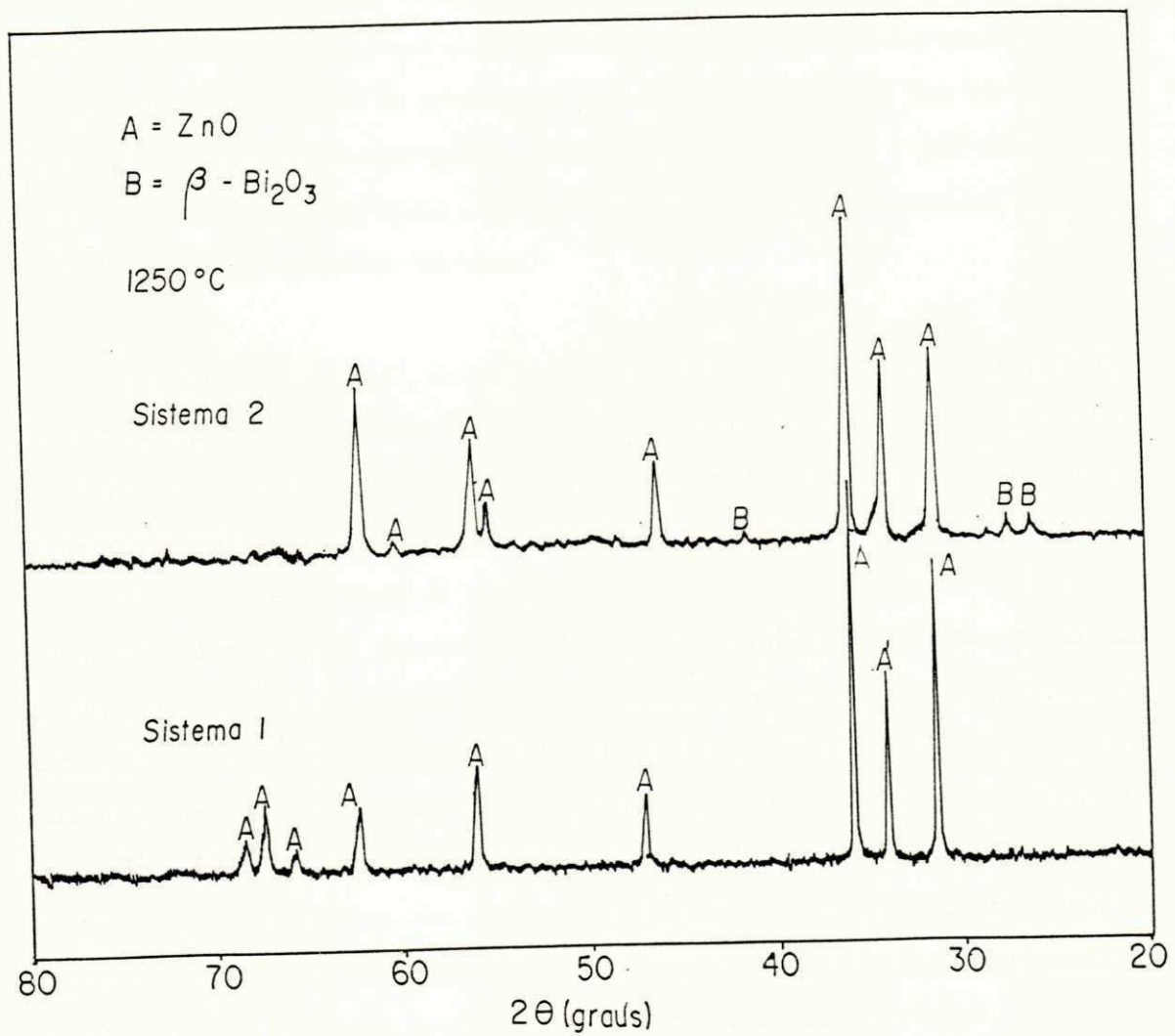


Figura 26 - Difratoogramas de Raios-X dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1.250°C.

4.4 - *Sistemas (1 - x) ZnO. Bi₂O₃. Co₃O₄. MnO₂. Sb₂O₃. xSiO₂ Sinterizados a 1350°C*

Na Tabela VII, estão listados os valores do coeficiente não-linear (α) e do campo de ruptura (E_r) para os sistemas 1 e 2 sinterizados na temperatura de 1350°C. Como pode ser observado, o aumento de 100°C na temperatura, provocou uma diminuição acentuada tanto no valor do coeficiente não-linear (α), quanto no valor do campo de ruptura (E_r) e aumento na corrente de fuga. O decaimento do coeficiente não-linear pode ser causado pela heterogeneidade da microestrutura e presença de poros aprisionados na estrutura dos grãos de ZnO. O aumento na corrente de fuga pode ser observado nas curvas $J \times E$, Figura 27. Este fato, deve estar relacionado à evaporação do Bi₂O₃, a qual ocorre acima de 1250°C, reduzindo desta forma o número e a homogeneidade das barreiras de tensão, afetando assim as propriedades elétricas.

A evaporação do Bi₂O₃, como também do Sb₂O₃ que ocorre acima de 1250°C, tem também como consequência o aprisionamento de poros na microestrutura. Este efeito leva a diminuição do número de barreiras eletricamente ativas formadas nos contornos de grão do material, já que elas não são homogêneas e variam com a composição química dos contornos. O aparecimento de poros sugerido, devido a evaporação dos óxidos acima citados é confirmado pelo exame microestrutural através das micrografias apresentadas nas Figuras 28 e 29. Desta análise, observa-se uma microestrutura bastante porosa e sem formação nítida dos contornos dos grãos, ou seja, algumas regiões de "pescoço" que são faces de grãos que crescem juntos durante a sinterização, mostrando assim contornos de grãos ZnO-ZnO. O indício de evaporação intergranular foi também confirmado pelo exame visual da superfície das amostras, onde observou-se presença de bolhas na superfície e afundamento no centro destas. A microestrutura do sistema 2, apresentado na Figura 29, mostra a presença de alguns grãos e início de formação de outros.

Para o sistema 1 não houve condições de se medir o tamanho médio dos grãos devido a ausência de grãos bem definidos. No sistema 2, pelo que se pôde medir,

observa-se tamanho de grãos pequenos (Tabela VII, Figura 29). Esta redução no tamanho de grão é devido a presença da sílica nesse sistema (BRITO et al, 1992), como também a alta temperatura de sinterização a que as amostras foram submetidas. O menor crescimento de grão, além de maior homogeneidade deve também estar associada às fases localizadas entre os grãos de ZnO, provavelmente o espinélio ($Zn_7Sb_2O_{12}$), juntamente com a sílica, os quais devem impedir o livre deslocamento dos contornos de grãos, agindo como inibidor do crescimento destes.

Através da análise dos difratogramas de raios-X dos sistemas sinterizados à 1350°C, Figura 30, foi possível identificar picos oriundos de partículas de espinélio, a qual não foi detectada em nenhuma das temperaturas aqui antes estudadas, e que esta fase assim como o SiO_2 , tem a função de "ancorar" nos contornos de grãos inibindo o crescimento de grão durante a sinterização. Mais uma comprovação da contribuição do óxido de silício (SiO_2) na redução do crescimento de grão. A não detecção da fase espinélio em nenhuma outra temperatura, deve-se a presença de fases contendo bismuto as quais mascararam os picos referentes ao espinélio. Além da fase espinélio, só foi detectada a presença da fase ZnO. Isto confirma o exposto por MATSUOKA (1971) e que foi anteriormente discutido, que as amostras sinterizadas à 1350°C não incluem Bi_2O_3 devido a sua evaporação, daí a diminuição das características não ôhmicas nessa temperatura de sinterização.

Os valores não promissores observados para as propriedades elétricas nos varistores à base de ZnO sinterizados à 1350°C por 1 hora, estão relacionados também com a densificação provocada pela coalescência e crescimento de poros que ocorre devido à migração destes para os contornos de grão durante o crescimento normal dos grãos à 1350°C. Estes dados estão compatíveis com os dados obtidos por NÓBREGA (1990), nestas condições de sinterização.

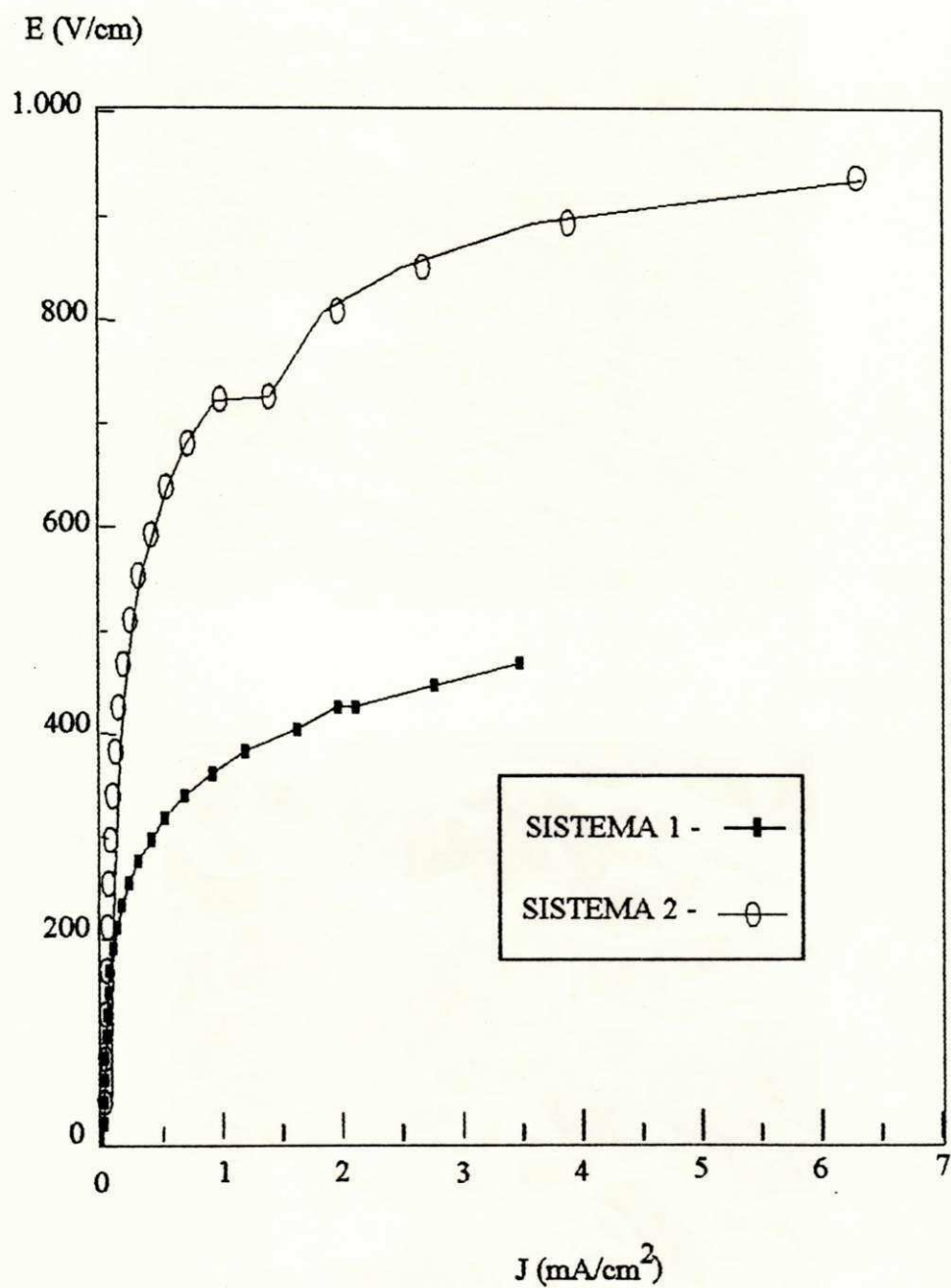
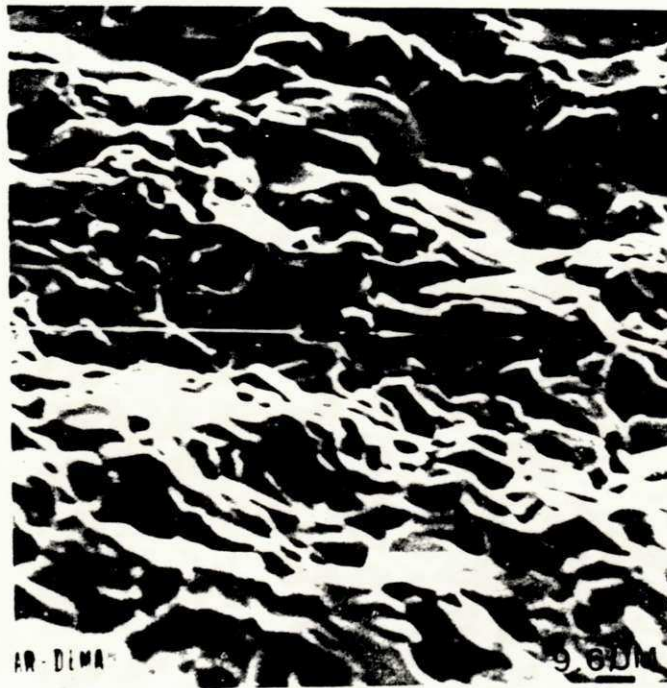


Figura 27 - Curvas Características Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1.350°C.



(a)

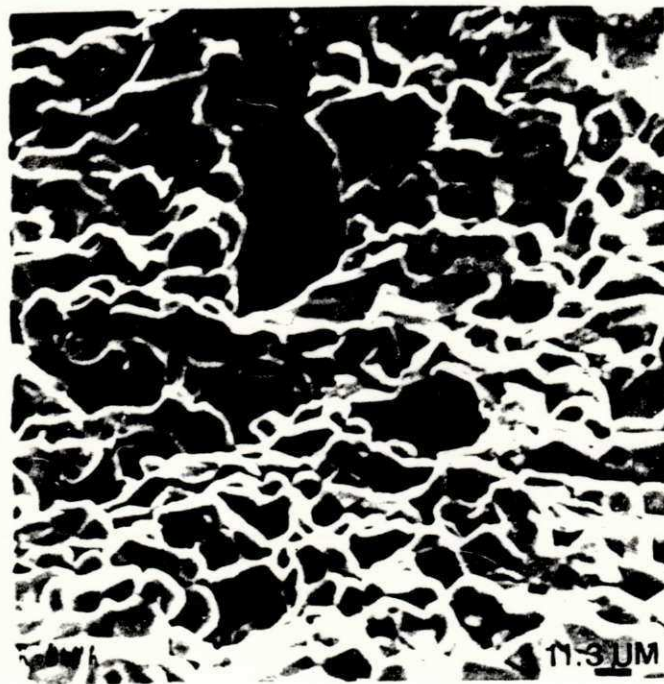


(b)

Figura 28 - Microestruturas do Sistema 1 Sinterizado a 1.350°C.



(a)



(b)

Figura 29 - Microestruturas do Sistema 2 Sinterizado a 1.350°C.

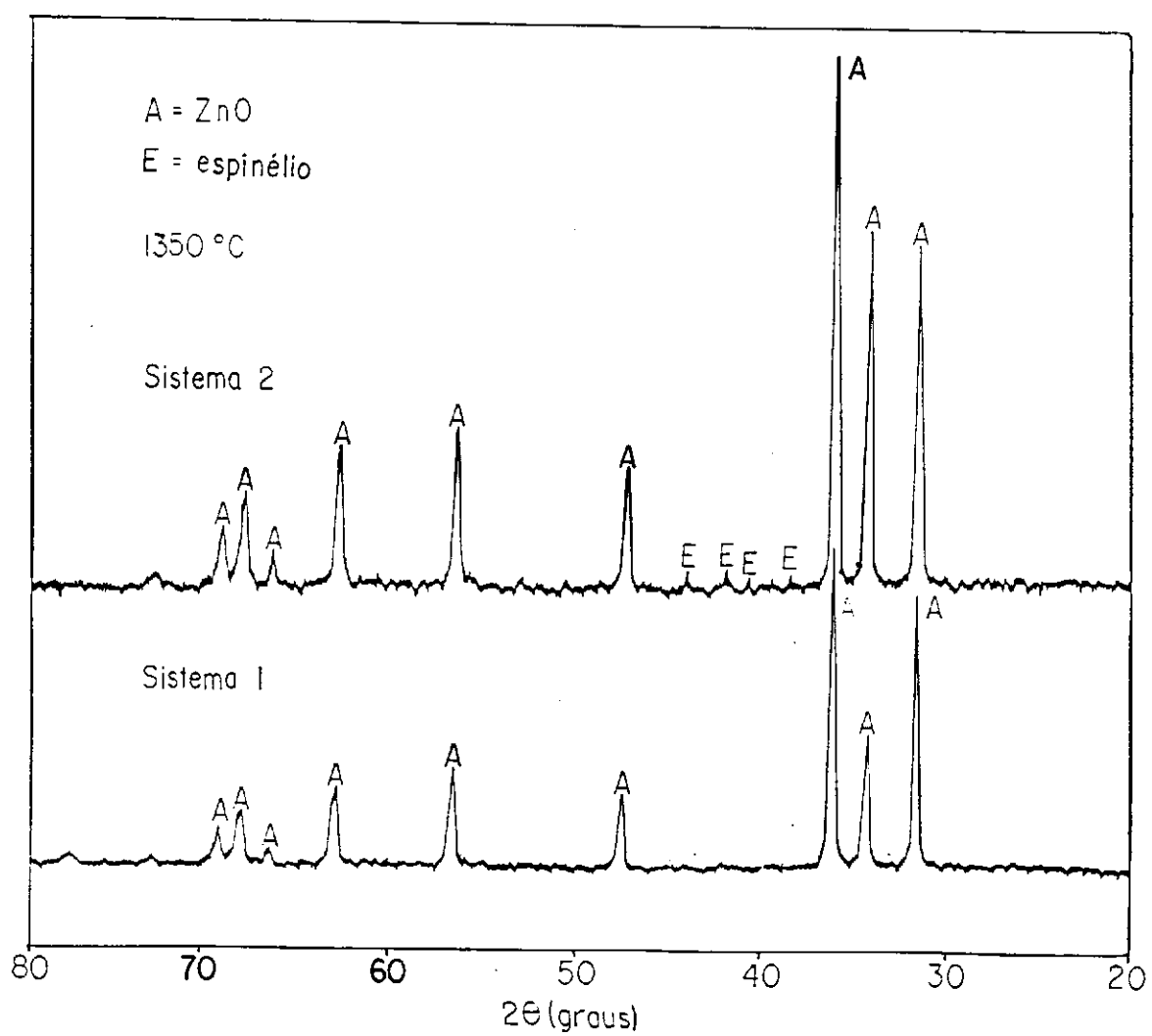


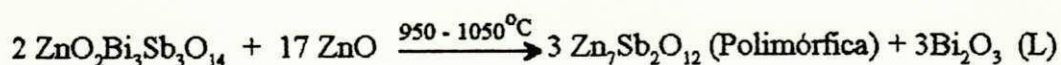
Figura 30 - Difrátogramas de Raios-X dos Sistemas 1 e 2 Sinterizados a 1.350°C.

4.5 - Discussão Geral

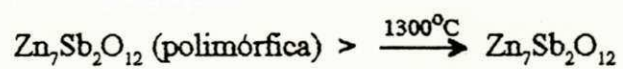
Um bom parâmetro para a caracterização do varistor foi o comportamento da curva densidade de corrente (J) versus campo elétrico (E). As Figuras 31 e 32 mostram as curvas J x E para os sistemas 1 e 2 respectivamente nas várias temperaturas estudadas. Observa-se um aumento no valor do coeficiente não-linear (α) até 1250°C, apresentando para tanto valores bastante promissores. À 1350°C esse valor decresceu novamente. Este fato está sendo atribuído a própria temperatura de sinterização elevada, como também a redução exagerada do tamanho de grão pela fase espinélio e presença de sílica, além de evaporação do Bi_2O_3 , (BRITO et al, 1994).

Do exame microestrutural realizado através das micrografias das Figuras 16, 17, 20, 21, 24, 25, 28 e 29, verificou-se uma melhor densificação e melhor homogeneidade na forma e tamanho de grãos nos sistemas sinterizados à 1250°C. Destes exames e observando-se a Tabela VII, verificou-se também, um tamanho médio de grão ideal somente a essa temperatura, enquanto que nas outras temperaturas estudadas houve uma diferença muito grande entre os tamanhos médios de grãos medidos. Essa diferença pode provavelmente ser atribuída à própria temperatura e tempo de sinterização estudada neste trabalho.

Da análise dos difratogramas (Figuras 33 e 34) observa-se uma semelhança muito grande entre estes. Verifica-se pois, a presença constante da fase ZnO e β - Bi_2O_3 em todas as temperaturas e traços de espinélio apenas à 1350°C devido a evaporação do Bi_2O_3 . A formação da fase espinélio é produto da reação do ZnO com a fase pirocloro formada durante o aquecimento, em temperatura mais altas, conforme a reação abaixo:



Porém a evolução da fase polimórfica para a fase estabilizada só ocorre em temperaturas maiores que 1300°C, segundo a reação:



A fase pirocloro não foi identificada em nenhuma das condições estudadas, embora ela possa existir em quantidades muito pequenas.

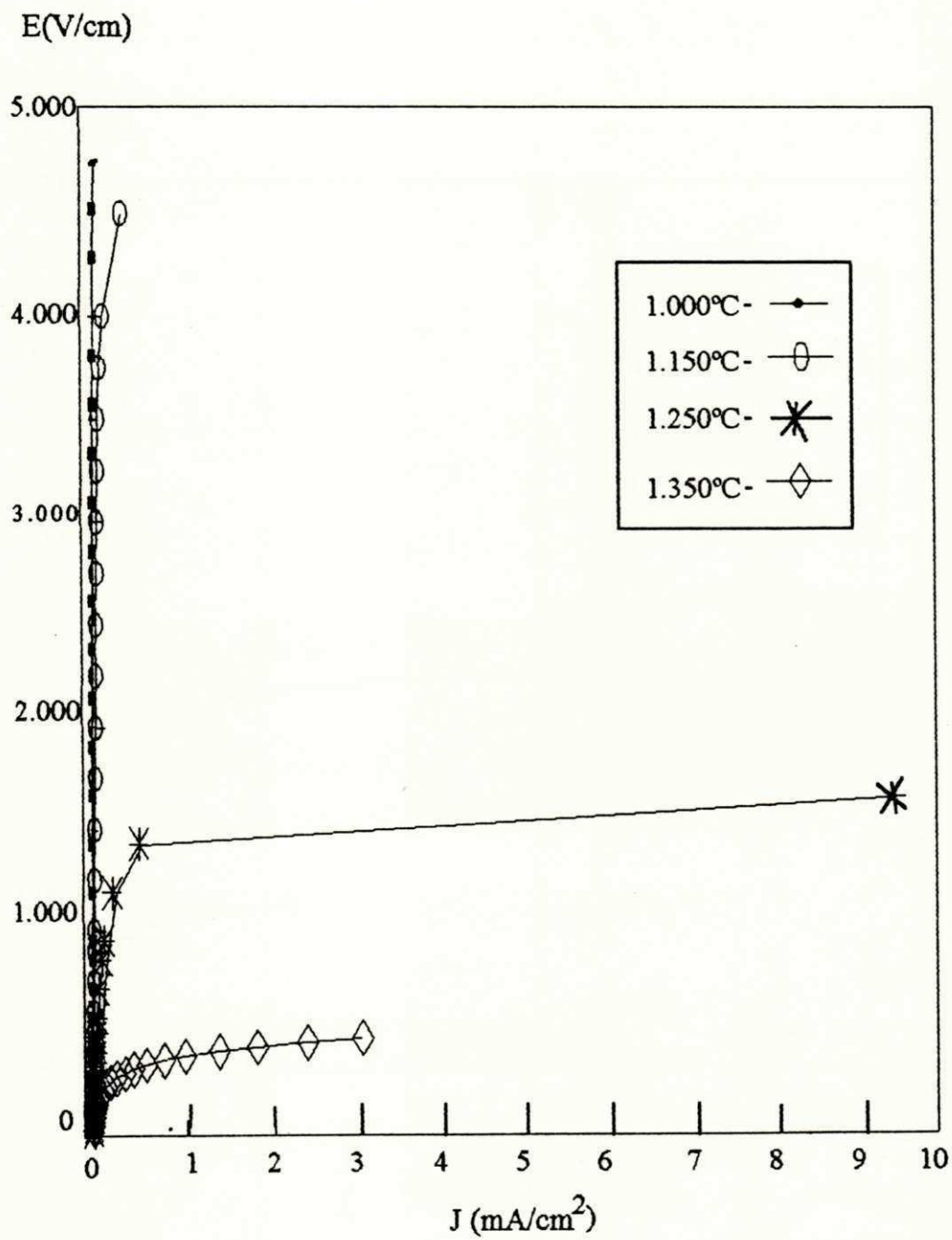


Figura 31 - Curvas Características Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) do Sistema 1 Sinterizado em diferentes Temperaturas.

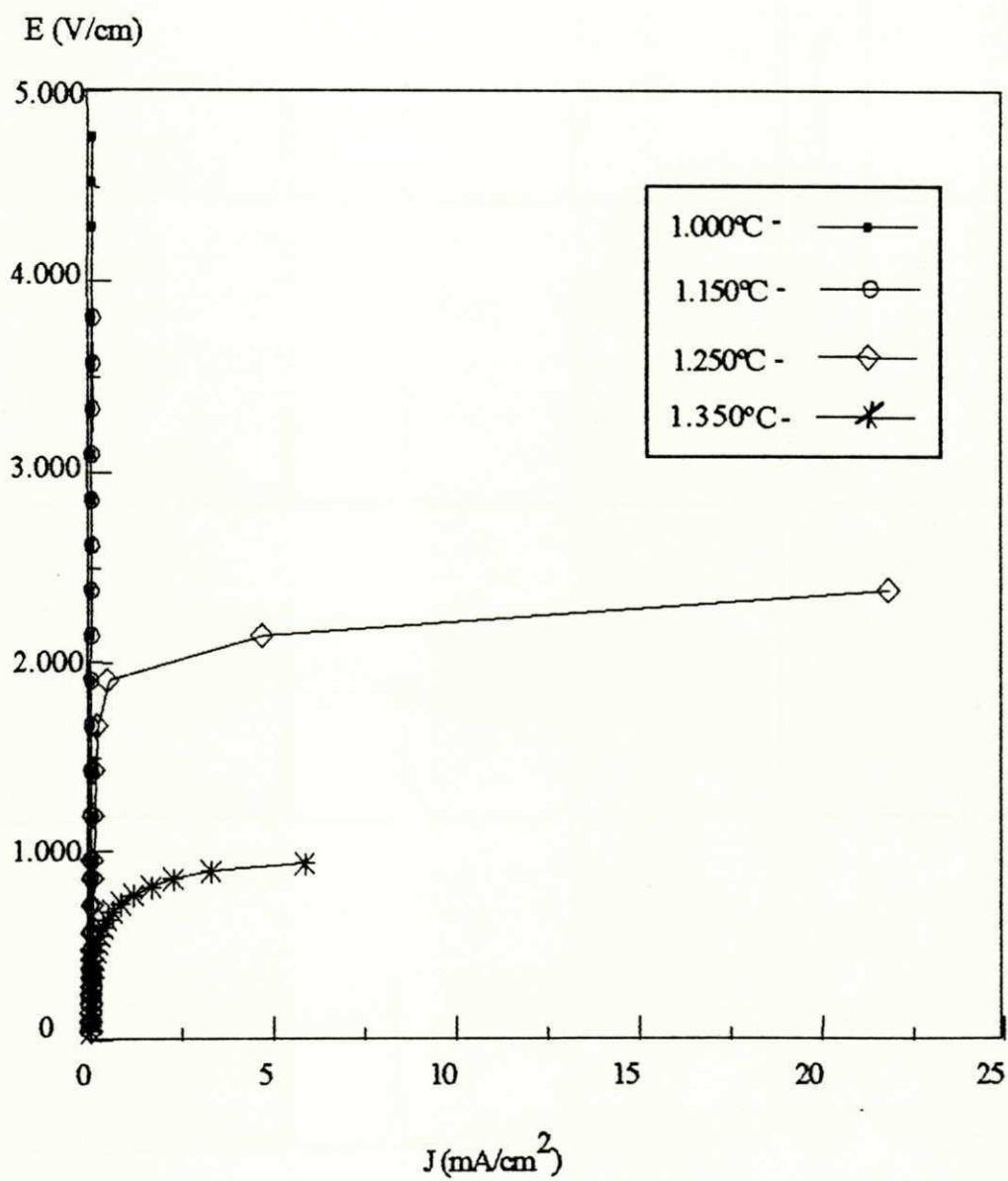


Figura 32 - Curvas Características Densidade de Corrente (J) versus Campo Elétrico (E) do Sistema 2 Sinterizado em diferentes Temperaturas.

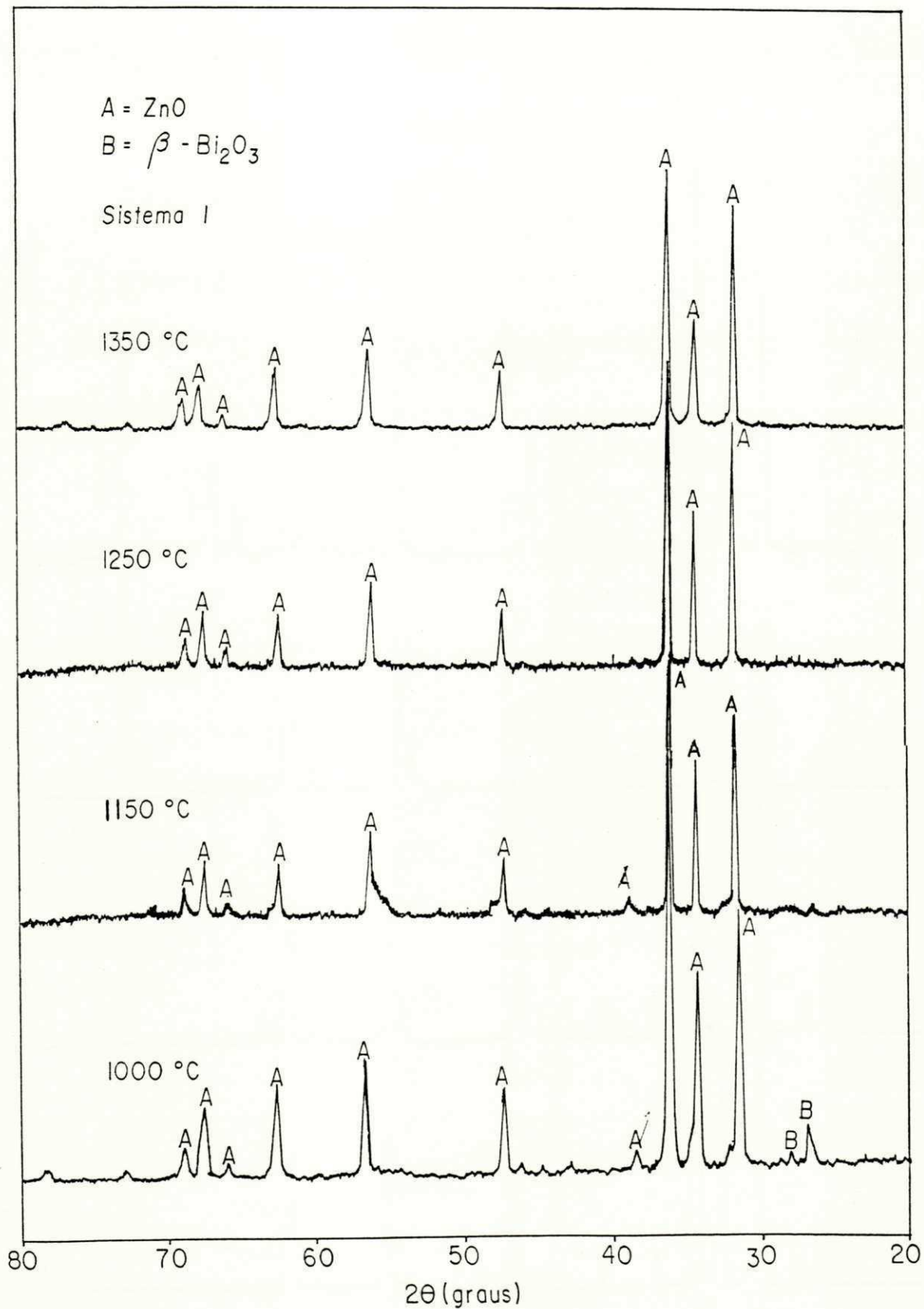


Figura 33 - Difratoogramas de Raios-X do Sistema I Sinterizado em diferentes Temperaturas.

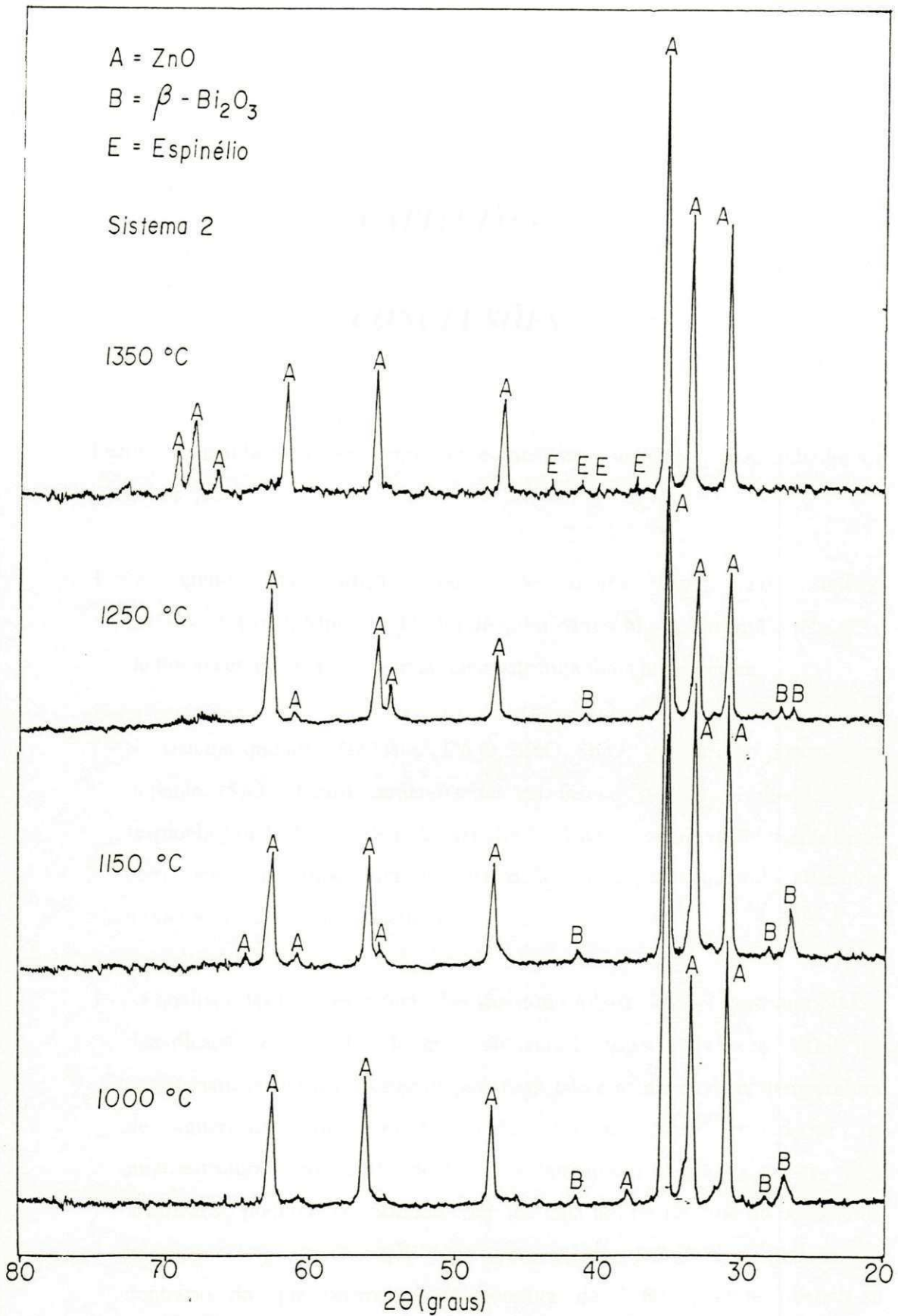


Figura 34 - Difratoqramas de Raios-X do Sistema 2 Sinterizado em diferentes Temperaturas.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Dentro das condições experimentais especificadas na realização deste trabalho foi possível concluir que:

- 1 - O efeito da adição de 0,5 mol% SiO_2 ao sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ foi de inibir o crescimento dos grãos de ZnO e de favorecer à formação de uma microestrutura mais homogênea.
- 2 - No sistema quinário $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ sem e com presença do dopante (SiO_2) foram caracterizadas as fases $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (espinélio) (a 1.350°C) além da fase ZnO. Observou-se alteração destas fases com o efeito da temperatura de sinterização e do dopante utilizado, alterando a microestrutura e características elétricas.
- 3 - As análises das microestruturas dos varistores à base de ZnO mostraram que a densificação e tamanho de grão são muito importantes para definir as características elétricas destes dispositivos. Isto é evidenciado na temperatura de sinterização de 1000°C , onde observa-se heterogeneidades na microestrutura como grãos de forma e tamanhos irregulares e fases sem localização preferencial, fazendo com que haja um decréscimo no coeficiente não-linear (α), apresentando para tanto valores próximos a unidade, ao contrário do que ocorreu a temperatura de 1250°C , onde observa-se coeficientes não lineares (α) altos e microestruturas bastante homogêneas.

4 - A parte da curva $J \times E$, na região ôhmica, informou sobre o desempenho do varistor no que se refere as perdas elétricas por condução de corrente de fuga, através da estrutura do material. Para os sistemas sinterizados a 1000°C , 1150°C , 1250°C e 1350°C observa-se que a corrente de fuga é baixa (Figuras 33 e 34). Este resultado indica que a potência dissipada pelas amostras varistoras é bastante pequena, constituindo-se em bons dispositivos no que se refere a essa propriedade.

5 - Os sistemas sinterizados à 1250°C foram os que apresentaram melhores características elétricas e microestruturais. Apresentando para tanto, valores do coeficiente não-linear (α) bastante promissor, isto é, 19,0 e 17,3 para os sistemas 1 e 2 respectivamente e campo de ruptura variando de 1440 a 1940 V/cm e corrente de fuga baixa, além de apresentar uma microestrutura bem homogênea e tamanhos de grãos bastante satisfatório.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Quando se conclui um trabalho de pesquisa não pensamos que este é o ponto final. Este é tão somente mais um degrau alcançado de uma escada, a qual não se vê o seu término. Daí, que a conclusão de um trabalho se torna um ponto de onde convergirão várias idéias e sugestões tentando-se chegar a um degrau cada vez mais elevado, ou seja, a trabalhos cada vez mais completos. Com isso, ficam algumas sugestões, abaixo relacionadas:

- 1 - Estudar o processo de conformação das amostras varistoras na tentativa de maximizar e melhorar a densificação dos corpos cerâmicos a verde e após sinterização.
- 2 - Avaliar o efeito da adição da sílica variando de $0,1 \leq x \leq 1$ %mol no sistema $(100-x) \text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ sinterizado a 1250°C / 1h.
- 3 - Estudar o efeito do tempo de sinterização a 1250°C , variando de 1h até 4h.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRITO, K. L. A. et al, *Influência da Sílica nas Características Elétricas e na Microestrutura do Varistor*, 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau-SC, Junho, 1994, (No Prelo).
- _____, *Influência da Adição de Óxidos Semi-Condutores nos Varistores à Base de ZnO*, Congresso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos-SP, Junho, 1992.
- CERVA, H. and RUSSWURM, W., *Microstructure and Crystal Structure of Bismuth Oxide Phases in Zinc Oxide Varistor Ceramics*, J.Am.Ceram. Soc., 71[7], p. 522-530, July, 1988.
- CLARKE, D. R., *The Microstructural Localization of The Intergranular Metal-Oxide Phase in a Zinc Oxide Varistor*, J.Appl.Phys., 49[4], p. 2407-2411, April, 1978.
- CORDARO, J. F., SHIPWAY, C. E. and SCHOTT, J. T., *Radiation Hardness of Zinc Oxide Varistor*, J. Appl. Phys, 61[1], p. 429-431, January, 1987.
- EDA, K., *Conduction Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramic*, J. Appl. Phys, 49[5], p. 2964-2972, May, 1978.
- _____, *Zinc Oxide Varistors*, IEEE Electrical Insulation Magazine, 5[6], p. 28-41, November/December, 1989.

EDA, K., INADA, M., and MATSUOKA, M., *Grain Growth Control in ZnO Varistors Using Seed Grains*, J. Appl. Phys., 54[2], 1095-1099, February, 1983.

EINZINGER, R., *Grain-Boundary Phenomena in ZnO Varistor*, In: PIKE, G.E., SEAGER, L., *Grain Boundaries in Semiconductors*, London, Elsevier, p. 343-355, 1982.

_____, *Metal Oxide Varistor*, Annu. Rev. Mater. Sci., 17, p. 299-321, 1987.

EMTAGE, P.R., *The Physics of Zinc Oxide Varistors*, J. Appl. Physics, 48[10], p. 4372-4384, October, 1977.

GUPTA, T. K., *Application of Zinc Oxide Varistor*, J. Am. Ceram. Soc., 73[7], p. 1817-1840, July, 1990.

GUPTA, T. K. and CARLSON, W. G., *A Grain Boundary Defect Model for Instability / Stability of a ZnO Varistors*, Journal of Materials Science, p.3487-3500, 1985.

INADA, M., *Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics*, J. Appl. Phys., 17[1], p. 1-10, January, 1978.

_____, *Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics*, Jpn. J. Appl. Phys., 19[3], p. 409-419, 1980.

KANAI, H., IMAI, M. and TAKAHASHI, T., *A High Resolution Transmission Electron Microscope Study of a Zinc Oxide Varistor*, Journal of Materials Science, [20], p. 3957-3966, 1985.

KIM, E.D., KIM, C.H. and OH, M.H., *Role and Effect of Co_3O_4 Additive on the Upturn Characteristics of ZnO Varistor*, J. Appl. Phys., 58[8], p. 3231-3235, October, 1985.

- KIM, J., KIMURA, T. and YAMAGUCHI, T., *Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bismuth Oxide*, J. Am Ceram. Soc., 72[8], p.1390-1395, August, 1989.
- KINGERY, W.D., SANDE, J. V. D. and MITAMURA, T., *A Scanning Transmission Electron Microscopy Investigation of Grain-Boundary Segregation in a ZnO.Bi₂O₃ Varistor*, In: EDA, K., *Zinc Oxide Varistor*, IEEE Electrical Insulation Magazine, 5 [6], p. 28-39, November/December, 1989.
- LEVINSON, L. M. and PHILIPP, H.R., *The ac Properties of Metal-Oxide Varistors*, J. Appl. Phys., 47, p.1117, 1976.
- _____, *The Physics of Metal Oxide Varistors*, J. Appl. Phys, 46[3], p.1332-1341, March, 1975.
- _____, *Zinc Oxide Varistors - A Review*, Ceramic Bulletin, 65[4], p.639-646, 1986.
- LING, H. C., YAN, F. M. and RHODES, W. W., *Monolithic Device With Dual Capacitor and Varistor Functions*, J.Am. Ceram. Soc, 72[7], p.1274-1276, July, 1989.
- LOU, L. F., *Current-Voltage Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Heterojunction*, J. Appl. Phys, 50[1], p.555-558, January, 1979.
- MAHAN, G. D., LEVINSON, L. M. and PHILIPP, H. R., *Single Grain Junctions Studies of ZnO Varistor - Theory and Experiment*, Appl.Phys. Lett, 33[9], p.830-832, November, 1978.
- _____, *Theory of Conduction in ZnO Varistor*, J. Appl. Phys. 50[4], p.2799-2811, April, 1979.

MATSUOKA, M., *Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics*, J. Appl. Phys., 10[6], p.736-746, June, 1971.

MORRIS, W.G., *Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics*, J. Am.Ceram.Soc., 56[7], p.360-364, July, 1973.

_____, *Physical Properties of The Electrical Barriers in Varistors*, J. Vac. Sci. Technol., 13[4], p.926-931, July/august, 1976.

MURAE, K., TSUDA, K. and NAGASAWA, I., *Non-Ohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide - Co₃O₄ Ceramics*, In: Smith, A. et alii, ac impedance measurements and V-I characteristics for Co, Mn, or Bi-doped ZnO, J. Appl Phys, 65[12], p.5119-5123, June, 1989.

NÓBREGA, M. C., *Relação entre Aspectos Microestruturais e Propriedades Elétricas de Cerâmica para Varistores*, Tese de Doutorado, Dept^o de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, 1990

OLSSON, E. et al, *The Microstructure of a ZnO Varistor Material*, J. Mater. Science, 20, p.4091-4098, 1985.

PADILHA, A. F., and FILHO, F. A., *Técnicas de Análise Microestrutural*, São Paulo, Hemus, 1985.

PHILIPP, H. R. and LEVINSON, L. M., *High-Temperatures Behavior of ZnO-Based Ceramic Varistor*, J. Appl.Phys, 50[1], p.383-389, January, 1979.

PRUDENZIATI, M., MASOERO, A. and RIETTO, A. M., *Conduction Mechanism and Flicker Noise in ZnO Varistor*, J. Appl. Phys, 58[1], p.345-350, July, 1985.

SANTANA, L. N. L., *Estudo do Efeito do Óxido de Titânio nas Propriedades Microestruturais e Elétricas de Varistores à Base de ZnO*, Dissertação de Mestrado, Dept^o de Engenharia Química, UFPb, 1993.

SANTHANAM, A.T., GUPTA, T. K. and CARLSON, W. G., *Microstructural Evolution of Multicomponent ZnO Ceramics*, J. Appl. Phys., 50[2], p.852-859, February, 1979.

SELIM, F.A., et al, *Low-Voltage ZnO Varistor: Device Process and Defect Model*, J. Appl. Phys., 51[1], p.765-768, 1980.

SENDA, T. and BRADT, R. C., *Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ Ceramics*, J. Am.Ceram. Soc., 73[1], p.106-144, January, 1990.

SOUZA SANTOS, P., *Tecnologia de Argilas - Aplicada às Argilas Brasileiras*, São Paulo, Edgard Blücher, 1975.

STUCKI, F., BRÜESCH, P. and GREUTER, F., *Electron Spectroscopic Studies of Electrically Active Grain Boundaries in ZnO*, J. Surfac Sci., [189], p.291-299, 1987.

SUNG, Y. G., KIM, H. C. and OH, M. H., *Effect of Grain Size Distribution on the Barrier Voltage of ZnO Varistor*, Advanced Ceramics Material. 2[4], p.841-847, May, 1987.

SUZUOKI, Y., et al *Electrical Properties of ZnO-Bi₂O₃ Thin Film Varistor*, J. Appl. Phys. D, 20, p.511-517, August, 1987.

TAKEMURA, T., et al, *Effects of Bismuth Sesquioxide on the Characteristics of ZnO Varistor*, J. Am.Ceram. Soc., 69[5], p.430-436, 1986.

WONG, J., *Microstructure and Phase Transformation in a Highly Nonohmic Metal Oxide Varistor Ceramic*, J. Appl. Phys., 46[4], p.1653-1659, April, 1975.

_____, *Barrier Voltage Measurement in Metal Oxide Varistors*, J. Appl. Phys., 47[11], p.4971-4974, November, 1976.

_____, *Sintering and Varistor Characteristics of ZnO-Bi₂O₃ Ceramics*, J. Appl. Phys., 51[8], p.4453-4459, August, 1980.

WONG, J. and MORRIS, W. G., *Microstructure and Phases in Nonohmic ZnO-Bi₂O₃ Ceramic*, Am. Ceram. Soc. Bull., 53[11], p.816-820, July 1974.

WONG, J., RAO, P. and KOCH, E. F., *Nature of an Intergranular Thin-Film Phase in a Highly Non-Ohmic Metal-Oxide Varistor*, J. Appl. Phys., 46[4], p.1827-1830, April, 1975.