

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

**ESTUDO DO EFEITO DO ÓXIDO DE TITÂNIO
NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E
ELÉTRICAS DE VARISTORES À BASE DE ZnO.**

LISIANE NAVARRO DE LIMA SANTANA

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
FEVEREIRO DE 1993**

LISIANE NAVARRO DE LIMA SANTANA

**ESTUDO DO EFEITO DO ÓXIDO DE TITÂNIO
NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E
ELÉTRICAS DE VARISTORES À BASE 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

1993



S232e Santana, Lisiane Navarro de Lima
Estudo do efeito do oxido de titanio nas propriedades microestruturais e eletricas de varistores a base de ZnO / Lisiane Navarro de Lima Santana. - Campina Grande, 1993. 81 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Materiais Nao-Metalicos 2. Metalografia I. Kiminami, Ruth H. G. Aliaga, Dra. II. Costa, Edson Guedes da, Msc. III. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) IV. Título

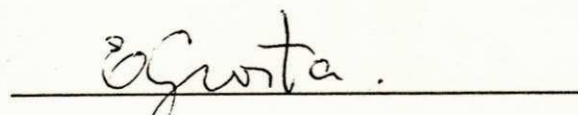
CDU 620.18(043)

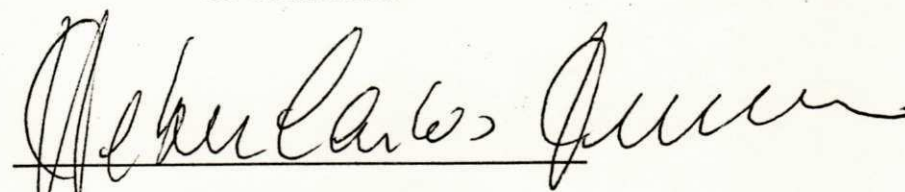
**ESTUDO DO EFEITO DO ÓXIDO DE TITÂNIO
NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E
ELÉTRICAS DE VARISTORES À BASE DE ZnO**

LISIANE NAVARRO DE LIMA SANTANA

BANCA EXAMINADORA


Profª Ruth H. G. A. Kiminami
Orientadora


Profª Edson Guedes da Costa
Co-orientador


Profª Heber Carlos Ferreira
Componente da banca

Campina Grande
Fevereiro/93

DEDICATÓRIA

A meus pais: João Galdino e Lalie; irmãos: Lillian, Liane, Lavoisier, Lysandro e em especial a Laércio, a meu esposo Márcio e a minha filha Ynnaiana dedico esta dissertação pela ajuda, compreensão e incentivo que recebi de todos.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À professora Dra. Ruth H. G. Aliaga Kiminami pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Edson Guedes da Costa pelo auxílio prestado na parte elétrica experimental deste trabalho, pelas sugestões apresentadas e co-orientação.

Ao professor João Baumgartner pelas sugestões e discussões apresentadas.

Aos colegas de pesquisa: Kalina Lígia, Lídice, Múcio, Núbia e Raniere.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais do DEMa da UFSCar, pelo auxílio prestado nas análises realizadas.

À Alberto do Laboratório de Materiais USP - São Carlos pelo serviço de microscopia eletrônica de varredura.

À profª Maria Cláudia pelo incentivo, e aos professores, funcionários e colegas que de uma forma ou de outra colaboraram para a conclusão desta Dissertação de Mestrado.

À José Nazareno pela ajuda prestada na composição do texto assim como à Joselito quando da contribuição no desenho das figuras.

Ao CNPq/RHAE pelo apoio financeiro.

LISTA DE SÍMBOLOS

- D_{Zn} – dopante doador
 V_{Zn} – vacâncias de zinco
 V_o – vacâncias de oxigênio
 J – densidade de corrente
 E – campo elétrico
 U_v – tensão de operação para CA
 U_G – tensão de operação para para CC
 α – coeficiente não linear
 I – corrente
 V – tensão
 E_r – campo de ruptura do dispositivo
 n – número de barreiras
 v_g – tensão de ruptura por barreira
 D – espaçamento entre os eletrodos
 t – espessura da camada isolante
 d – tamanho do grão
 D – íons trivalentes substitucionais
 V_o' – vacâncias de oxigênio monoionizada
 V_o'' – vacâncias de oxigênio duplamente ionizada
 Zn' – zinco intersticial monoionizado
 Zn'' – zinco intersticial duplamente ionizado
 V_{Zn}' – vacância de zinco monoionizada
 V_{Zn}'' – vacância de zinco duplamente ionizada
 A' – constante de Richardson
 T – temperatura
 E_e – altura da barreira de potencial
 β – grandeza característica do material
 K – constante de Boltzman
 e – carga eletrônica
 ϵ_o – constante dielétrica do vácuo
 ϵ_{int} – constante dielétrica dos grãos de ZnO dopados
 x – porcentagem em mol de TiO_2
 A – região de pré-ruptura
 B – região de ruptura
 C – região de alta corrente

- U_p – tensão residual
 U_v – tensão de operação para CA
 U_G – tensão de operação para CC
 E_v – energia da banda de valência
 E_c – energia da banda de condução
 E_F – energia de Fermi
 W – largura da camada intergranular
 d_L e d_r – camadas de depleção de ambos os lados do contorno de grão

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I – Progresso em pesquisas do mecanismo de condução de varistores de ZnO.	18
TABELA II - Propriedade elétrica e tamanho médio de grão de cerâmicas de ZnO com vários aditivos combinados.	21
TABELA III - Valores do coeficiente não linear (α) e da tensão de ruptura obtidos para o sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1150°C, 1200°C, 1250°C, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% mol.	53
Tabela IV - Valores de densidade de corrente e campo elétrico em função da adição de TiO_2 para o sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	69
Tabela V - Valores de densidade de corrente e campo elétrico em função da adição de TiO_2 para o sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ sinterizado à 1200°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	69
Tabela VI - Valores de densidade de corrente e campo elétrico em função da adição de TiO_2 para o sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ sinterizado à 1250°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	70
Tabela VII - Valores de densidade de corrente e campo elétrico em função da adição de TiO_2 para o sistema $98\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2$ sinterizado à 1150°C, 1200°C e 1250°C.	70
Tabela VIII - Valores de densidade de corrente e campo elétrico em função da adição de TiO_2 para o sistema $97,7\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot 0,3\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C, 1200°C e 1250°C.	71
Tabela IX - Valores de densidade de corrente e campo elétrico em função da adição de TiO_2 para o sistema $97,5\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot 0,5\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C, 1200°C e 1250°C.	71
Tabela X - Valores de densidade de corrente e campo elétrico em função da adição de TiO_2 para o sistema $97,3\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot 0,7\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C, 1200°C e 1250°C.	72
Tabela XI - Valores de densidade de corrente e campo elétrico em função da adição de TiO_2 para o sistema $97,0\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot 1,0\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C, 1200°C e 1250°C.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Resistência dependente da tensão	02
Figura 2 – Estrutura cristalina do ZnO	04
Figura 3 – Defeitos pontuais	05
Figura 4 – Diagrama de nível de energia de ZnO	06
Figura 5 – Diagrama de bandas de energia para dois grãos semicondutores	07
Figura 6 – Descrição sistemática da microestrutura do varistor de ZnO	08
Figura 7 – Modelo em bloco do varistor de ZnO	09
Figura 8 – Estruturas dos contornos de grãos	11
Figura 9 – Curva de densidade de corrente, J, versus campo elétrico E.	13
Figura 10 – Curvas de características corrente-tensão de dois varistores de ZnO	17
Figura 11 – Modelo de defeito atômico no contorno de grão	19
Figura 12 – Fluxograma das etapas do processamento dos varistores de ZnO	26
Figura 13 – Curvas de aquecimento empregados	28
Figura 14 – Difração de raios-X por um cristal	30
Figura 15 – Processo de interação possíveis durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida	31
Figura 16 – Medida de densidade de corrente versus campo elétrico em função de adição de TiO_2 para o sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1150°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	35
Figura 17 – Difractogramas de raios-X do sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1150°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	36

Figura 18 – Microestruturas do sistema $(98,0 - x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1150°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	37
Figura 19 – Medida de densidade de corrente versus campo elétrico em função da adição de TiO_2 para o sistema $(98,0 - x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1200°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	40
Figura 20 – Difratogramas de raios-X do sistema $(98,0 - x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1200°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	41
Figura 21 – Microestruturas do sistema $(98,0 - x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1200°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	42
Figura 22 – Medida de densidade de corrente versus campo elétrico em função da adição de TiO_2 para o sistema $(98,0 - x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1250°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	45
Figura 23 – Difratogramas de raios-X do sistema $(98,0 - x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1250°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	46
Figura 24 – Microestruturas do sistema $(98,0 - x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1250°C por 1 hora, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.	47
Figura 25 – Difratogramas de raios-X do sistema $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$	54
Figura 26 – Microestruturas do sistema $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$ sinterizado à 1150°C, 1200°C, 1250°C.	55
Figura 27 – Medida de densidade de corrente versus campo elétrico em função da temperatura de sinterização para o sistema $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$.	56
Figura 28 – Difratogramas de raios-X do sistema $97,7\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,3\text{TiO}_2$.	57
Figura 29 – Microestruturas do sistema $97,7\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,3\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C, 1200°C, 1250°C.	58
Figura 30 – Medida de densidade de corrente versus campo elétrico em função da temperatura de sinterização para o sistema $97,7\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,3\text{TiO}_2$.	59
Figura 31 – Difratogramas de raios-X do sistema $97,5\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,5\text{TiO}_2$.	60
Figura 32 – Microestruturas do sistema $97,5\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,5\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C, 1200°C, 1250°C.	61

- Figura 33 – Medida de densidade de corrente versus campo elétrico em função da temperatura de sinterização para o sistema $97,5\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,5\text{TiO}_2$. 61
- Figura 34 – Difractogramas de raios-X do sistema $97,3\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,7\text{TiO}_2$. 63
- Figura 35 – Microestruturas do sistema $97,3\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,7\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C , 1200°C , 1250°C . 64
- Figura 36 – Medida de densidade de corrente versus campo elétrico em função da temperatura de sinterização para o sistema $97,3\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,7\text{TiO}_2$. 65
- Figura 37 – Difractogramas de raios-X do sistema $97,0\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.1,0\text{TiO}_2$. 66
- Figura 38 – Microestruturas do sistema $97,0\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.1,0\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C , 1200°C , 1250°C . 67
- Figura 39 – Medida de densidade de corrente versus campo elétrico em função da temperatura de sinterização para o sistema $97,0\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.1,0\text{TiO}_2$. 68

RESUMO

Neste trabalho foi estudado a influência do óxido de titânio nas propriedades microestruturais e elétricas do sistema varistor ($\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$) sinterizado à 1150°C, 1200°C e 1250°C durante 1 h. A caracterização elétrica foi feita através de medidas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. Por outro lado, as caracterizações microestrutural e de fases cerâmicas foram obtidas através de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. O sistema varistor com 1,0% em mol de TiO_2 e sinterizado à 1150°C apresentou melhores propriedades elétricas. A melhoria das propriedades elétricas está relacionada com as mudanças microestruturais ocorridas com a adição do TiO_2 . Para os sistemas sinterizados à 1200 e 1250°C foi observado uma queda nas características elétricas. A presença de poros e tamanhos de grão heterogêneos, provavelmente afetaram as propriedades varistoras. Foi observado a formação da fase Zn_2TiO_4 quando ao sistema sinterizado à 1200°C e 1250°C foram adicionados 0,7 e 1,0 mol% de TiO_2 . Esta fase pode ter comprometido as características elétricas e microestruturais das amostras, sendo evidenciada pela função condutora.

ABSTRACT

In this work the titanium oxide influence on the electrical properties of varistor system ($\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$) was studied. This system was sinterized at 1150°C , 1200°C and 1250°C during 1 hour. The electrical characterization was made by measurements of current density versus applied electrical field. On the other hand, the microstructural and ceramic phases characterizations were made by scanning electronic microscopy and X-ray pattern observations. The varistor system containing 1,0% mol of TiO_2 and sinterized at 1150°C showed the best electrical properties. The enhancement electrical properties is due to microstructural change caused by TiO_2 addition. It was observed a decreased electrical properties in the systems sinterized at 1200°C and 1250°C . Microvoides and heterogeneous grains dimensions probably has negative influence on the varistor properties. The Zn_2TiO_4 phase formation was observed when to the system sinterized at 1200°C and 1250°C were added 0,7 e 1,0% mol of TiO_2 . This phase that is conductor, may be affect negatively the electrical and microstructural characteristics of the samples.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	02
2.1 - Varistores	02
2.2 - Química dos Varistores	04
2.3 - Microestrutura dos Varistores	08
2.4 - Propriedades Elétricas	12
2.5 - Mecanismo de Condução de Varistores de ZnO	17
2.6 - Efeito dos Aditivos	21
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 - Material Utilizado	25
3.2 - Sistemas Estudados	25
3.3 - Preparação das Amostras	26
3.4 - Técnicas Experimentais	29
3.4.1 - Difração de Raios-X	29
3.4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
3.5 - Caracterização Elétrica	32
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 - Influência do TiO_2 no Sistema $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$ Sinterizado a 1150°C	33
4.1.1 - Caracterização Elétrica	33
4.1.2 - Caracterização das Fases por Difração de Raios-X	34
4.1.3 - Caracterização Microestrutural	34
4.2 - Influência do TiO_2 no Sistema $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$ Sinterizado a 1200°C	38
4.2.1 - Caracterização Elétrica	38
4.2.2 - Caracterização das Fases por Difração de Raios-X	39
4.2.3 - Caracterização Microestrutural	39
4.3 - Influência do TiO_2 no Sistema $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$ Sinterizado a 1250°C	43
4.3.1 - Caracterização Elétrica	43
4.3.2 - Caracterização das Fases por Difração de Raios-X	43
4.3.3 - Caracterização Microestrutural	44
4.4 - Efeito da Temperatura de Sinterização	48
4.4.1 - Sistema $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$	48

4.4.2 - Sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ x = 0,3 % mol	49
4.4.3 - Sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ x = 0,5 % mol	50
4.4.4 - Sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ x = 0,7 % mol	50
4.4.5 - Sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ x = 1,0 % mol	51
 CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	 73
CAPÍTULO VI - SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

I. INTRODUÇÃO

Os varistores de óxido de zinco são dispositivos cerâmicos que apresentam características corrente-tensão não linear e capacidade de absorver surtos, os quais são bastante usados como protetores em linhas de energia elétrica ou circuitos eletrônicos.

As características elétricas dos varistores de ZnO são fortemente influenciadas pelos tipos de aditivos utilizados e pelas condições de sinterização. Vários estudos vem sendo feitos com o objetivo de se atingir uma composição ideal assim como um melhor processamento, o qual controla a microestrutura dos varistores.

Existem vários tipos de varistores, os quais apresentam características físicas e de operação diferentes. Entre os varistores mais usados, os de cerâmica à base de ZnO apresentam um conjunto de características que os tornam próprios para a produção de dispositivos de proteção mais eficientes do que os convencionais à base de SiC nas aplicações de média e alta tensão e competem com os diodos de silício do tipo Zener por causa do seu baixo custo nas aplicações de baixa tensão.

O objetivo do presente estudo consistiu em verificar o efeito da influência do TiO_2 nas propriedades microestruturais e elétricas do sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ quando sinterizado à 1150°C , 1200°C e 1250°C por 1 h.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Varistores

Varistores de óxido de zinco são resistores obtidos de materiais semicondutores, com características corrente-tensão altamente não linear.

Varistores de ZnO são reconhecidos por vários nomes, tais como: resistores não-linear, resistores variáveis, absorvedores de surtos, protetores de surtos, Gupta (1990).

As principais características dos varistores de ZnO são: alta característica não-ôhmica, alta capacidade de absorção de energia, baixa tensão residual, baixa corrente de fuga e rápida resposta frente a surtos de tensão, Bowen et al (1983) e Harder (1985).

A Fig. 1 mostra uma das mais importantes características do varistor, a sua resistência diminui com a tensão e este comportamento é simétrico em relação à polaridade da tensão, desta maneira os varistores podem ser usados em campos CA e CC, Nóbrega (1990).

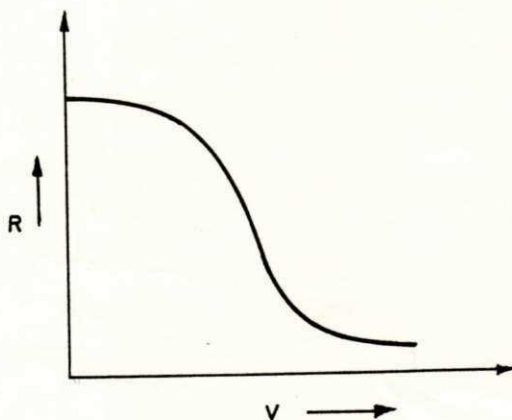


FIG. 1 - RESISTÊNCIA DEPENDE DA TENSÃO

O principal constituinte deste dispositivo é o ZnO, um semiconductor tipo n, usualmente $\geq 95\%$ em mol, em adição ao óxido de zinco, o varistor contém outros óxidos metal, tais como Bi_2O_3 , CO_3O_4 , MnO_2 , NiO , TiO_2 , Sb_2O_3 , MgO , etc. Estes óxidos têm uma função bem definida dentro das propriedades varistoras. Os óxidos semicondutores tipo-p formam solução sólida com o ZnO, Tanouti et al (1982), segregando na região de contorno de grão, proporcionando a formação da junção n-p. Os principais óxidos deste grupo são: CoO e MnO_2 . Alguns óxidos metal que são adicionados ao ZnO, que também formam solução sólida, podem modificar a condutividade do ZnO, tornando-o mais condutor. Outros óxidos, tais como Bi_2O_3 e Sb_2O_3 formam uma segunda fase entre alguns grãos de ZnO.

A principal aplicação dos varistores à base de ZnO é como supressores de surtos de origem atmosférica e de chaveamento, em linhas de energia elétrica, a segunda maior aplicação é proteção de surtos em circuitos de tensões relativamente baixa e a terceira aplicação é estabilidade de tensão, especialmente para altas tensões acima de 10KV e em baixas correntes, menor do que 1mA, Eda (1989).

Os novos materiais cerâmicos substituem com grandes vantagens outros varistores tradicionais como diodos Zener e carboneto de silício (SiC), devido principalmente ao seu elevado coeficiente não linear ($\alpha \geq 50$), alta absorção de energia nos contornos de grão e baixa corrente de fuga, Pianaro (1988). Atualmente, estes resistores podem ser encontrados em televisores, fornos de microondas, telefones, automóveis, nos equipamentos da indústria eletrônica em geral, Nóbrega (1989).

2.2 Química dos Varistores

O ZnO puro é um semiconductor tipo-n não estequiométrico com um comportamento I-V linear, Gupta (1990). A estrutura cristalina do ZnO resulta da ligação de átomos de zinco a átomos de oxigênio, cada um destes coordenados tetraedricamente um com o outro (Fig. 2). Devido à diferença entre os tamanhos dos íons de zinco e de oxigênio, os cristais de ZnO contém espaços abertos relativamente grandes; esses espaços vazios desempenham um papel importante em muitas das propriedades físicas e químicas do ZnO: o espaço vazio na estrutura de ZnO comporta diversos tipos de átomos em solução sólida e ainda propicia a difusão de espécies pelos espaços intersticiais da rede, Nóbrega (1990).

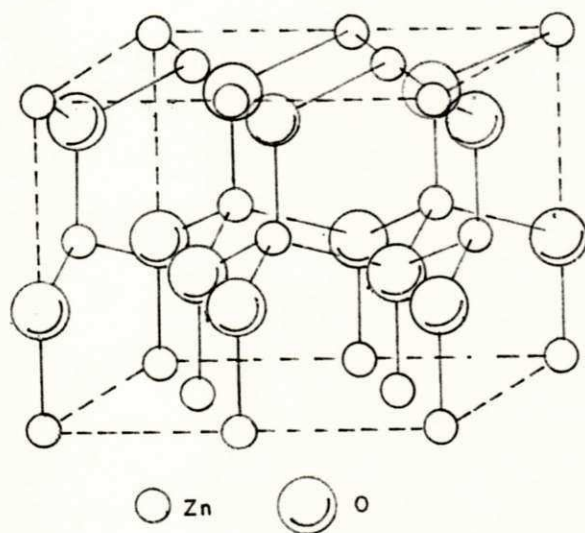


FIG. 2 — ESTRUTURA CRISTALINA DE ZnO
(WURTZITE)

A microestrutura do ZnO apresenta dois tipos de defeitos pontuais: defeito Frenkel e defeito Schottky (Fig. 3), Kingery et al (1975). Estes defeitos quando ionizados atuam como doadores e receptores de elétrons. Os átomos de

zinco intersticiais e vacâncias de oxigênio agem como doadores e podem ser mono ou duplamente ionizados, Sato (1983). As vacâncias de zinco agem como receptores de elétrons que também podem ser mono ou duplamente ionizados, Sato (1983).

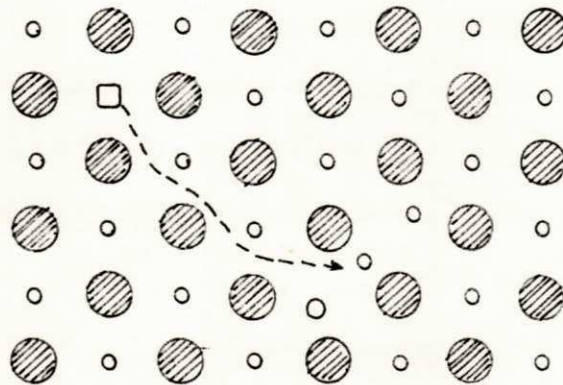


FIG. 3 - DEFEITO PONTUAL : DEFEITO FRENKEL

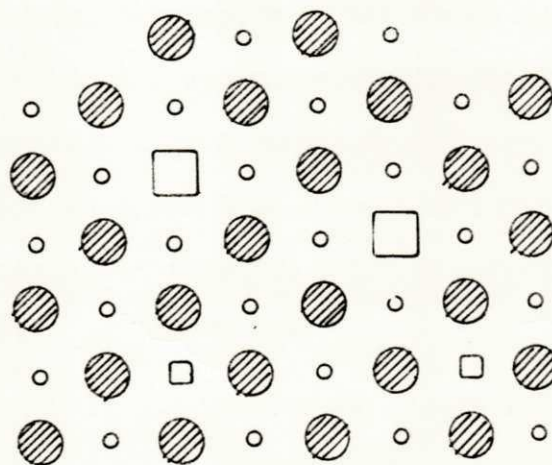


FIG. 3 - DEFEITO PONTUAL : DEFEITO SCHOTTKY

A descontinuidade entre as bandas de valência e de condução do ZnO tem sido determinada ser 3,3eV por estudos óticos, e formada termodinamicamente de defeitos naturais que ocupam os níveis doadores e aceitadores dentro da banda gap Fig. 4. O zinco intersticial tem a mais rápida taxa de difusão entre os defeitos naturais, o que caracteriza bem a condutividade do tipo-n que aparece devido ao excesso de zinco intersticial na rede, Gupta (1990).

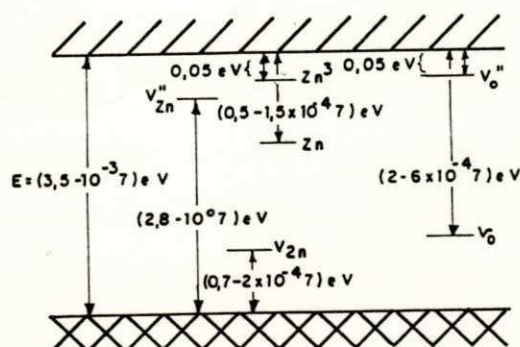


FIG. 4 - DIAGRAMA DE NÍVEL DE ENERGIA DE ZnO

As vacâncias de zinco são receptores de elétrons, uma energia de 0,7eV é necessária para a primeira ionização e 2,8eV para a segunda. As vacâncias de oxigênio são doadoras de elétrons, uma energia de ativação de 0,05eV é necessária para a primeira ionização e uma energia de 2eV para a segunda. Os átomos intersticiais de zinco são doadores de elétrons uma energia de ativação para a monoionização do zinco intersticial é da ordem de 0,05 eV enquanto para a dupla ionização é de 0,2eV.

Einzinger (1982), tem demonstrado que um defeito induzido na barreira potencial pode ser formada pela migração desigual de defeitos, sem a necessidade de uma camada intergranular separada fisicamente para explicar a barreira como foi intencionado por Matsuoka (1971). O que mostra que, com um dopante

doador (íons trivalentes) $[D_{Zn}]$, o contorno de grão tornar-se rico em vacâncias de zinco $[V_{Zn}]$ (um aceitador) e pobre em concentração de vacâncias de oxigênio $[Vo]$ (um doador) durante resfriamento de altas temperaturas. O excesso de $[V_{Zn}]$ e a deficiência de $[Vo]$ no contorno de grão faz aumentar a altura da barreira, Gupta (1990).

O conhecimento da estrutura de defeitos do ZnO puro é importante para a compreensão do efeito dos óxidos metálicos que entram na composição da cerâmica à base de ZnO, Nóbrega (1990), a incorporação destes óxidos (Bi_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , TiO_2 , Sb_2O_3 , etc.) produz defeitos atômicos no grão e no contorno de grão, com os átomos doadores dominando a camada de depleção e os átomos aceitadores dominando o contorno de grão. Os defeitos atômicos geram estados eletrônicos no interior da banda de energia proibida fazendo com que a região de contorno de grão se comporte eletronicamente de uma forma diferente do interior do grão. A distribuição das bandas de energia do grão e do contorno de grão pode ser representada como na Fig. 5a. A Fig. 5b representa os níveis de energia das bandas de valência e condução entre os dois grãos e o contorno entre eles, em condições de equilíbrio, Nóbrega et al (1989), o que implica na formação de uma barreira potencial.

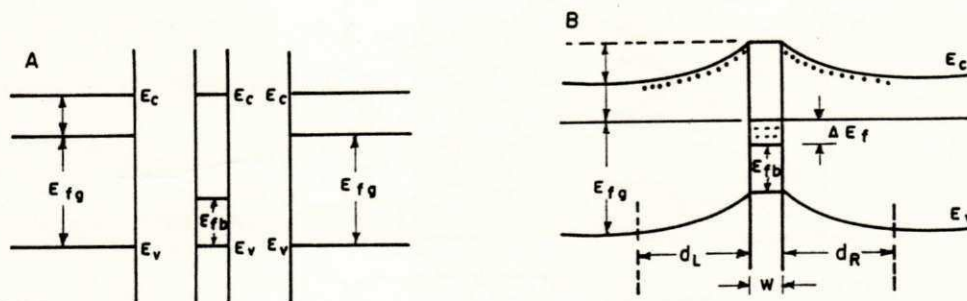


FIG. 5 - DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA PARA DOIS GRÃOS SEMICONDUTORES E SUAS REGIÕES DE CONTOURNO. (A) A REGIÃO DE CONTOURNO E DO INTERIOR DO GRÃO COMO SE FOSSEM MATERIAIS NEUTROS. (B) CURVATURA DAS BANDAS E O AUMENTO DO NÍVEL DE FERMI NO CONTOURNO DE GRÃO, QUE OCORRE QUANDO OS MATERIAIS ESTÃO EM EQUILÍBRIO.

2.3 Microestrutura dos Varistores

A microestrutura pode ser considerada como um parâmetro de fundamental importância para os varistores de ZnO, pois as propriedades varistoras estão relacionadas diretamente com a microestrutura dos corpos cerâmicos.

Os varistores são produzidos por uma técnica de sinterização cerâmica padrão, a qual dá origem a uma estrutura compreendida de grãos condutores, cercados por camadas ou barreiras isolantes extremamente finas, as quais estão enriquecidas com alguns cátions aditivos (Bi, Pr, Co, Mn, etc.) que segregam nos contornos de grão, Levinson et al (1986), essas barreiras isolantes não são fases separadas, elas estão dentro dos grãos de ZnO na interface grão-grão. A microestrutura resultante é mostrada na Fig. 6, a qual é composta de grãos condutores, de tamanhos d , circundados por uma camada extremamente fina, Clarke (1989) e Morris et al (1975), a corrente flui entre os eletrodos como indicado.

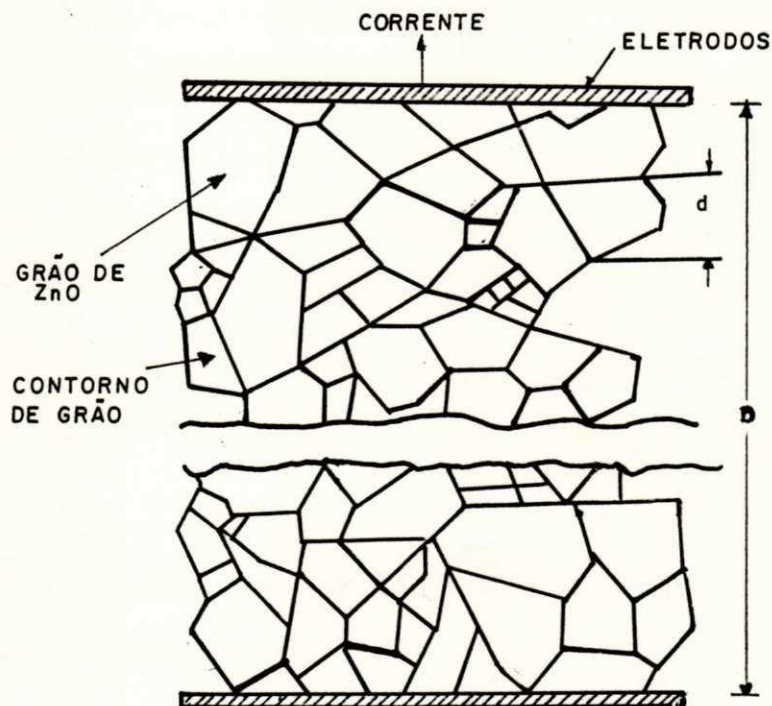


FIG. 6 - DESCRIÇÃO SISTEMÁTICA DA MICROESTRUTURA DO VARISTOR DE ZnO

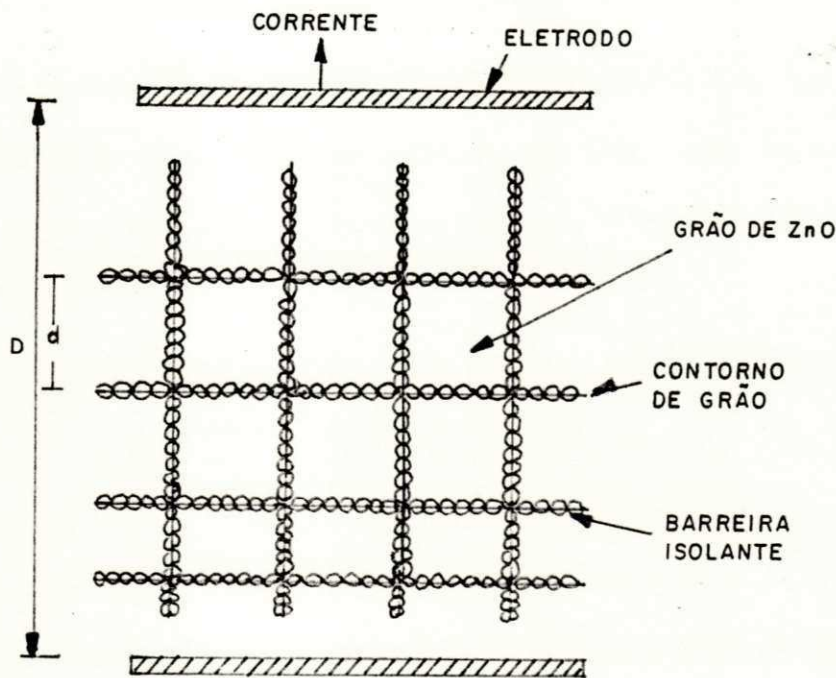


FIG. 7 — MODELO EM BLOCO DO VARISTOR DE ZnO

Para analisar o comportamento varistor é útil representar a sua microestrutura pelo modelo em bloco mostrado na Fig. 7. Este modelo presume que o dispositivo é composto de cubos de ZnO condutores de tamanho d separados por uma região de barreira isolante, de espessura t . A formação de barreiras isolantes é devido a captura de elétrons pelas impurezas aceitadoras no contorno de grão. A captura dos elétrons produz uma superfície carregada negativamente em cada lado do contorno de grão. O grão de ZnO , que cedeu elétrons apresenta assim, uma superfície carregada positivamente. Desta maneira íons monovalentes tendem a aumentar a resistividade do ZnO pela criação de armadilhas de elétrons e íons trivalentes diminuem a resistividade por aumentar a concentração de elétrons condutores, Hauffe et al (1950).

Através da Fig. 7 observa-se que as características elétricas dos varistores de ZnO estão relacionadas com o volume do material. Cada contorno entre dois grãos de ZnO adjacentes representa um pequeno varistor, o corpo cerâmico como um todo é portanto uma grande rede destes micro-varistores conectados juntos em série e em paralelo, Greuter et al (1989). Em cada contorno de grão uma barreira potencial está presente a qual controla a transferência de corrente de um grão para o próximo. Uma queda de tensão através do contorno de grão aparece pela aplicação de uma tensão externa, que é conhecida como tensão de ruptura e é da ordem de ≈ 2 a 4 V/contorno de grão, Morris (1976) e Levinson et al (1975).

As microestruturas nos contornos de grão podem ser classificados em três tipos de estruturas, Olsson et al (1985) e Stucki et al (1987), como mostrado na Fig. 8. A primeira (tipo I) apresenta o contorno de grão com uma camada intergranular rica em Bi_2O_3 , relativamente espessa. Com a aproximação das partículas, a camada intergranular rica em Bi_2O_3 torna-se mais fina (tipo II). Nos pontos de contato (tipo III), mostrado na Fig. 8, o Bi, Co e uma quantidade em excesso de íons de oxigênio foi detectada na região interfacial nos contornos de grão, com uma espessura de vários nanômetros.

Existem várias razões para a redução da camada intergranular rica em Bi_2O_3 , primeiro, Bi_2O_3 evapora durante a sinterização em 1200°C ; segundo, precipitação de óxidos para a fase líquida de Bi_2O_3 ocorre durante o resfriamento porque a fase líquida de Bi_2O_3 pode conter um número de íons, tais como Zn, Co, Mn e Sb, Eda (1989).

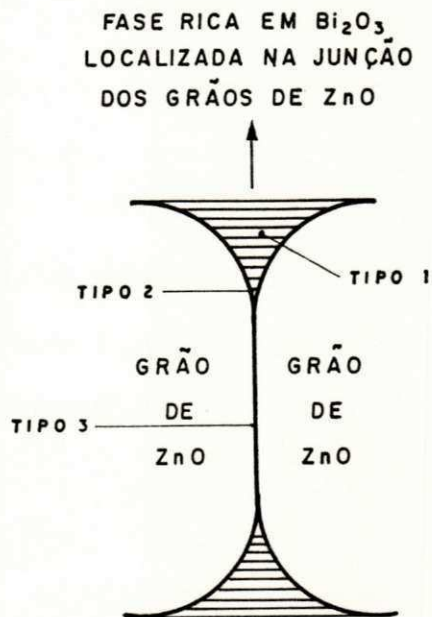


FIG. 8 — ESTRUTURAS DOS CONTORNOS DE GRÃOS

Embora a fase rica em bismuto possa se localizar em diferentes regiões da microestrutura, Clarke (1978), mostrou estatisticamente que a maioria dos grãos de ZnO são destituídos de uma fase intergranular contínua rica em bismuto, prevalecendo o contato grão-grão.

Segundo trabalhos realizados por, Nóbrega et al (1989), os varistores com melhores propriedades elétricas apresentam as fases ricas em bismuto presentes principalmente em aglomerados aleatoriamente dispersos. Os varistores que apresentam as fases intergranulares ricas em bismuto infiltradas na maior parte dos grãos de óxido de zinco não apresentam boas propriedades elétricas. A presença de fases ricas em bismuto infiltradas entre os contornos contribui com mecanismos de condução de íons que modificam as características elétricas das barreiras tipo Schottky formadas nas interfaces entre os grãos de óxido de zinco.

Investigações microestruturais mostram que o comportamento não ôhmico dos varistores de ZnO não pode ser atribuído a um filme fino contínuo de fase isolante que separa os grãos semicondutores de ZnO como previamente acreditava-se. Constatou-se que a fase rica em Bi_2O_3 localiza-se preferencialmente na junção de três ou quatro grãos, exibindo um ângulo de contato de aproximadamente 60° ao se aproximar da interface ZnO-ZnO, evidenciando, portanto, que ela não molha completamente os grãos de ZnO, Morris (1976), Clarke (1978) e Cerva et al (1988).

2.4 Propriedades Elétricas

As propriedades elétricas dos varistores de ZnO, como em muitos semicondutores policristalinos, são controladas pela microestrutura da cerâmica, ou seja, dependem do tamanho de grão, número de barreiras que forma-se ao redor do contorno de grão, altura da barreira, tipos dos dopantes, etc.

A principal propriedade de um varistor de ZnO é a característica tensão-corrente (I-V) não linear, esta não linearidade dos varistores está associada à presença das barreiras elétricas nos contornos de grão. As características elétricas que fazem o varistor de ZnO atrativos são: a alta não linearidade, baixa corrente de fuga e alta capacidade de absorção de energia.

Os varistores são instalados em paralelo com o componente ou equipamento que se quer proteger, quando um surto atinge o varistor, este sofre uma mudança brusca de estado de isolante para condutor, permitindo a passagem da corrente para a terra. Esta mudança é rápida e totalmente reversível. A Fig. 9 mostra a curva de densidade de corrente, J, versus campo elétrico, E, para um varistor de ZnO, na qual três regiões podem ser diferenciados, Greuter et al (1989). Alguns autores também expressam

graficamente a curva característica dos varistores, em termos de corrente e tensão (I x V) Fig. 10, que devidamente multiplicado por suas dimensões físicas equivalem a curva de densidade de corrente x campo elétrico (J x E).

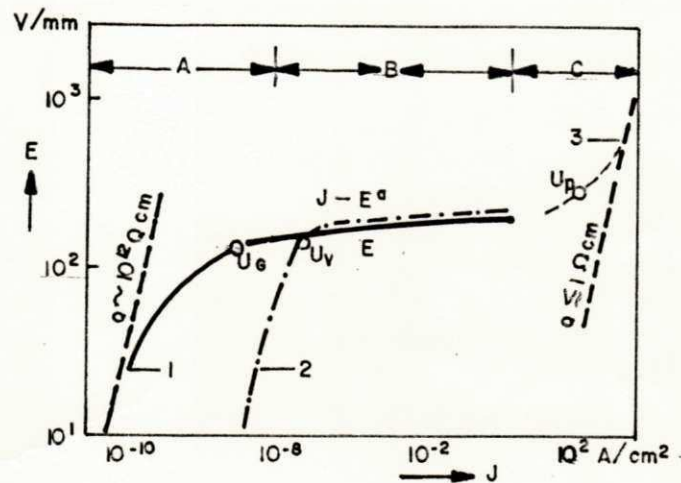


FIG. 9 — CURVA DE DENSIDADE DE CORRENTE VERSUS CAMPO ELÉTRICO

Região de baixa corrente

Na região linear (de baixa corrente) a característica densidade de corrente-campo elétrico (J-E) é ôhmica, esta região tem sido denotada "prebreakdown" e fisicamente corresponde ao transporte muito baixo de corrente de fuga. A corrente CA é cerca de 2 ordem de magnitude maior do que a corrente CC para uma dada tensão de operação, Gupta (1990). Durante o sistema normal de operação no qual não ocorrem surtos de tensão, a tensão aplicada é o valor da tensão de operação (U_v para CA ou U_G para CC).

Região de corrente intermediária

A região de ruptura – a região de maior importância para uma variedade de aplicações – é caracterizada pela não linearidade na curva tensão-corrente, ou seja, o dispositivo conduz uma grande quantidade de corrente para um pequeno aumento de tensão.

Esta região é descrita quantitativamente por um expoente não linear α , o qual corresponde a inclinação da curva J-E na Fig. 9, e é definida por, Gupta (1990):

$$\alpha = \frac{d \ln I}{d \ln V}$$

$\alpha \rightarrow$ coeficiente não-linear

$I \rightarrow$ corrente

$V \rightarrow$ tensão

Na prática, entretanto, o valor do coeficiente não linear (α) é estimado entre duas correntes desejadas e tensões correspondentes por:

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

onde V_1 e V_2 são as tensões nas correntes I_1 e I_2 ($I_1 > I_2$)

Quanto maior o valor de α , melhor o varistor, Gupta (1990). Se $\alpha = 1$, o dispositivo é ôhmico, isto é, a corrente é proporcional a tensão. Se $\alpha \rightarrow \infty$ tem-se um varistor perfeito, isto é, a corrente varia infinitamente para pequenas mudanças na tensão aplicada, Levinson et al (1986). O expoente α é maior ou igual a 50 em um varistor típico de ZnO.

A localização exata da transição da região linear para a não linear é muito difícil de se determinar em muitos varistores, alguns autores, Matsuoka (1971) e Levinson et al (1986), definem macroscopicamente a tensão de ruptura (tensão que corresponde a passagem de isolante para condutor, ou seja, região linear para a região não-linear) na densidade de corrente de 1mA/cm².

O efeito varistor em cerâmica à base de ZnO origina-se da tensão que o elétron tem que superar. Para suplantarmos a barreira é necessário uma energia de aproximadamente 3,2eV, Hennings et al (1990), este valor pode variar dependendo do sistema.

A distribuição do tamanho de grão de ZnO é muito importante para determinar a tensão de ruptura dos varistores de ZnO, a qual depende do número de contornos de grão entre os eletrodos, Sung et al (1987). Portanto para se atingir uma tensão de ruptura desejada, deve-se mudar a espessura do varistor, para tamanho de grão fixo ou variar o tamanho de grão para uma aumentar o número de barreiras, n , mantendo a espessura constante. Em ambos os casos

$$V_B = n v_g = \frac{D}{d} v_g \quad (1)$$

- n → número de barreiras
- v_g → tensão de ruptura por barreira
- D → espaçamento de grão
- d → tamanho do grão
- V_B → tensão de ruptura do dispositivo

$$v_g = E_r \cdot d \quad (2)$$

E_r → campo de ruptura na densidade de corrente especificada em 1mA/cm² ($\approx 1,3$ KV/cm), Levinson et al (1986).

Levinson et al (1986), reportaram que a tensão de barreira calculada é menor do que a tensão de barreira medida, devido a corrente sempre procurar o caminho mais fácil, isto é, o caminho com menor barreira entre os elétrodos, isto ocasiona pontos quentes ou regiões de fácil degradação.

Região de alta corrente

Na região de alta densidade de corrente ($\geq 10^3 \text{A/cm}^2$), a tensão começa a aumentar novamente, o aumento é linear com a corrente e está associado com a resistência dos grãos de ZnO, devido a grande diminuição da resistência dos contornos de grão.

A característica protetora do varistor de ZnO é definida, Sweetana et al (1981), como a razão da tensão V_2 na corrente descarregada I_d para a tensão de operação fixa V_1 em uma dada corrente de fuga I_L , Fig. 10. Esta razão é conhecida como o nível protetor ($PL = \frac{V_2}{V_1}$) e é uma medida da eficiência do varistor.

A Fig. 10 mostra que, comparando as duas curvas, a curva 2 tem uma melhor eficiência do que a curva 1, porque a elevação da tensão é menor na curva 2, onde $\left(\frac{V_3}{V_1} < \frac{V_2}{V_1}\right)$, a qual também tem um alto valor de $\alpha (\alpha_2 > \alpha_1)$.

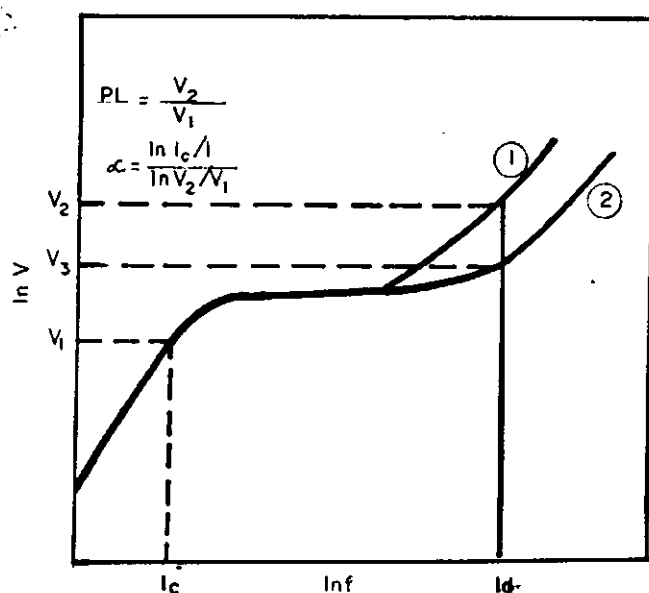


FIG. 10 – CARACTERÍSTICAS CORRENTE – TENSÃO DE DOIS VARISTORES DE ZnO

2.5 Mecanismo de Condução de Varistores de ZnO

O mecanismo de condução das cerâmicas à base de ZnO foi e continua sendo motivo de várias pesquisas, no entanto ainda permanece como um problema a ser resolvido. Algumas dúvidas ainda persistem no que diz respeito à natureza e ao controle dos aspectos microestruturais que tomam parte na formação das barreiras elétricas no contorno de grão do material sinterizado, Einzinger (1979). Eda (1989), resumiu o progresso do mecanismo de condução como mostrado na Tabela I.

Destes estudos foi proposto que a não linearidade do varistor de ZnO é um fenômeno de contorno de grão onde uma barreira de transportadores de cargas (elétrons) existem na camada de depleção dos grãos adjacentes, Gupta (1990). A barreira Schottky tem sido considerada a mais difícil barreira no contorno de grão da microestrutura do ZnO, Gupta (1990). No modelo de defeitos atômicos no contorno de grão proposto por Gupta e Carlson (1985),

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 (Suzuoka et al)

Tab1 - Progresso em Pesquisa do Mecanismo de Condução de Varistores de ZnO

análogo para o modelo de Barreira Schottky como mostrado na Fig. 11, a camada de depleção consiste de um componente estável formado por íons carregados positivamente e fixados espacialmente e um componente metaestável formado por átomos de zinco intersticiais que são móveis na estrutura e carregados positivamente. Os componentes estáveis são íons trivalentes substitucionais, também chamados íons doadores. Os íons carregados positivamente estendem-se para ambos os lados do contorno de grãos (grãos adjacentes) e são compensados por uma camada de íons carregados negativamente na interface, que é compreendida por vacâncias de zinco mono e duplamente ionizadas.

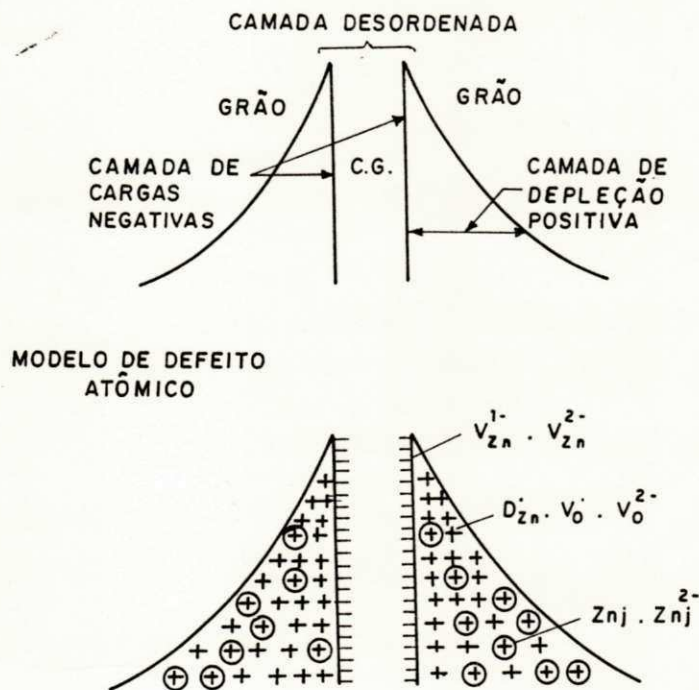


FIG. 11 - MODELO DE DEFEITO ATÔMICO PARA A BARREIRA SCHOTTKY PROPOSTO POR GUPTA E CARLSON (39).

- D^{\cdot} – íons trivalentes substitucionais
- Vo^{\cdot} – vacância de oxigênio monoionizada
- $Vo^{\cdot\cdot}$ – vacância de oxigênio duplamente ionizada
- Zn^{\cdot} – zinco intersticial monoionizado
- $Zn^{\cdot\cdot}$ – zinco intersticial duplamente ionizado
- V_{Zn}^{\cdot} – vacância de zinco monoionizada
- $V_{Zn}^{\cdot\cdot}$ – vacância de zinco duplamente ionizada

Emissão termoiônica e tunelamento são reconhecidos serem os mecanismos responsáveis pela condução elétrica nos varistores de ZnO, Gupta (1990). Na região de baixo campo elétrico externo (região de baixa densidade de corrente), a condução é muito sensível à temperatura, sendo termicamente ativada Matsuoka (1971) e Levinson et al (1986). A expressão abaixo representa o processo de emissão termoiônica de elétrons sobre uma barreira de potencial na presença de um campo elétrico externo, Levinson et al (1975).

$$J = A^* T^2 \exp \left[- \left(\frac{E_l - \beta E^{1/2}}{KT} \right) \right]$$

- onde: A^* – constante de Richardson
 T – temperatura
 E_l – altura da barreira de potencial
 β – grandeza característica do material
 E – campo elétrico aplicado
 K – constante de Boltzman
 J – densidade de corrente

$$\beta = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_o\epsilon_{int}} \right)^{1/2}$$

- onde e → carga eletrônica
 ϵ_o → constante dielétrica do vácuo
 ϵ_{int} → constante dielétrica dos grãos de ZnO dopados

Na região de alta densidade de corrente (campo elétrico aplicado é maior do que a tensão de ruptura do varistor), a emissão termoiônica não pode explicar os altos coeficientes de não linearidade observados, Philipp et al (1977). O tunelamento de elétrons tem sido considerado como um possível mecanismo de condução nesta região. Este mecanismo é baseado no tunelamento de elétrons sobre as barreiras formadas nos contornos de grãos ocasionando um aumento de densidade de corrente, Pianaro (1990).

2.6 Efeito dos Aditivos

Os varistores de óxido de zinco devem ter em sua composição além do óxido de zinco, aproximadamente 5% molar de outros óxidos metálicos, os quais tem funções bem definidas nas propriedades varistoras.

A Tabela II mostra vários sistemas cerâmicos estudados por Matsuoka (1971).

Aditivos (mol%)	Temperatura de Sinterização (°C)	Expoente não-linear α	Tamanho médio de grão μm
Bi ₂ O ₃ (0,5)	1150	4,0	20
Bi ₂ O ₃ (0,5) CoO(0,5)	1250	13	25
Bi ₂ O ₃ (0,5) MnO(0,5)	1350	18	30
Bi ₂ O ₃ (0,5) CoO(0,5) MnO(0,5)	1350	22	30

Tabela II - Propriedades Elétricas e Tamanho Médio de Grão das Cerâmicas de ZnO com Vários Aditivos Combinados.

Analisando-se a Tabela II, conclui-se que: as cerâmicas de ZnO com uma dupla adição de $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$ ou $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MnO}$ mostra valor do coeficiente não-linear α de 13 ou 18 maior do que com uma simples adição de Bi_2O_3 quando sinterizado em uma temperatura de 1250°C ou 1350°C ; a adição de CoO ao sistemas ternário $\text{ZnO}.\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{MnO}_2$ aumentou o valor de α e não alterou o tamanho médio do grão.

Como visto na Tabela II, a dopagem do ZnO pelos óxidos metálicos: Bi_2O_3 , CoO e MnO_2 é de grande importância para as propriedades elétricas, dois tipos de reações ocorrem durante a sinterização, Pianaro (1990):

- formação de solução sólida com o ZnO.
- formação de outras fases cerâmicas.

Os óxidos metálicos de transição CoO e MnO agem como intensificadores das propriedades não lineares dos varistores. Estes óxidos formam solução sólida com o ZnO, podendo criar defeitos extrínsecos na rede cristalina do ZnO, Sato et al (1983) e Gupta et al (1985), o que causa modificações na altura e na largura da barreira de potencial formada no contorno de grão.

Eda (1978) e Kusy et al (1983), mostraram que a incorporação de óxidos metal de transição tais como óxidos de cobalto e manganês geralmente melhoram a não linearidade na região de baixa densidade de corrente devido ao aumento na altura da barreira. O original aumento no contorno de grão de óxidos de Co ou Mn pode ser explicado em termos de um aumento na densidade de estado superficial e estes tipos de óxidos metálicos tem sido incorporados nos varistores comerciais para reduzir a corrente de fuga, Kim et al (1985).

Wong (1975) reportou que a cor verde da cerâmica de ZnO contendo cobalto é o resultado da substituição de íons Zn^{2+} por íons Co^{2+} na rede cristalina do ZnO, formando armadilhas profundas na banda proibida.

Mirales et al (1989), verificaram a influência do CoO no sistema $(98-x) ZnO + 1Bi_2O_3 + xCoO + 1MnO$, com x variando de 0 a 2 em amostras sinterizadas à $1250^\circ C$. Foi observado um aumento no valor do coeficiente não-linear α e uma diminuição na corrente de fuga com o aumento do valor de x .

De uma detalhada investigação microestrutural de um sistema varistor complexo contendo ZnO, Bi_2O_3 , Co_3O_4 , MnO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3 , foi concluído que a microestrutura da cerâmica é o resultado de uma fase líquida reativa no processo de sinterização, na qual Bi_2O_3 sendo o componente de baixo ponto de fusão, constitui a fase líquida inicial no processo de densificação, Wong (1980). Esta fase líquida acelera o crescimento de grão, auxilia a densificação, promove a solubilização das partículas entre outras alterações presentes em uma sinterização via fase líquida, Petzou et al (1980).

Nos primeiros trabalhos sobre varistores acreditava-se que os grãos de ZnO eram circundados completamente por uma fase intergranular isolante rica em Bi_2O_3 , Matsuoka (1971). Estudos posteriores, Morris et al (1975) e Clarke (1978), da microestrutura do varistor de ZnO contendo Bi mostraram que as fases intergranulares ricas em Bi estão concentradas nas junções de três ou quatro grãos de modo que muitos contornos de grãos estão em contato direto. Recentemente Nobrega et al (1989) mostraram que as regiões entre os contornos de grãos sem infiltração, pelo menos aparente da fase rica em bismuto, regem o comportamento varistor da cerâmica e que as regiões onde existem maior penetração destas fases comprometem as propriedades elétricas porque a

mobilidade de íons nesta camada promove a degradação das barreiras elétricas entre as interfaces.

O óxido de titânio é comumente adicionado a composição do varistor de ZnO para acentuar o crescimento de grão, Bowen et al (1983).

Sung et al (1987), estudaram o efeito do TiO_2 na microestrutura e distribuição do tamanho de grão do sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$ sinterizado em várias temperaturas. Foi observado um aumento no tamanho de grão do sistema com TiO_2 sinterizado acima de 1200°C , também foi observado um crescimento de grão anisotrópico no sistema com TiO_2 . O mecanismo pelo qual a adição de TiO_2 acentua o crescimento de grão ao longo de orientações preferenciais ainda não está claro. As amostras com TiO_2 apresentaram um aumento na corrente de fuga em baixas tensões, o que pode ser atribuído ao decréscimo do número de contornos de grãos.

O crescimento anisotrópico do grão de ZnO em sistemas contendo titânio, foi estudado por Sung et al (1988). Através deste estudo foi observado um crescimento de grão ao longo das direções $[10\bar{1}0]$ e $[\bar{2}110]$.

Cerri et al (1990) estudaram a influência do óxido de titânio na tensão de ruptura de varistores de ZnO e verificaram uma diminuição dos valores da tensão de ruptura e do coeficiente não linear (α) com o aumento da adição de TiO_2 ao sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{MnO}_2$ sinterizado a 1250°C por 1 h.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais usados para a confecção das amostras, os sistemas estudados, a metodologia de preparação das pastilhas e as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos produtos.

3.1 - Materiais

Para a confecção das amostras, foram utilizados os seguintes óxidos: zinco (ZnO), bismuto (Bi_2O_3), cobalto (Co_2O_3), manganês (MnO_2) e titânio (TiO_2), todos apresentando elevado grau de pureza, adquiridos junto aos laboratórios Merck e Riedel.

3.2 - Sistemas Estudados

Os sistemas quaternários e quinários foram estudados de acordo com a composição química $(98 - x)\text{ZnO} + 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0,5\text{MnO}_2 + 0,5\text{CO}_3\text{O}_4 + x\text{TiO}_2$, com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol.

F4

3.3 - Preparação das Amostras

O método utilizado para a confecção destas amostras foi o tradicional, ou seja, homogeneização → secagem → desaglomeração → prensagem uniaxial → sinterização em forno elétrico e metalização. O fluxograma abaixo ilustra as etapas do processamento.

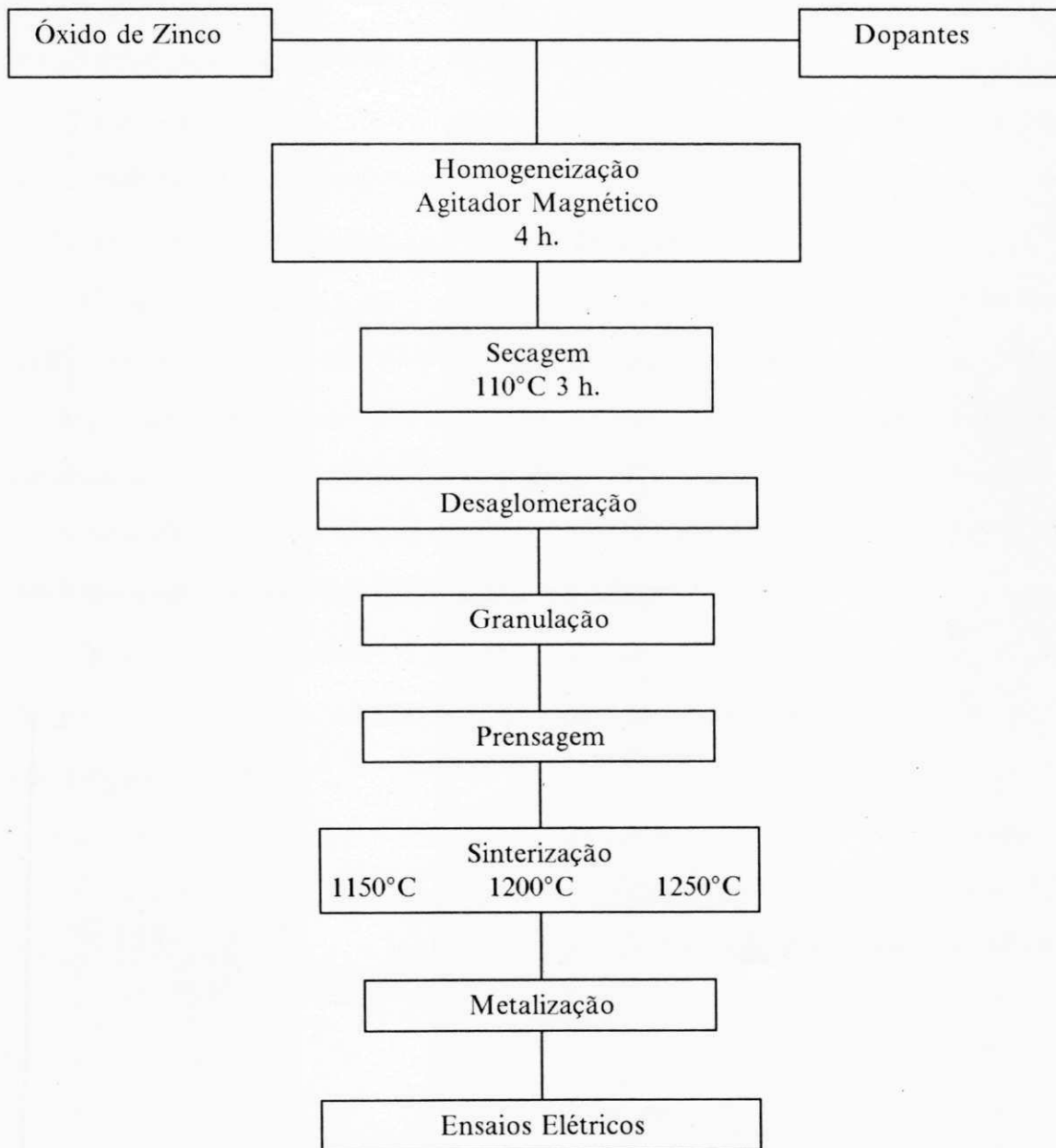


Fig. 12 - Fluxograma das Etapas do Processamento dos Varistores de ZnO.

Para a homogeneização utilizou-se agitação magnética sem aquecimento. Os aditivos utilizados foram PVA e propileno glicol à 3%, o PVA foi dissolvido em água destilada na proporção de 2:1 (massa/água).

A secagem foi feita em estufa à $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 3 h, tendo como objetivo a total eliminação da umidade.

A desaglomeração foi feita em almofariz de ágata, deixando as partículas soltas. Posteriormente, fez-se granulação em peneira ABNT nº 170 (0,088 mm) para uniformizar os granulos.

Os pós foram prensados em prensa hidráulica uniaxial, em forma de discos, (diâmetro = 12,2 mm; espessura = 1,1 mm), sendo aplicada uma força de 3,0T/5min. A pressão utilizada foi de 210 MPa.

As pastilhas preparadas foram sinterizadas em forno elétrico programável ~~EDG~~, de acordo com as curvas de aquecimento mostradas na Fig. 13, onde tivemos inicialmente uma taxa de aquecimento de ~~10~~²⁵ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 330°C , permanecendo nesta temperatura durante 2,5 h, seguida de um aquecimento a uma velocidade de ~~10~~²⁵ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até os patamares de ~~1150~~¹⁰⁰⁰ $^{\circ}\text{C}$, ~~1200~~¹¹⁰⁰ $^{\circ}\text{C}$ e ~~1250~~ $^{\circ}\text{C}$, permanecendo nestas temperaturas pelo período de 1 h. *com forno elétrico*

Depois de sinterizadas, as pastilhas foram polidas e metalizadas (deposição de tinta de prata em ambas as faces das pastilhas), estando prontas para caracterização elétrica.

Os testes elétricos tem como objetivo determinar a capacitância, tangente de perdas, constante dielétrica e as curvas tensão x corrente com as quais se determina o coeficiente não-linear (α), a tensão de ruptura e a corrente de fuga.

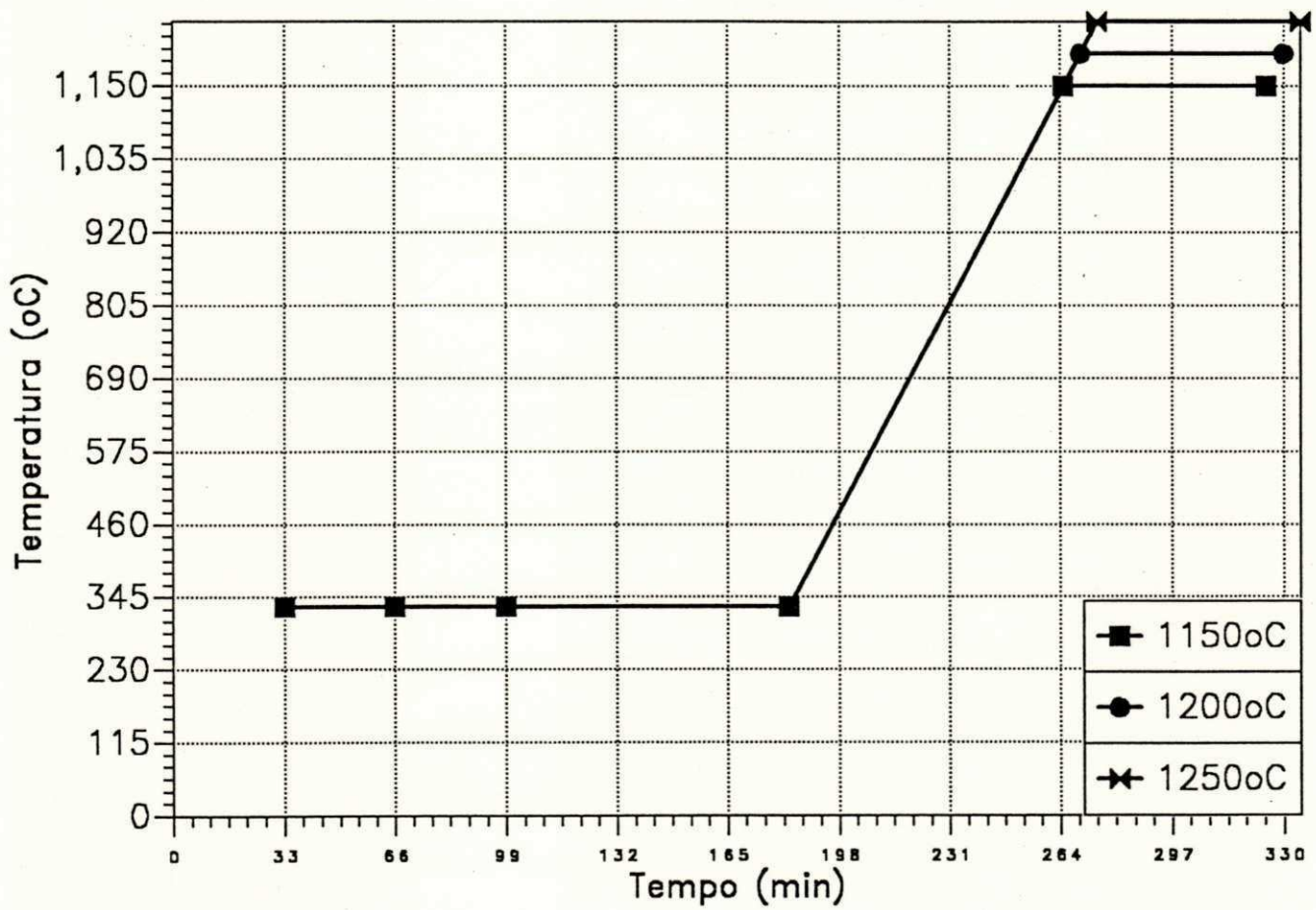


Fig. 13 - Curvas de Aquecimento

3.4 - Técnicas Experimentais

Para identificação das fases cerâmicas e caracterização microestrutural foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um analisador EDS (espectrometria por dispersão de energia).

3.4.1 Difração de Raios-X

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 da 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 feixe 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 construtiva em certas direções e 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. Estabelecidas essas condições, a lei de Bragg pode ser deduzida da maneira vista na Fig. 14.

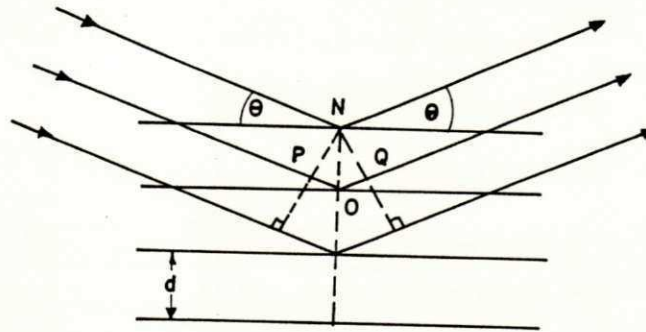


FIG. 14 — DIFRAÇÃO DE RAIOS -X POR UM MATERIAL CRISTALINO.

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, Souza Santos (1975). Sendo n a ordem de reflexão e os ângulos θ são chamados ângulos de Bragg.

3.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)-EDS, Padilha et al (1985)

Para a caracterização microestrutural foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a um analisador EDS (espectrometro por dispersão de energia).

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 do MEV está baseado na interação de um feixe eletrônico com a superfície de um material. A Fig. 15 mostra os vários efeitos físicos induzidos pela interação do feixe com a matéria. Os diversos tipos de elétrons refletidos e os elétrons absorvidos são utilizados em microscopia eletrônica de varredura.

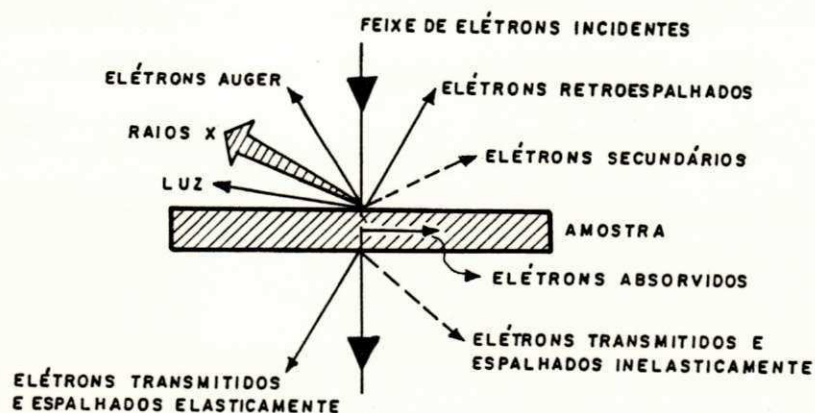


FIG. 15 — PROCESSOS DE INTERAÇÃO POSSÍVEIS DURANTE A INCIDÊNCIA DE UM FEIXE DE ELÉTRONS EM UMA AMOSTRA SÓLIDA.

No MEV, os sinais importantes são os seguintes:

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 retroespalhados: apresentam imagem com menor resolução. São refletidos principalmente por colisão elástica de uma profundidade entre 300 e 400 Å,

c) elétrons absorvidos: correspondem à fração dos elétrons que perdem toda a sua energia na amostra.

Em paralelo com o MEV foi feito a microanálise, esta técnica identifica os constituintes microestruturais em diversas regiões da amostra.

3.5 - Caracterização Elétrica

As curvas características de densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E) possibilita a determinação do coeficiente de não linearidade (α) e do campo de ruptura (E_r).

A determinação do campo de ruptura (E_r) é feita na região onde a curva $J \times E$ passa de linear para não linear, e é definido numa densidade de corrente de 1mA/cm^2 .

O coeficiente não-linear (α) é obtido entre dois pontos arbitrários da região de ruptura, e é calculado como mostra abaixo:

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1}$$

onde:

J_1 e J_2 são as densidades de corrente.

E_1 e E_2 campos elétricos.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Influência do TiO_2 no Sistema $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$ Sinterizado a 1150°C

4.1.1 Caracterização Elétrica

O sistema quaternário $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$ e o sistema quinário $(98,0 - x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.x\text{TiO}_2$ com x variando de 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% mol sinterizados à 1150°C por 1 h apresentaram valores do coeficiente não linear α maior do que a unidade como mostrado na Tabela III indicando que o material é considerado varistor, isto é, não-ôhmico. Ainda não está claro quais os parâmetros microestruturais de maior importância para as propriedades elétricas mas acredita-se que os contornos de grão tem uma função vital sobre estas propriedades, Pianaro et al. É considerado que as regiões de contornos de grão proporciona uma barreira para condução elétrica entre as vizinhanças dos grãos de ZnO, Pianaro et al. Esta barreira é atribuída a uma distribuição homogênea dos óxidos aditivos nos contornos de grão de ZnO, criando defeitos, que darão origem a região altamente resistivas. Uma junção n-p é então formada, devido a baixa resistividade dos grãos de ZnO e alta resistividade do contorno de grão.

A Fig. 16 mostra o efeito da adição de TiO_2 no sistema descrito acima sinterizado à 1150°C por 1 h, pode ser observado um aumento dos valores do coeficiente não linear (α) e da tensão de ruptura (E_r), como mostrado na Tabela

III. O aumento do campo de ruptura provavelmente ocorreu devido a diminuição do tamanho de grão, ou seja, aumento do número de barreiras potencial.

4.1.2 Caracterização das Fases por Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X realizadas no sistema $(98 - x)\text{ZnO} \cdot 0,1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol sinterizado à 1150°C por 1 h são mostrados na Fig. 17. Para os sistemas sem adição de TiO_2 pode ser observado a presença de picos referentes ao ZnO e apenas um pico referente a fase $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$. Com a adição de 0,3% mol do óxido de titânio, observa-se a presença de picos característicos de ZnO e da fase $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ em maior quantidade. O varistor com 0,5% mol de TiO_2 é aparentemente constituído das mesmas fases cristalina do varistor com 0,3% mol de TiO_2 . Assim como descrito acima, a adição de 0,7% mol de TiO_2 ao sistema base revelou a presença de picos referentes ao ZnO e picos referentes a fase $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ para o sistema sinterizado à 1150°C por 1 h. Com a adição de 1,0% mol de TiO_2 verificou-se a presença de picos referentes ao ZnO e aumento da quantidade da fase $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$.

4.1.3 Caracterização Microestrutural

Através das micrografias da Fig. 18 foi possível fazer uma análise da microestrutura dos sistemas estudados.

O conjunto das micrografias apresenta uma diminuição do tamanho de grão com a adição de TiO_2 , também foi observado a presença de uma fase localizada entre grãos de ZnO que provavelmente é a fase rica em bismuto e esta fase foi acentuada com a adição de TiO_2 . Segundo trabalhos realizados por Sung et al (40) a adição de TiO_2 aumenta a reatividade da fase líquida rica em Bi_2O_3 .

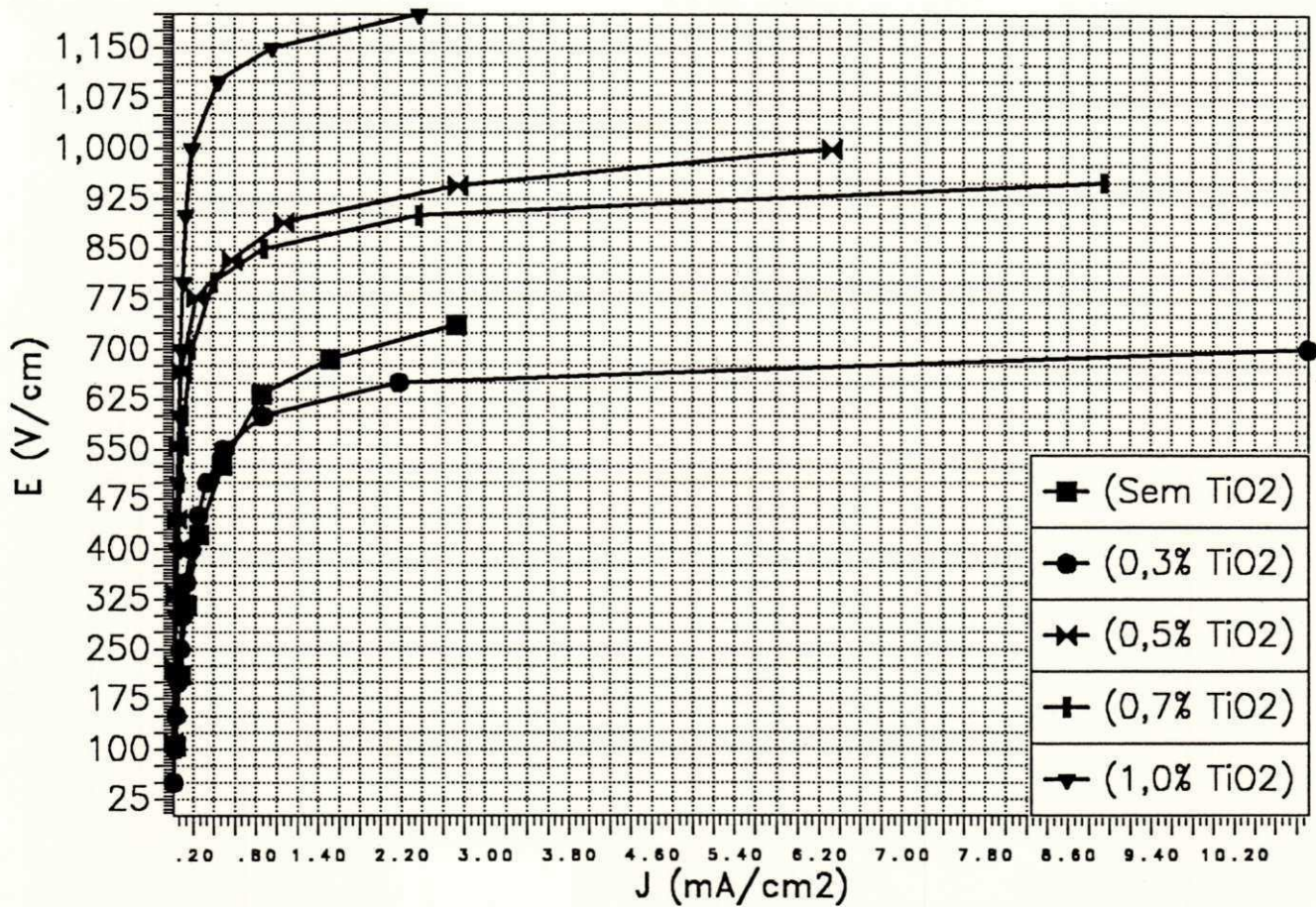


Fig. 16 - Medida de Densidade de Corrente Versus Campo Elétrico em Função da Adição de TiO₂ (1150°C)

INTENSIDADE

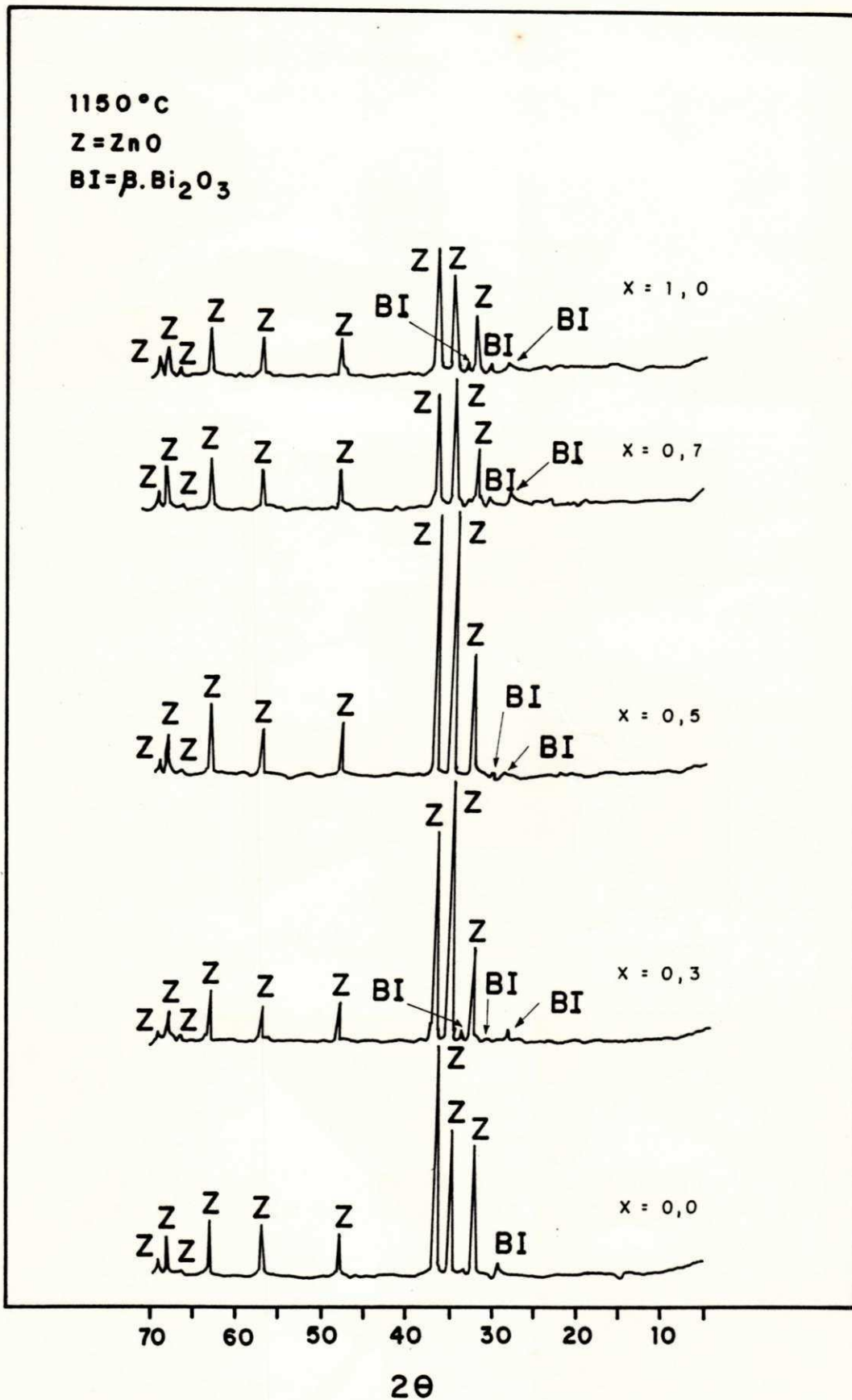


FIG. 17 — DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO SISTEMA $(98-x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{TiO}_2$, COM VARIANDO DE 0,0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 E 1,0% SINTERIZADOS À 1150°C.

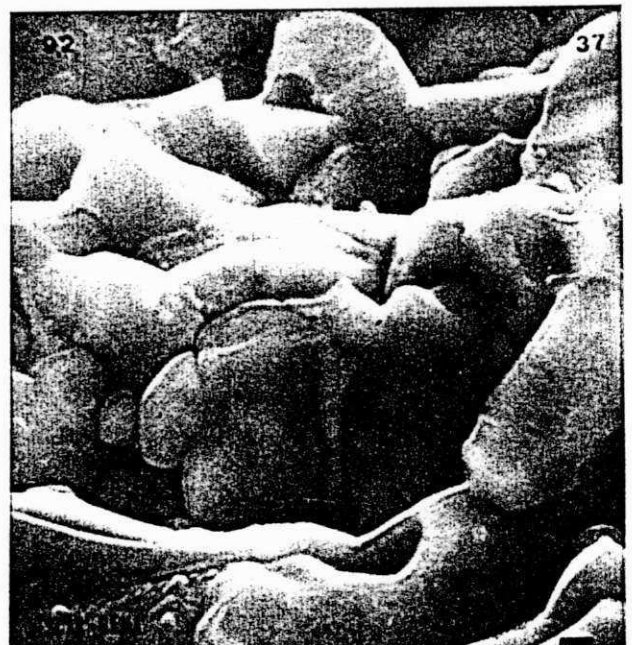


FIG. 18 - MICROESTRUTURAS DO SISTEMA $(98,0 - x) \text{ZnO} \cdot 1,0 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{MnO}_2 \cdot x \text{TiO}_2$ SINTERIZADOS À 1150°C POR 1 HORA, COM x VARIANDO DE 0,0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 E 1,0% EM MOL.

4.2 Influência do TiO_2 no Sistema $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$ Sinterizado a 1200°C

4.2.1 Caracterização Elétrica

O sistema quaternário $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$ e o sistema quinário $(98,0 - x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.x\text{TiO}_2$ sinterizados à 1200°C por uma hora com x variando de 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol apresentaram valores do coeficiente não linear maior do que a unidade.

A Fig. 19 mostra o efeito da adição de TiO_2 sobre as propriedades elétricas dos sistemas descritos acima sinterizado à 1200°C por uma hora. Foi observado um aumento do campo de ruptura quando da adição de 0,3 e 0,5% mol de TiO_2 e uma diminuição do campo de ruptura quando da adição de 0,7 e 1,0% mol de TiO_2 , como mostrado na Tabela III. A diminuição do campo de ruptura pode ser devido ao aumento do tamanho de grão ou heterogeneidade na microestrutura, que atua no sentido de criar um caminho preferencial para a corrente elétrica. O sistema com adição de 1,0% em mol de TiO_2 apresentou uma corrente de fuga maior do que o sistema sem TiO_2 , o que pode estar relacionado com o aumento do tamanho do grão, ou seja, uma diminuição do número de barreiras potenciais.

4.2.2 Caracterização das Fases por Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X realizados no sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ com x variando de 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol, sinterizado à 1200°C por 1 h são mostrados na Fig. 20. No sistemas sem adição de TiO_2 só foram evidenciados picos referentes ao ZnO. Para o sistema com 0,3% em mol de TiO_2 foram determinados picos referentes ao ZnO com maior intensidade. Nos sistemas com 0,5; 0,7% em mol de TiO_2 foi observado a presença de picos referentes ao ZnO e a fase Zn_2TiO_4 . Com a adição de 1,0% em mol de TiO_2 ao sistema base foram evidenciados picos referentes ao ZnO e um pico referente a fase Zn_2TiO_4 , o qual apresentou maior intensidade em relação ao pico observado para o sistema com 0,7% em mol de TiO_2 .

4.2.3 Caracterização Microestrutural

As microestruturas das amostras sinterizadas à 1200°C com várias adições de TiO_2 são mostradas na Fig. 21. Elas são compostas de grãos de ZnO, poros intergranular e intragranular e a maioria dos grão de ZnO é desprovida da fase intergranular rica em bismuto. O conjunto das micrografias mostrou tamanhos de grãos bastante heterogêneos. Com a adição de 0,3 e 0,5% em mol de TiO_2 ocorreu uma diminuição no tamanho de grão, enquanto que, com a adição de 1,0% em mol de TiO_2 o tamanho do grão começou a aumentar.

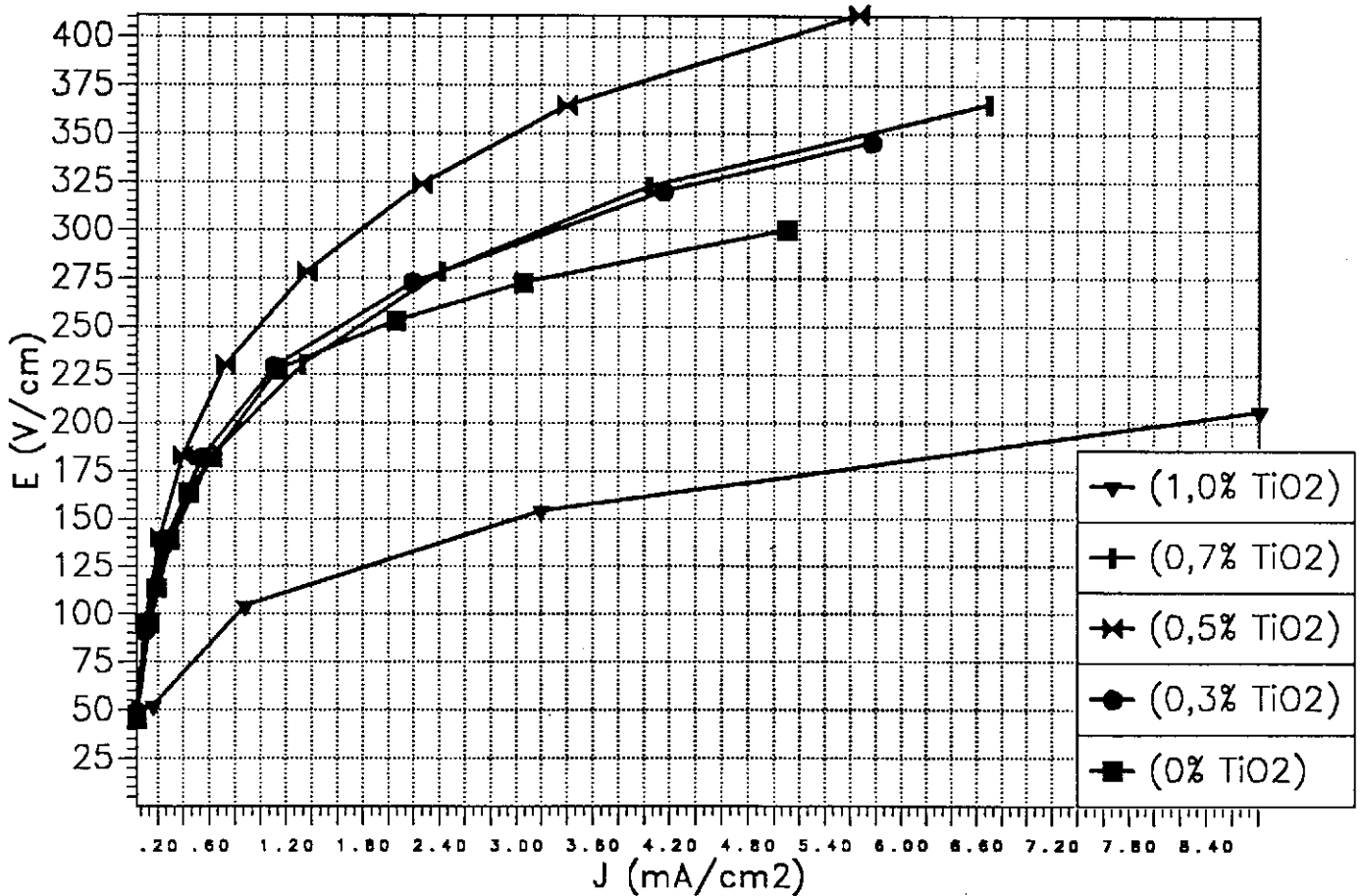


Fig. 19 - Medida de Densidade de Corrente Versus Campo Elétrico em Função da Adição de TiO₂ (1200oC)

INTENSIDADE

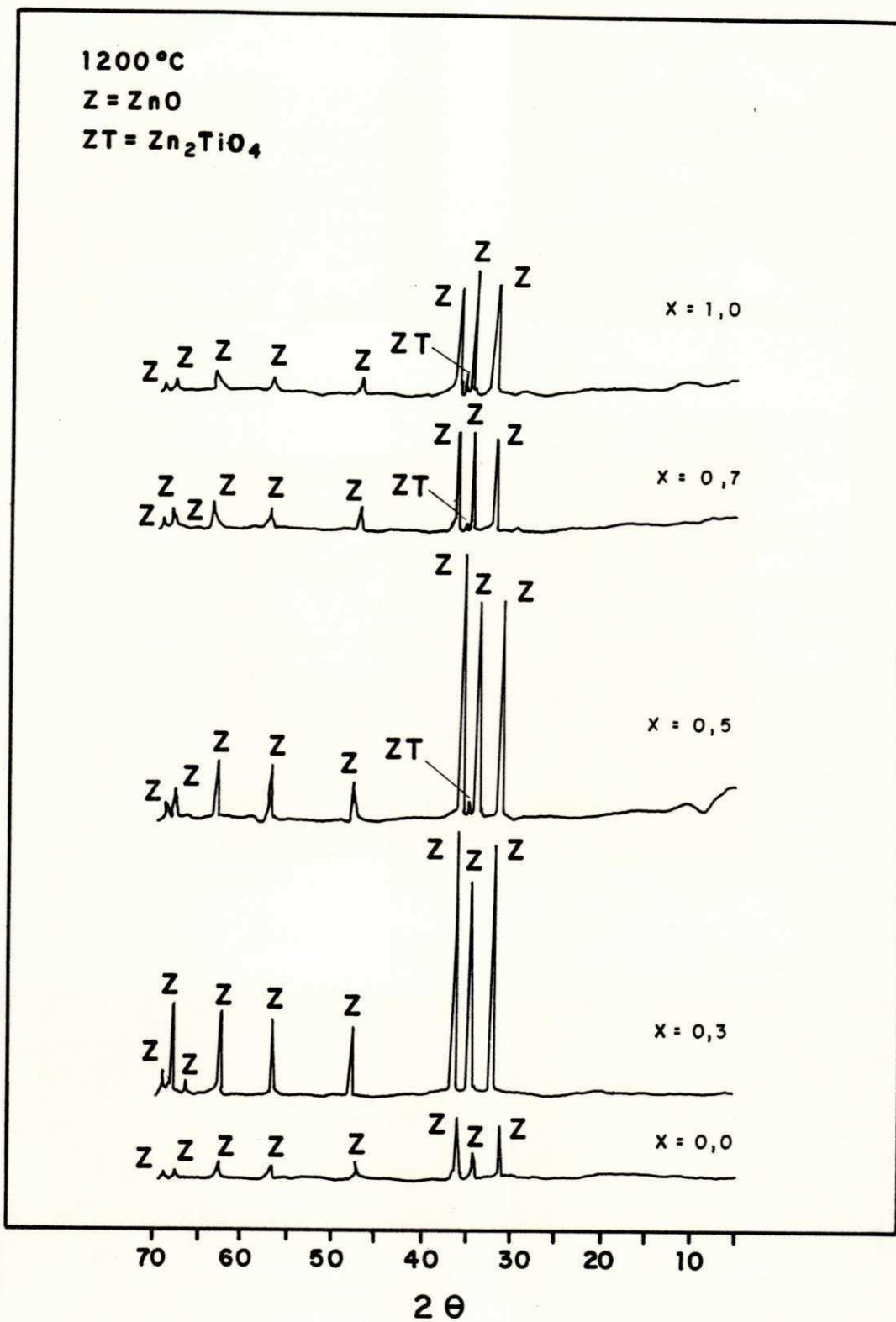


FIG. 20 — DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO SISTEMA (98-X)ZnO. 1,0Bi₂O₃. 0,5Ca₃O₄. 0,5MnO₂. XTiO₂, COM X VARIANDO DE 0,0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 E 1,0 % SINTERIZADOS À 1200 °C .

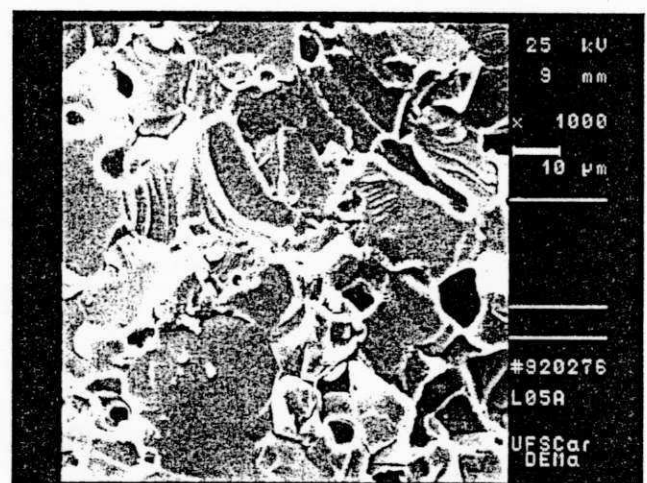
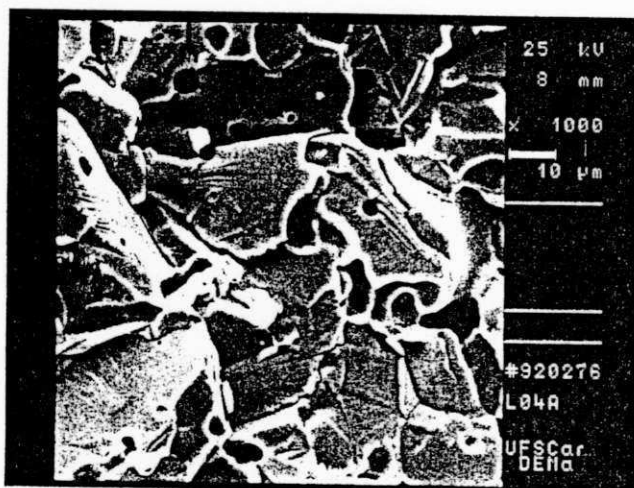
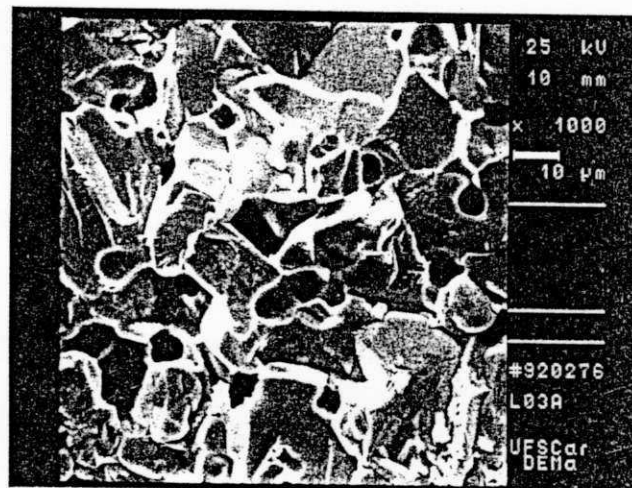
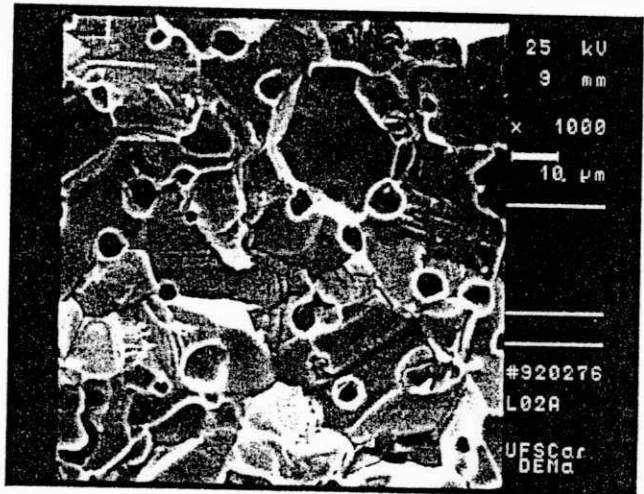
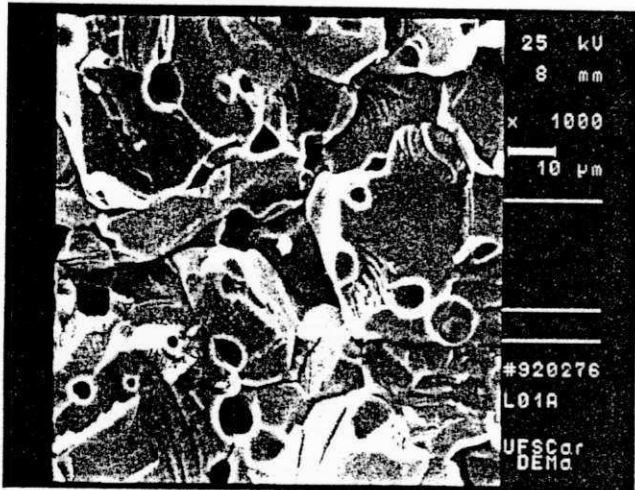


FIG. 21 — MICROESTRUTURAS DO SISTEMA $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ SINTERIZADOS À 1200°C POR 1 HORA, COM x VARIANDO DE 0,0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 E 1,0% EM MOL.

4.3 Influência do TiO_2 no Sistema $98\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2$ Sinterizado a 1250°C

4.3.1 Caracterização Elétrica

As características de campo elétrico versus densidade de corrente do sistema $(98 - x)\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.x\text{TiO}_2$ com x variando de 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0% em mol sinterizado a 1250°C por 1 h, são mostrados na Fig. 22. Com a adição de 0,3 % em mol de TiO_2 ao sistema descrito acima, foi observado um aumento no campo de ruptura, o coeficiente não linear (α) permaneceu constante. O aumento do campo de ruptura provavelmente se deu devido a diminuição do tamanho do grão do ZnO. Quando da adição de 0,5; 0,7 e 1,0% em mol de TiO_2 também foi observado um aumento no campo de ruptura, enquanto o coeficiente não linear (α) apresentou um pequeno aumento.

O sistema sem TiO_2 apresentou uma corrente de fuga menor do que o sistema com 1,0% em mol de TiO_2 , portanto pode-se novamente relacionar o aumento da corrente de fuga com a diminuição do tamanho de grão.

3.4.2 Caracterização das Fases por Difração de Raios-X

A Fig. 23 mostra os difratogramas dos sistemas estudados. Como pode ser observado os sistemas sem TiO_2 apresentou apenas picos referentes apenas ao ZnO. Com a adição de 0,3% em mol de TiO_2 também só foram evidenciados picos referentes ao ZnO. Para o sistema com 0,5% em mol de TiO_2 foram detectados picos referentes ao ZnO, a fase $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ e a fase Zn_2TiO_4 . Com a adição de 0,7 e 1,0% em mol de TiO_2 foram evidenciados picos referentes ao ZnO e a fase Zn_2TiO_4 .

3.4.3 Caracterização Microestrutural

As microestruturas das amostras estudadas são mostradas na Fig. 24. O conjunto das micrografias apresenta grãos de ZnO heterogêneos, poros intergranulares e intragranulares. Foi observado uma diminuição do tamanho de grão quando da adição de 0,3; 0,5 e 0,7% em mol de TiO_2 enquanto que com a adição de 1,0% em mol de TiO_2 o tamanho do grão aumentou.

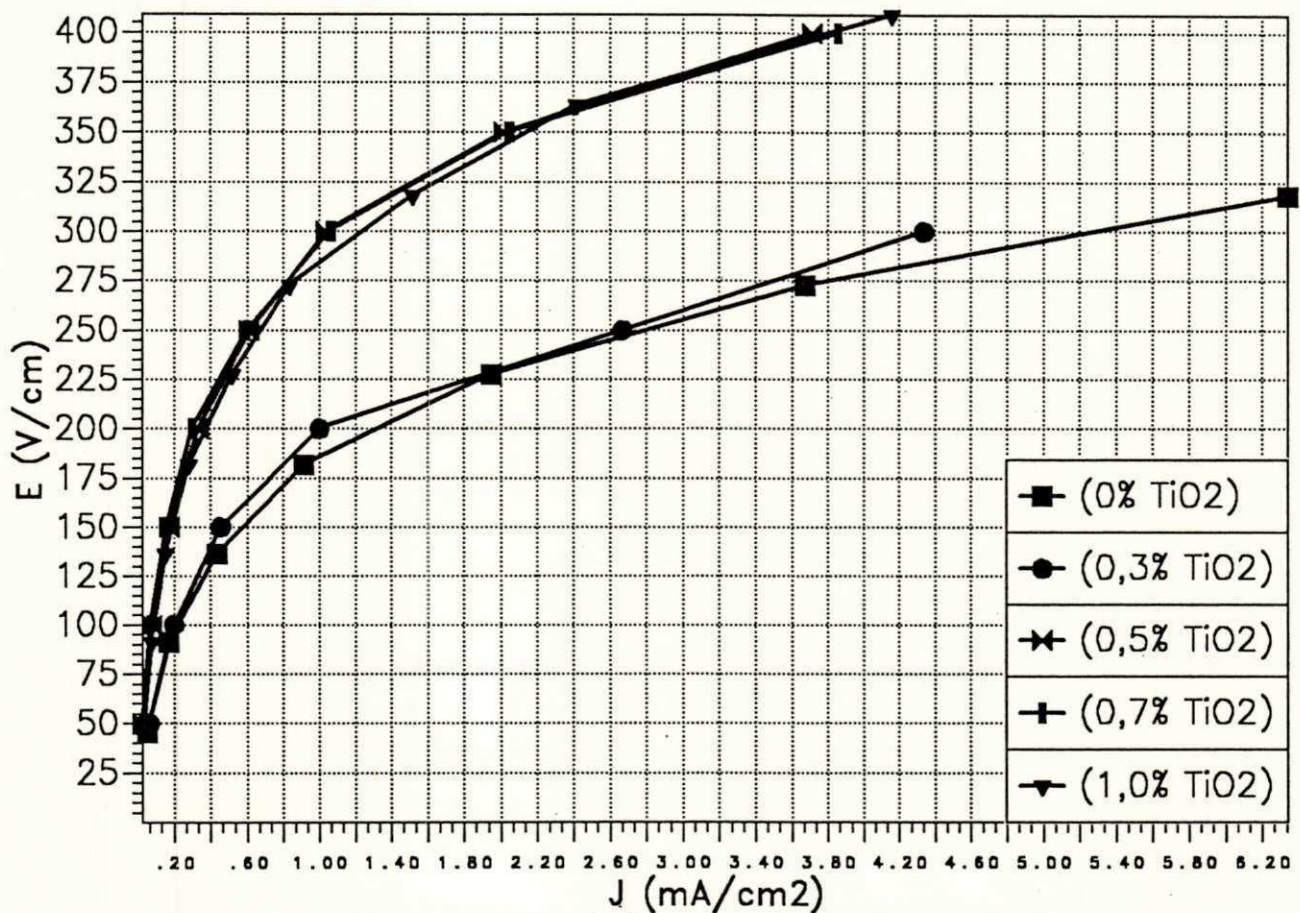


Fig. 22 - Medida de Densidade de Corrente Versus Campo Elétrico em Função da Adição de TiO₂ (1250°C)

INTENSIDADE

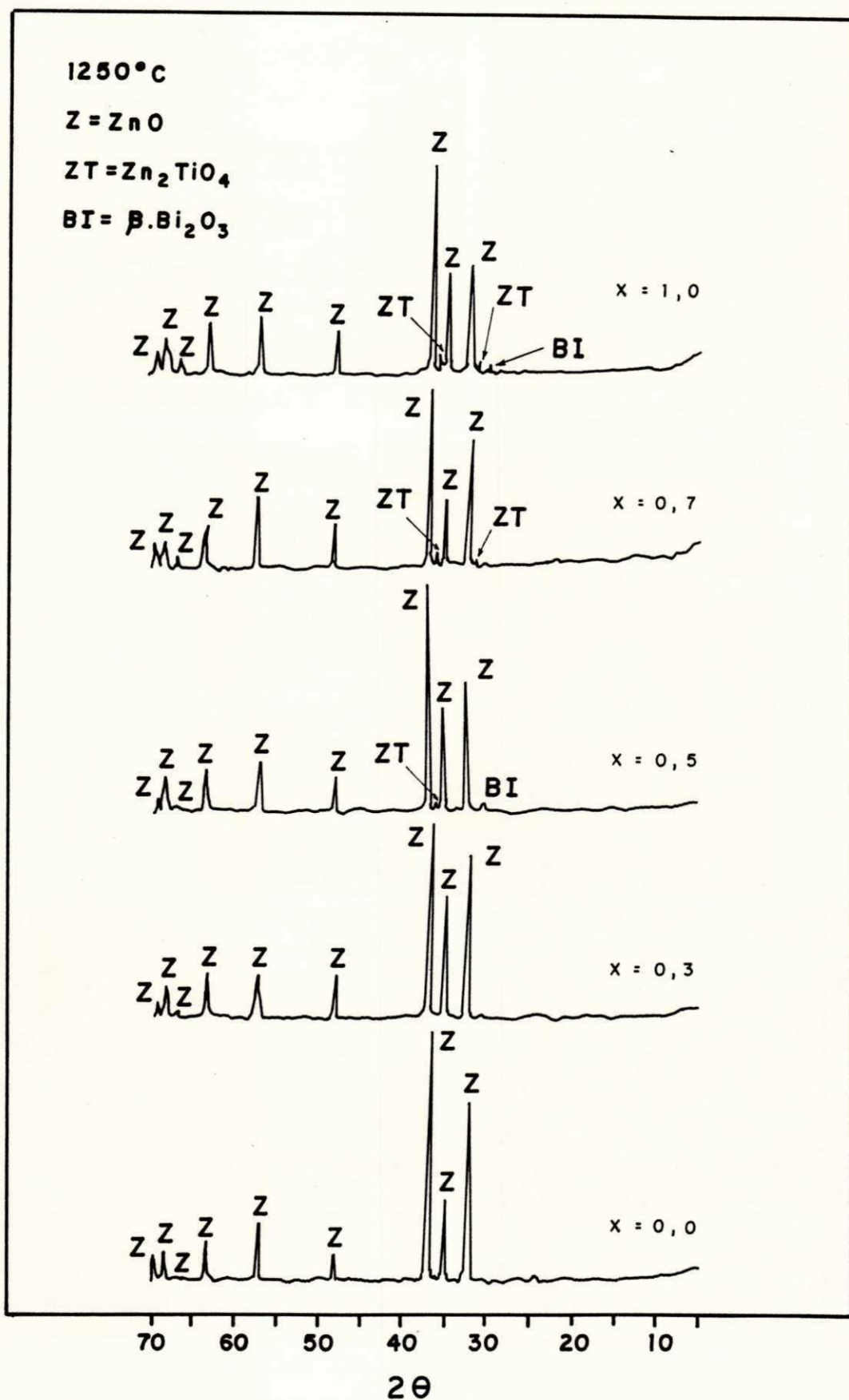


FIG. 23 — DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO SISTEMA (98-X)ZnO · 1,0Bi₂O₃ · 0,5Co₃O₄ · 0,5Bi₂O₃ · X TiO₂, COM X VARIANDO DE 0,0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 E 1,0 % SINTERIZADOS À 1250°C.

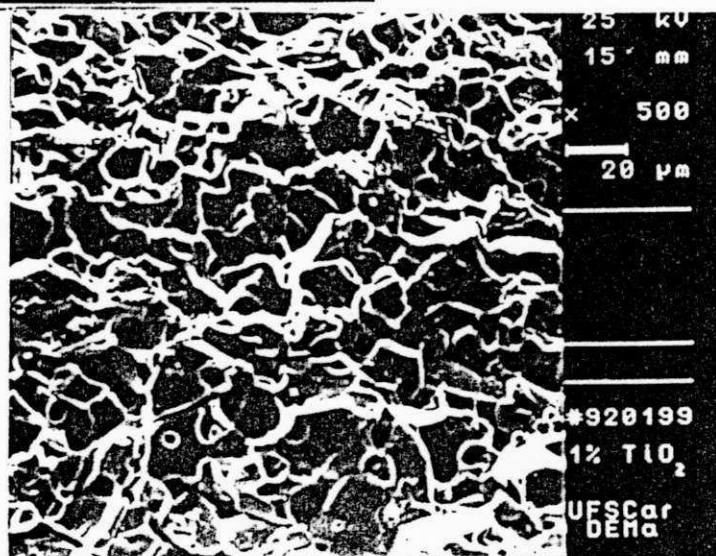
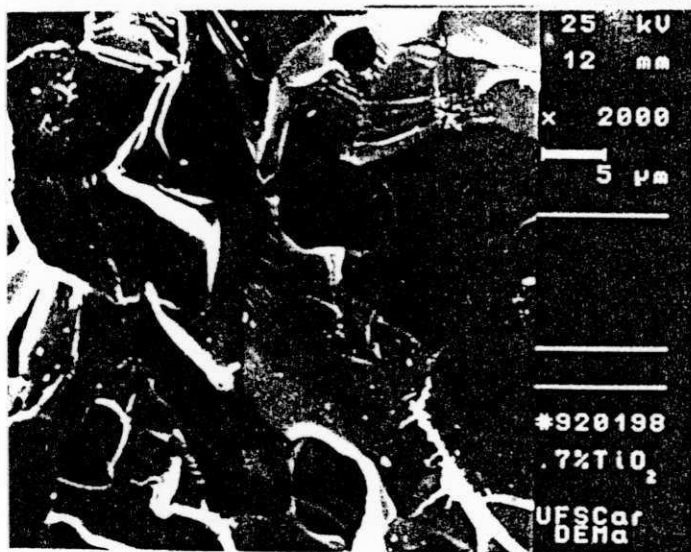
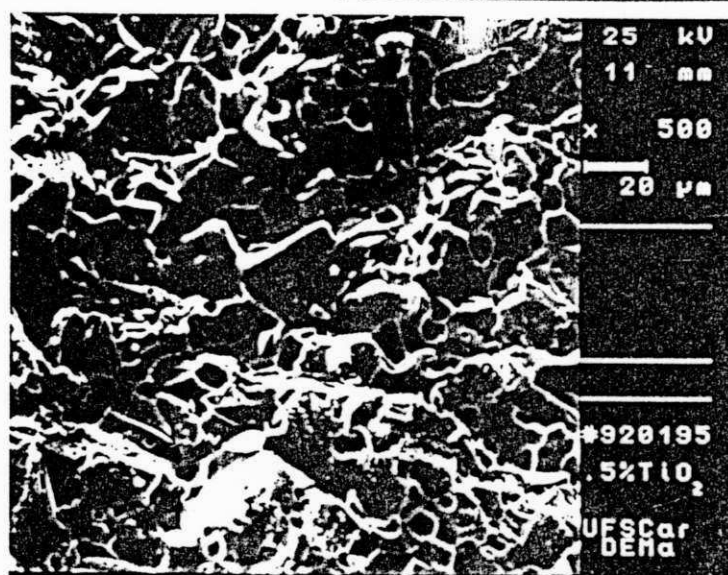
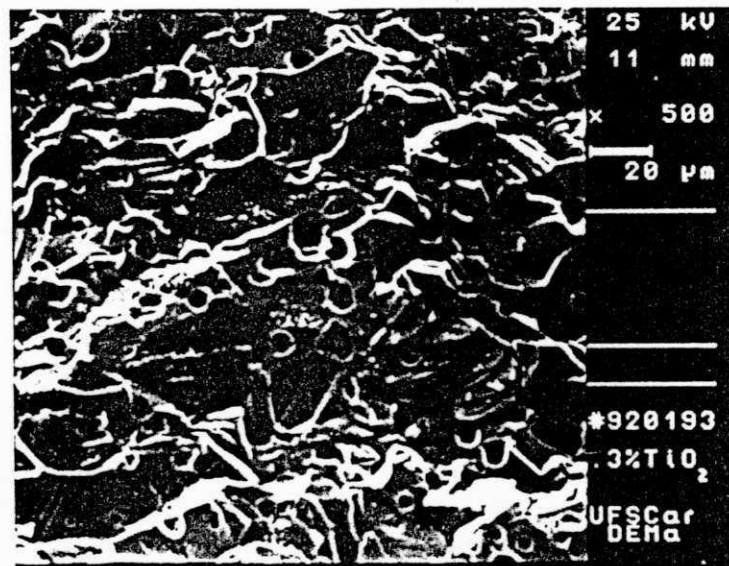
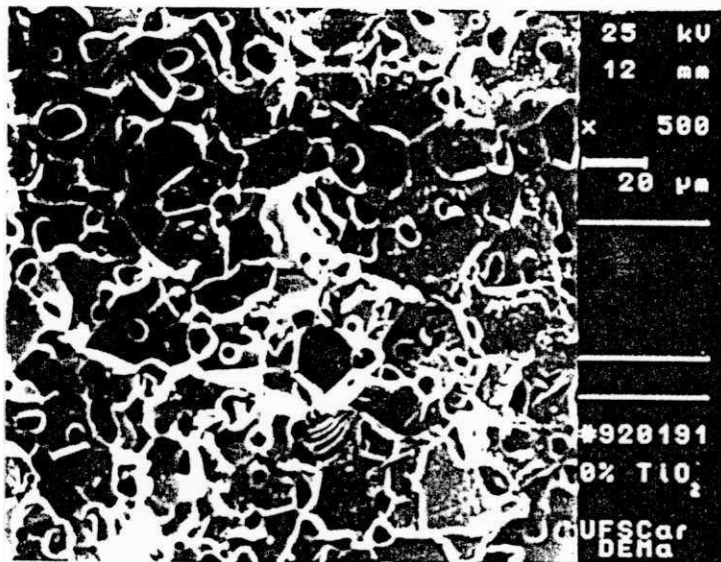


FIG. 24 - MICROESTRUTURAS DO SISTEMA $(98,0-x) \text{ZnO} \cdot 0,1 \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{MnO}_2 \cdot x \text{TiO}_2$ SINTERIZADOS À 1250°C POR 1 HORA, COM x VARIANDO DE 0,0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 E 1,0% EM MOL.

4.4 Efeito da Temperatura de Sinterização

4.4.1 Sistema 98ZnO.1,0Bi₂O₃.0,5Co₃O₄.0,5MnO₂.

Os difratogramas de raios-X realizados neste sistema sinterizados à 1150°C, 1200°C e 1250°C por 1 h são mostrados na Fig. 25. Na temperatura de 1150°C pode ser observado a presença de picos referentes ao ZnO e um pico referente a fase β Bi₂O₃. Com o aumento da temperatura de sinterização para 1200 e 1250°C, só foram caracterizados picos referentes ao ZnO indicando uma possível evaporação da fase β Bi₂O₃.

A Fig. 26 mostra as microestruturas dos sistemas estudados. Na microestrutura do sistema sinterizado à 1150°C pode ser observado a presença de grãos de ZnO e um filme envolta de alguns grãos, que provavelmente é a fase rica em bismuto. As micrografias do sistema sinterizado à 1200 e 1250°C apresentaram grãos de ZnO heterogêneos, um filme fino separando estes grãos e poros intergranular e intragranular. Segundo Cerri et al (1990), a microestrutura heterogênea atua no sentido de criar um caminho preferencial para a corrente elétrica, onde haja menor barreiras de tensão e os poros aumentam a resistividade do grão.

As curvas características de campo elétrico versus densidade de corrente deste sistema, para as diferentes temperaturas, são mostrados na Fig. 27. O sistema sinterizado à 1150°C apresentou corrente de fuga menor do que os sistemas sinterizados à 1200 e 1250°C, o aumento da corrente de fuga pode estar relacionado com o aumento do tamanho de grão. Com o aumento da temperatura de sinterização também foi observado uma diminuição do coeficiente não linear (α) e do campo de ruptura (E_r). O decaimento do coeficiente não linear pode ser causado pela heterogeneidade da microestrutura e presença de poros aprisionados nos grãos de ZnO.

4.4.2 Sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 0,1\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ $x = 0,3$ % mol

Os difratogramas de raios-X deste sistema sinterizado à 1150°C, 1200°C e 1250°C são apresentados na Fig. 28. Na temperatura de 1150°C, observou-se a presença de picos característicos do ZnO e da fase $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ em maior quantidade. Com o aumento da temperatura de sinterização só foram detectados picos referentes ao ZnO, indicando uma possível evaporação da fase $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$.

A Fig. 29 apresenta as micrografias do sistema estudado. O sistema sinterizado à 1150°C apresentou tamanho de grão homogêneo e presença de uma camada intergranular na junção de três ou quatro grãos, que possivelmente é a camada rica em $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$. Com o aumento da temperatura de sinterização para 1200 e 1250°C foi observado a presença de poros intergranular e intragranular e a maioria dos grãos de ZnO é desprovida da fase intergranular rica em bismuto, mas segundo Levinson et al (1986), existe a possibilidade da formação de um filme muito fino de Bi_2O_3 nos contornos de grão.

A Fig. 30 mostra as curvas características do sistema descrito acima. O sistema sinterizado à 1150°C apresentou boas propriedades elétricas, isto é, baixa corrente de fuga, maior campo de ruptura e maior coeficiente não linear. Com o aumento da temperatura de sinterização ocorreu uma diminuição do coeficiente não linear e do campo de ruptura, as modificações microestruturais ocorridas podem ter comprometido as propriedades dos varistores.

4.4.3 Sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ $x = 0,5$ % mol

Os difratogramas de raios-X apresentados na Fig. 31, mostram picos referentes ao ZnO e a fase $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ para o sistema sinterizado à 1150°C. Nas temperaturas de 1200°C e 1250°C pode ser observado a presença de picos referentes ao ZnO e a fase Zn_2TiO_4 .

As micrografias deste sistema para as diferentes temperaturas, são mostradas na Fig. 32. A microestrutura do sistema sinterizado à 1150°C apresentou uma matriz policristalina de grãos de ZnO e uma fase localizada no ponto triplo de encontro dos grãos. Com o aumento da temperatura de sinterização observa-se a presença de poros intergranular e intragranular e grãos de ZnO heterogêneos.

Na Fig. 33, são apresentados as curvas características do sistema sinterizado à 1150°C, 1200°C e 1250°C por 1 h. O sistema sinterizado à 1150°C apresentou uma baixa corrente de fuga, alto coeficiente não linear e alto campo de ruptura. Como nos outros sistemas estudados foi também observado uma diminuição do coeficiente não linear e do campo de ruptura com o aumento da temperatura de sinterização.

4.4.4 Sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ $x = 0,7$ % mol

A Fig. 34 mostra difrações de raios-X realizados no sistemas descrito acima sinterizado à 1150°C, 1200°C e 1250°C. Para o sistema sinterizado à 1150°C só foi possível identificar a presença de picos referentes ao ZnO e a fase $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$. Quando sinterizado à 1200°C o sistema apresentou picos referentes ao ZnO e a

fase Zn_2TiO_4 , e não foram detectados picos referentes a fase βBi_2O_3 . Com o aumento da temperatura de sinterização para $1250^\circ C$ foi observado a presença de picos referentes ao ZnO com maior intensidade, sendo também observado o surgimento de um outro pico da fase Zn_2TiO_4 .

As microestruturas deste sistema são mostrados na Fig. 35. A microestrutura geral foi caracterizada pela presença de grãos heterogêneos, presença de uma fase localizada na intersecção de múltiplos grãos de ZnO (que provavelmente é a fase rica em bismuto) e poros intergranulares e intergranulares. Também foi possível observar um pequeno aumento do tamanho de grão com a temperatura de sinterização.

O efeito da temperatura de sinterização sobre as propriedades elétricas é mostrado na Fig. 36. Os valores do coeficiente não linear e da tensão de ruptura são mostrados na Tabela III. O aumento da temperatura de sinterização provocou uma diminuição do campo de ruptura e do coeficiente não linear. As mudanças microestruturais, tais como: aumento do tamanho do grão, presença de poros aprisionados nos grãos de ZnO e a heterogeneidade da microestrutura podem ter comprometido as propriedades elétricas dos varistores.

4.4.5 Sistema $(98,0 - x)ZnO.1,0Bi_2O_3.0,5Co_3O_4.0,5MnO_2.xTiO_2$ $x = 1,0$ % mol

Os difratogramas de raios-X do sistema sinterizado à $1150^\circ C$, $1200^\circ C$ e $1250^\circ C$ são apresentados na Fig. 37. Na temperatura de $1150^\circ C$, verificou-se a presença de picos referentes ao ZnO e fase βBi_2O_3 . Com o aumento da temperatura de sinterização para 1200 e $1250^\circ C$ pode ser observado um aumento da intensidade dos picos referentes ao ZnO e o surgimento da fase Zn_2TiO_4 .

As microestruturas deste sistema sinterizado às $1150^\circ C$, $1200^\circ C$ e $1250^\circ C$ são mostradas na Fig. 38. Como pode ser observado, o aumento da temperatura

de sinterização provocou um aumento do tamanho do grão. No sistema sinterizado à 1150°C observou-se a existência de uma fase localizada entre alguns grãos de ZnO, enquanto nos sistemas sinterizados à 1200 e 1250°C a maioria dos grãos de ZnO é desprovida da fase intergranular rica em bismuto.

A Fig. 39 mostra o efeito da temperatura de sinterização sobre as propriedades elétricas (α e E_r) deste sistema. Assim como nos outros sistemas descritos anteriormente, melhores propriedades elétricas foram observadas para o sistema sinterizado à 1150°C.

Discussão Geral

A Tabela III apresenta os valores do coeficiente não linear (α) e do campo de ruptura (E_r) do sistema sem TiO₂ e dos diversos sistemas com adição de TiO₂, sinterizados à 1150°C, 1200°C e 1250°C por 1 h.

Nos sistemas sinterizados à 1150°C, verificou-se que a adição do TiO₂ melhorou as propriedades elétricas. A diminuição da corrente de fuga e o aumento do campo elétrico estão relacionados com a diminuição do tamanho de grão, ou seja, aumento do número de barreiras potenciais que controlam a transferência de corrente elétrica de um grão para outro.

O sistema sinterizado à 1200°C apresentou uma queda nas propriedades elétricas com a adição do TiO₂. O aumento do tamanho de grão, poros aprisionados nos grãos de ZnO e tamanho de grão heterogêneo alteram as propriedades elétricas finais do material, fazendo com que haja um aumento da corrente de fuga, diminuição do coeficiente não linear e do campo de ruptura.

A adição do TiO₂ ao sistema base sinterizado à 1250°C voltou a aumentar as propriedades elétricas. A melhoria da corrente de fuga, do coeficiente não linear e do campo elétrico está relacionada com a microestrutura final.

De uma maneira geral, os sistemas sinterizados à 1150°C apresentaram melhores propriedades elétricas em relação aos sistemas sinterizados à 1200°C e 1250°C. O aumento da temperatura de sinterização provocou uma diminuição nos valores do coeficiente não linear (α) e do campo elétrico (E_r) para todos os sistemas estudados, este comportamento é difícil de explicar, mas acredita-se que os grãos de ZnO homogêneos contribuem de maneira decisiva sobre estas propriedades. A microestrutura final é de fundamental importância para as propriedades elétricas dos varistores a base de ZnO. Através do conjunto de micrografias verificou-se que com o aumento da temperatura de sinterização, a fase intergranular existente na junção de três ou quatro grãos tornou-se menos espessa, indicando uma possível evaporação do Bi_2O_3 .

%mol TiO_2	α $E_r(\text{V/cm})$		α $E_r(\text{V/cm})$		α $E_r(\text{V/cm})$	
	1150°C		1200°C		1250°C	
0,0	7,5	645	5,1	218	3,4	185
0,3	16,1	604	3,9	221	3,4	196
0,5	15,7	889	3,6	253	3,9	286
0,7	21,0	856	3,5	212	3,9	294
1,0	31,1	1167	3,4	125	3,8	283

Tabela III – Valores do Coeficiente Não Linear (α) e do Campo de Ruptura (E_r) Obtidos para o Sistema $(98,0 - x)\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2 \cdot x\text{TiO}_2$ Sinterizados à 1150°C, 1200°C e 1250°C.

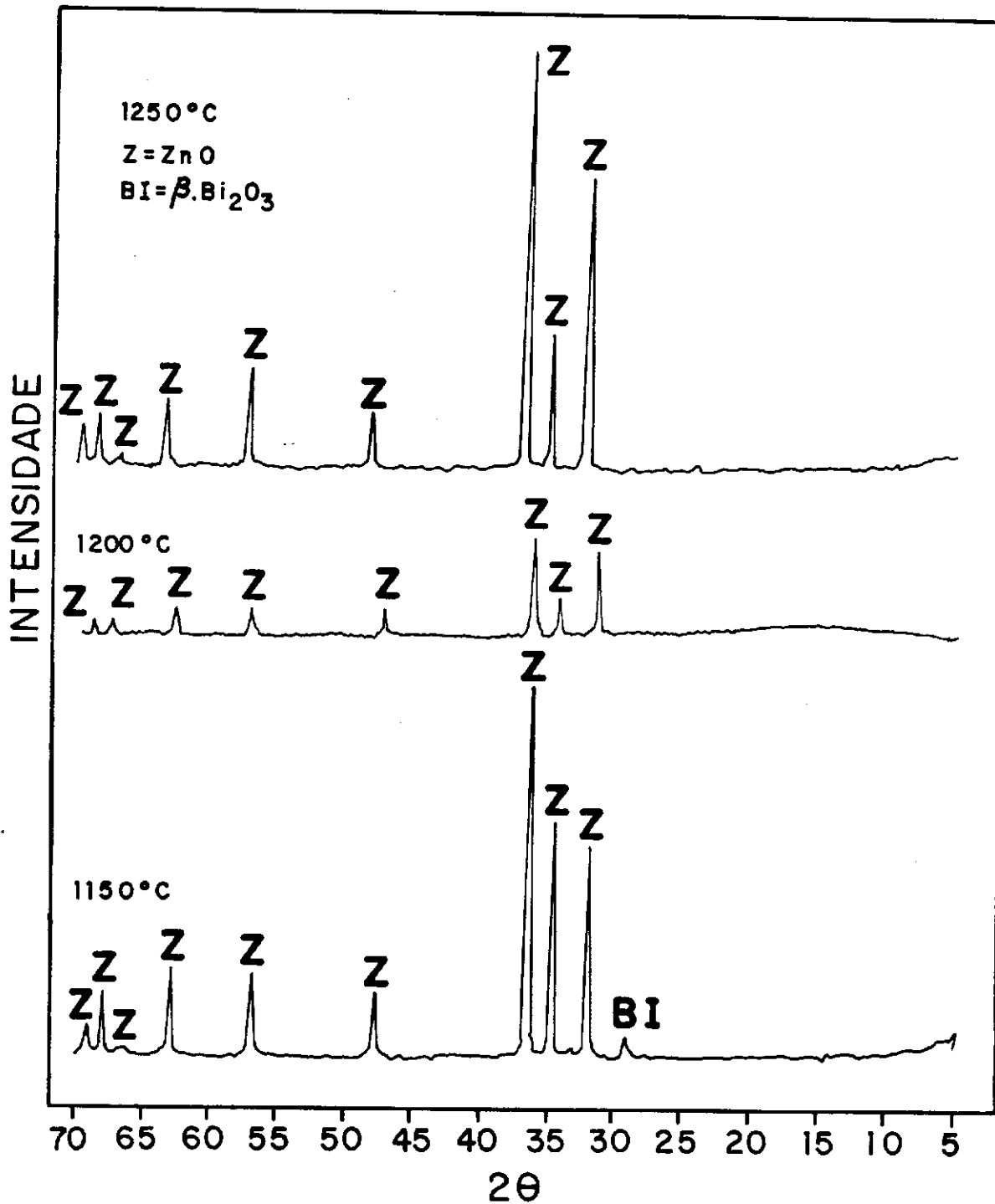


FIG. 25— DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO SISTEMA 98ZnO.1, 0Bi₂O₃.
 0,5CO₃O₄.0,5MnO₂ SINTERIZADO À 1150°C, 1200°C E 1250°C.

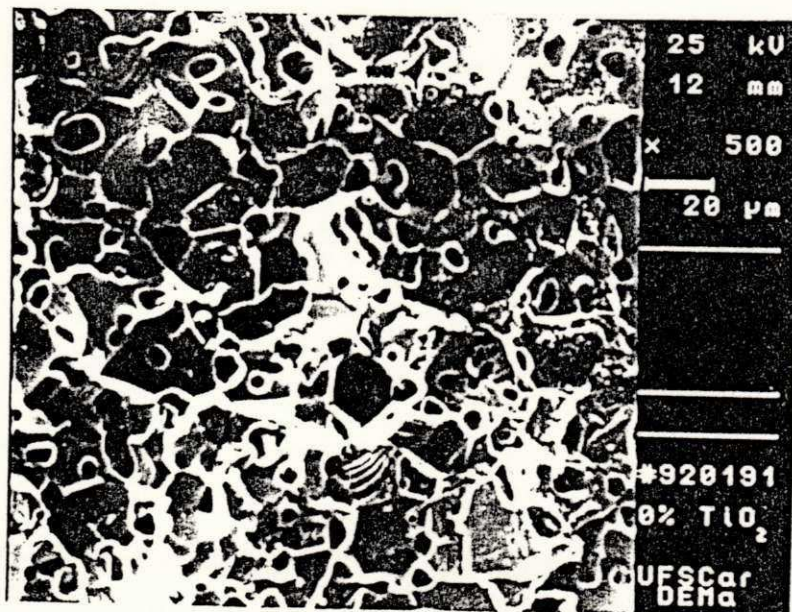
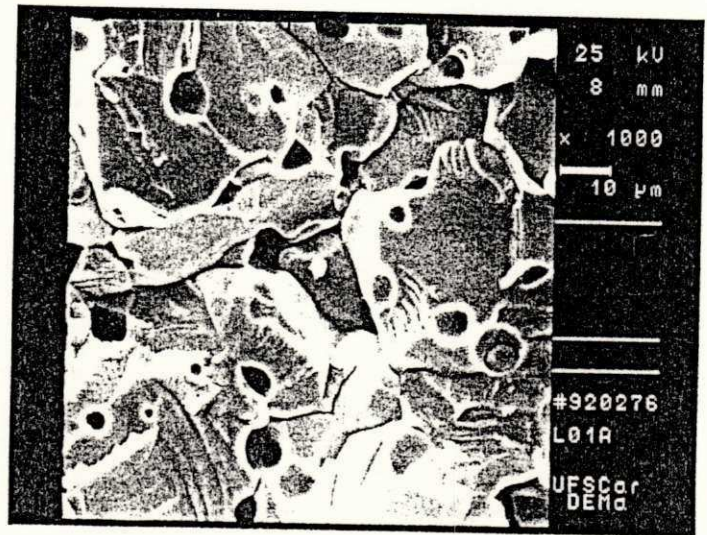


FIG. 26 — MICROESTRUTURA DO SISTEMA $97,7\text{ZnO} \cdot 0,1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO}_2$.
SINTERIZADOS À 1150°C , 1200°C , 1250°C .

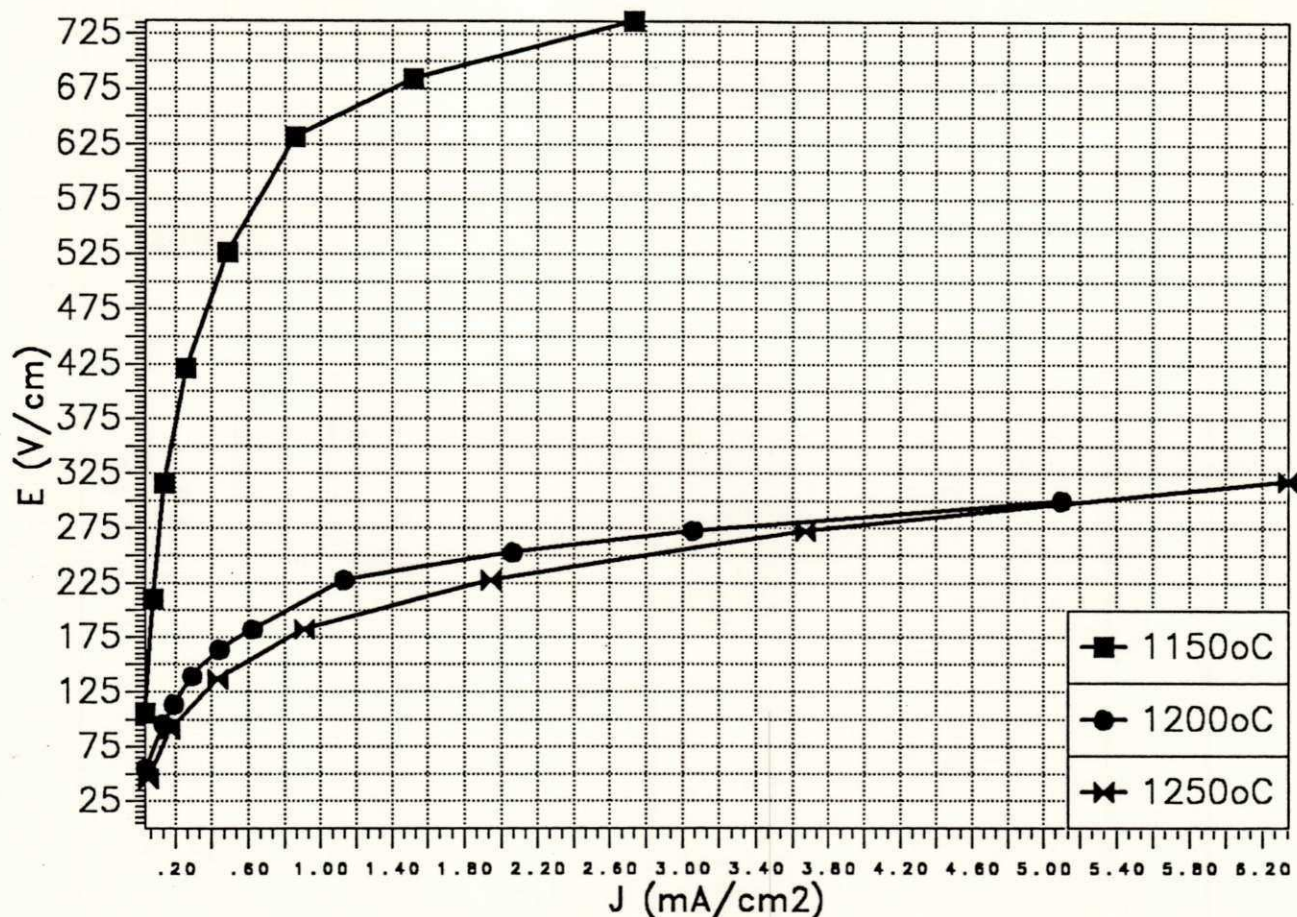


Fig. 27 - Medida de Densidade de Corrente Versus Campo Elétrico para Diversas Temperaturas Sem TiO₂

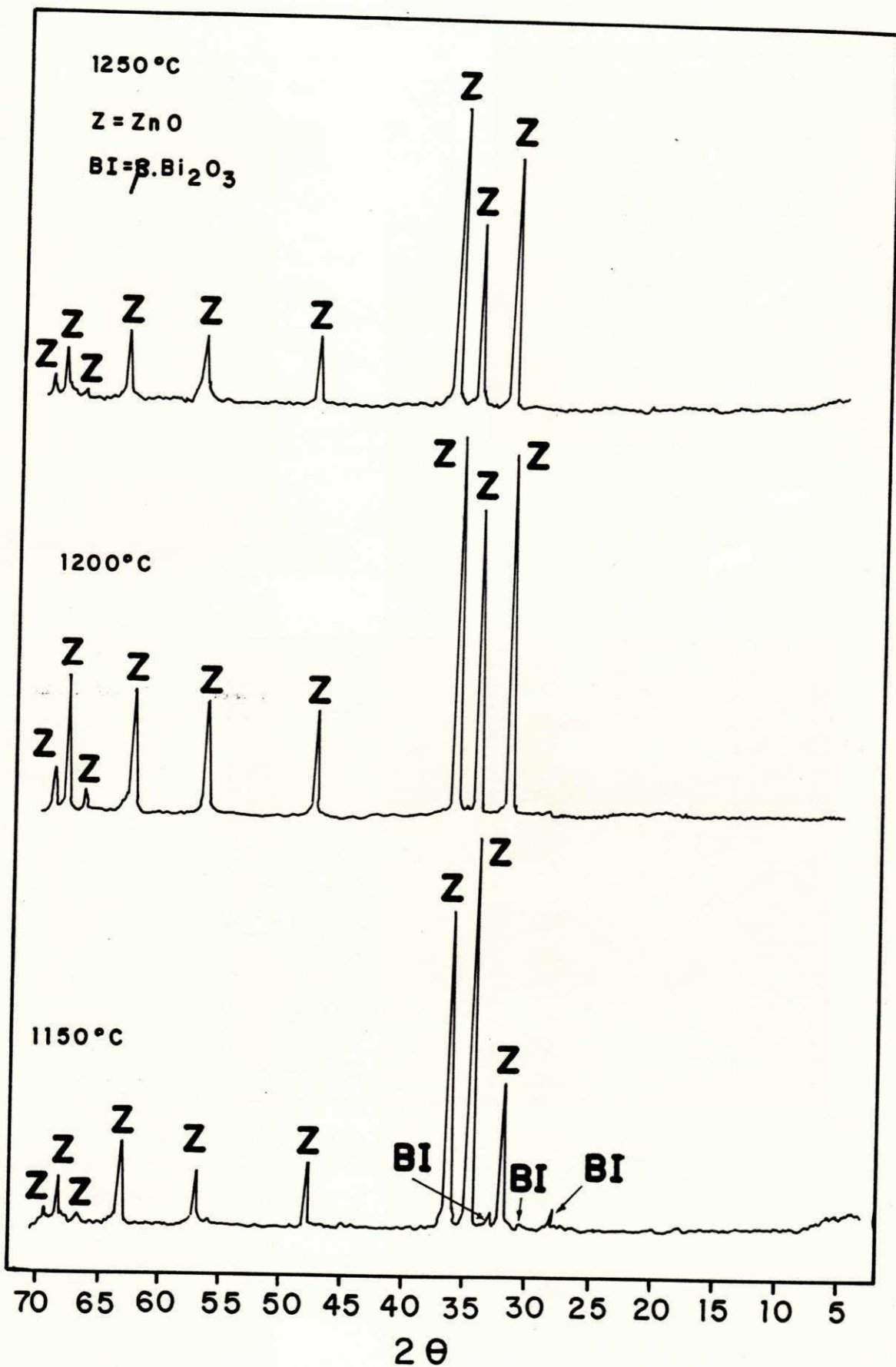


FIG. 2B - DIFRATOGRAMAS DE RAI0-X DO SISTEMA 97,7 ZnO.1,0 Bi₂O₃.0,5CO₃O₄.0,5MnO₂.0,3TiO₂ SINTERIZADO À 1150 °C, 1200 °C E 1250 °C.

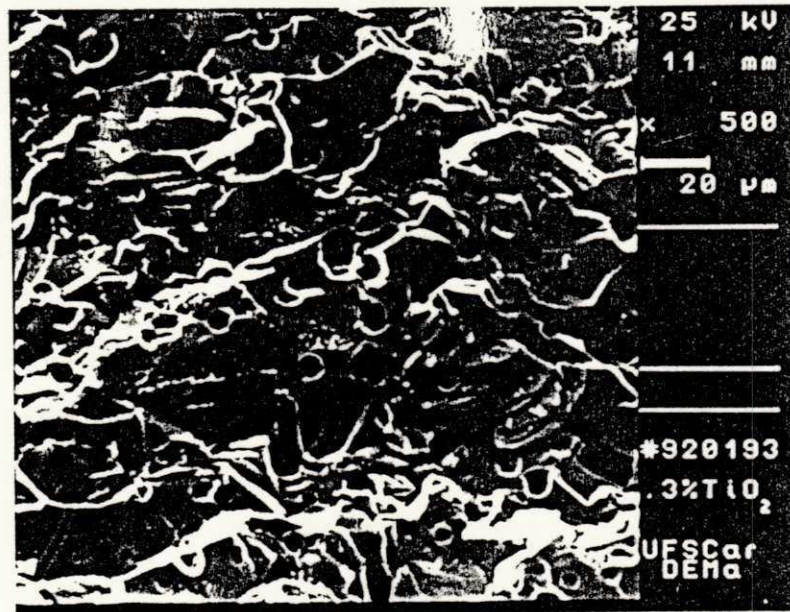
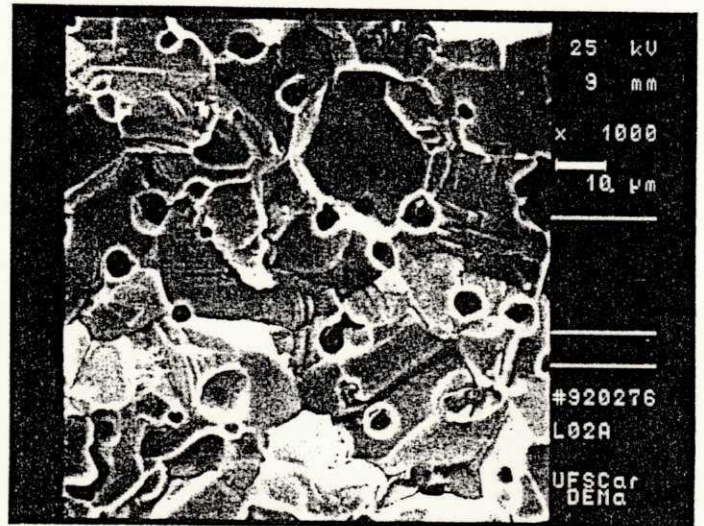


FIG. 29 - MICROESTRUTURA DO SISTEMA $97,7 \text{ ZnO} \cdot 1,0 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{ MnO}_2 \cdot 0,3 \text{ TiO}_2$ SINTERIZADOS À 1150°C , 1200°C , 1250°C .

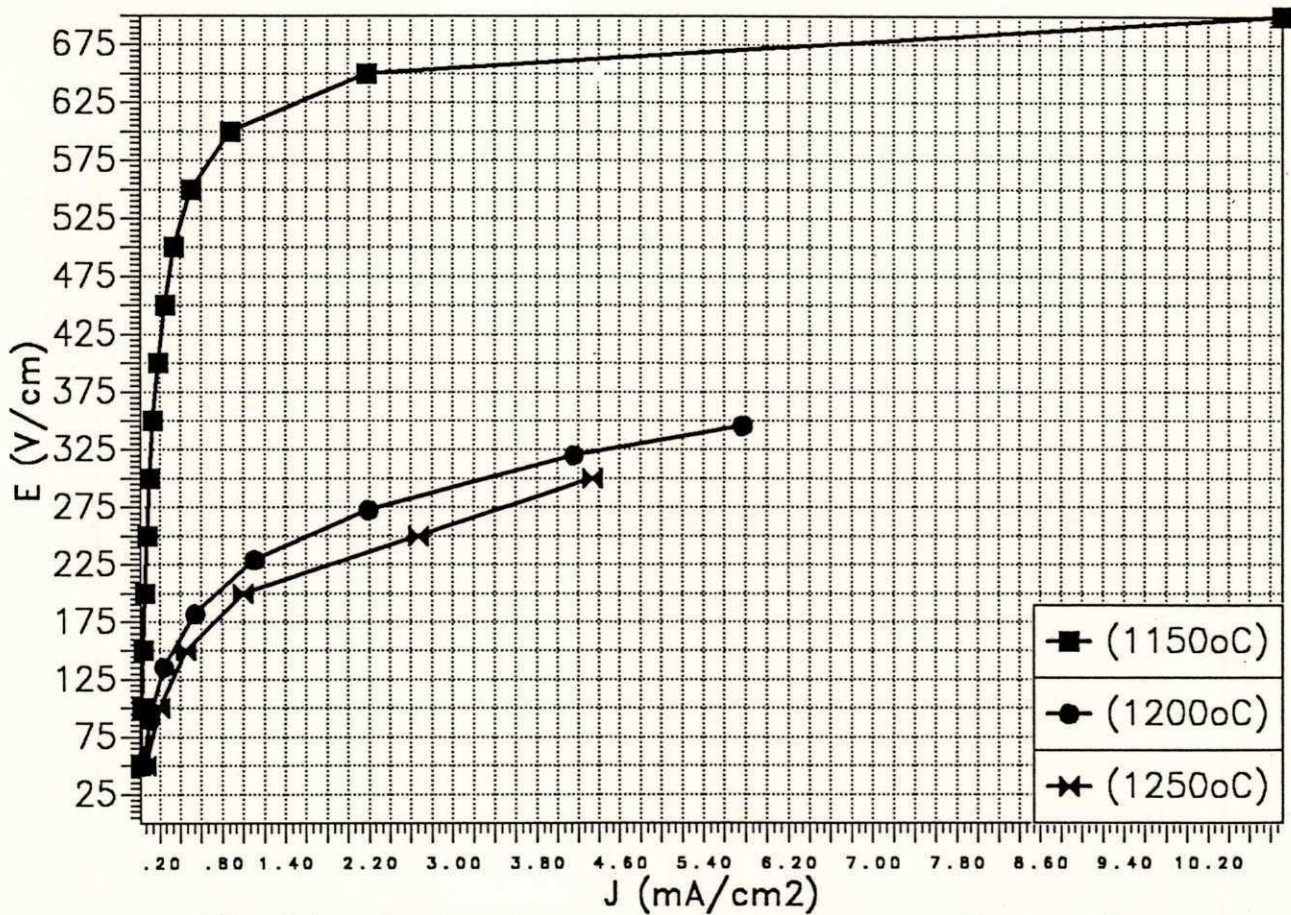


Fig. 30 - Medida de Densidade de Corrente Versus Campo Elétrico para Diversas Temperaturas com 0.3%TiO₂

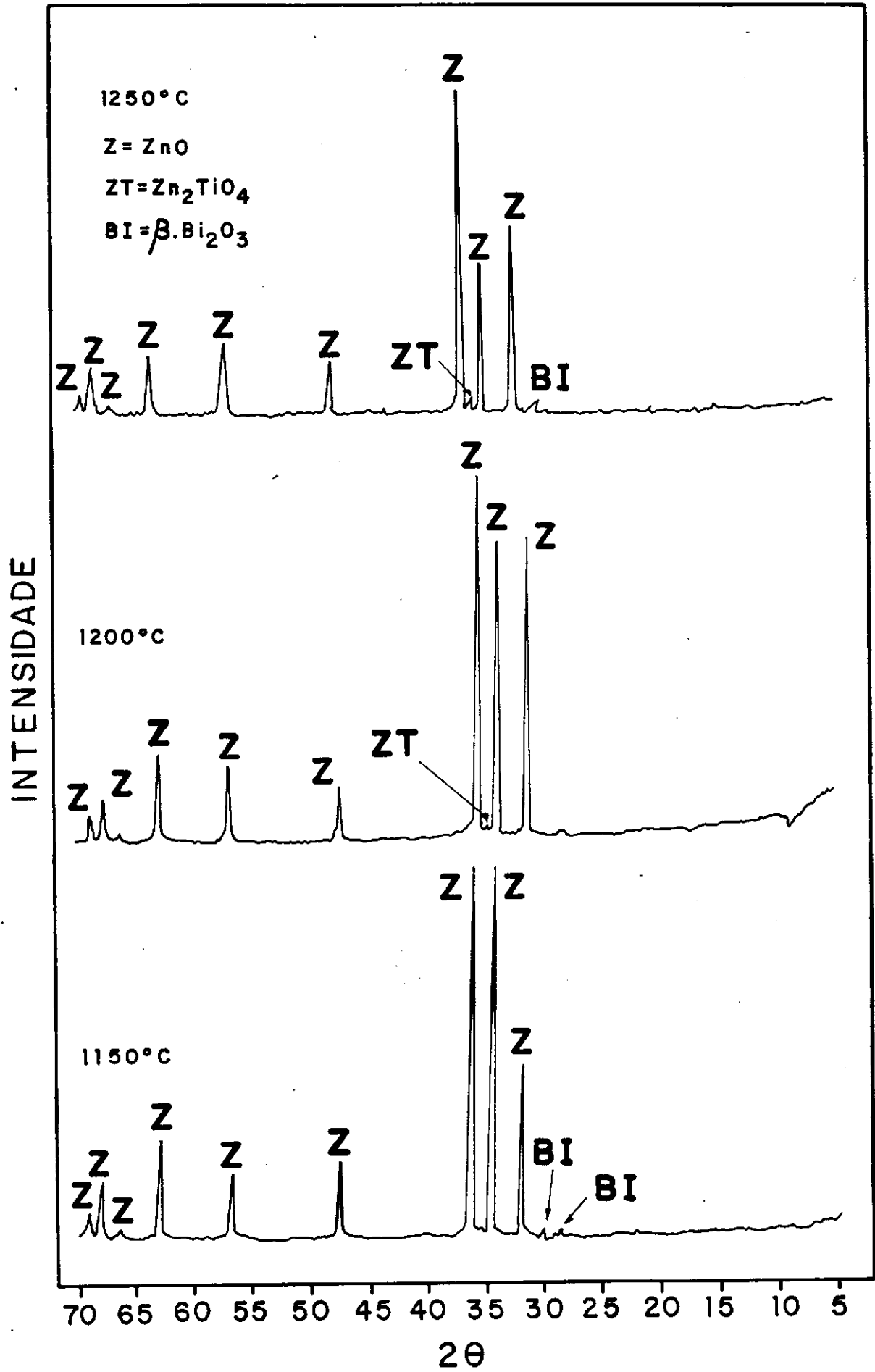


FIG. 31 — DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO SISTEMA 97,5ZnO.1,0Bi₂O₃.0,5CO₃O₄.0,5MnO.0,5TiO₂ SINTERIZADO À 1150°C, 1200°C E 1250°C.

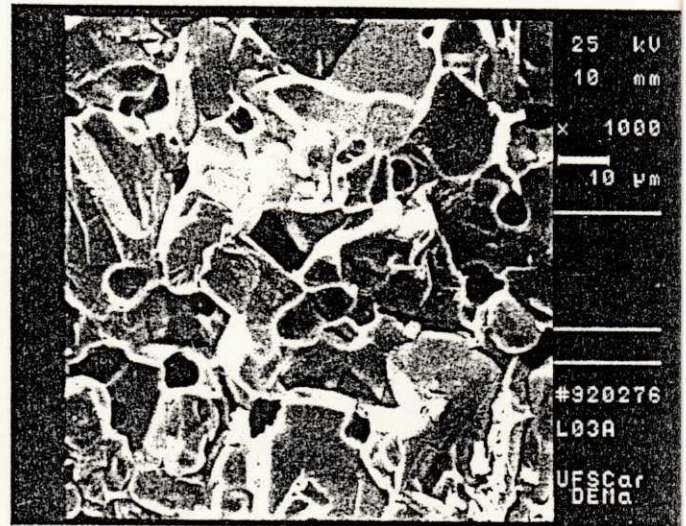
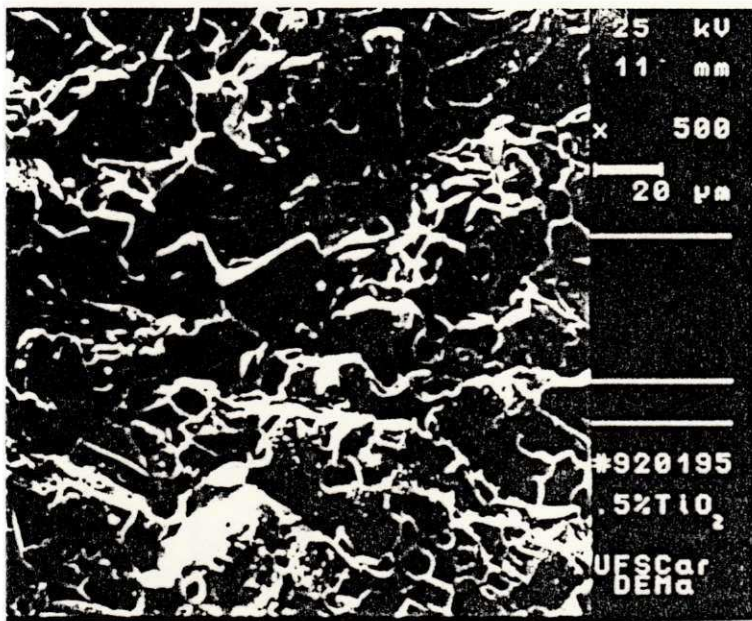


FIG. 32 — MICROESTRUTURAS DO SISTEMA $97,5\text{ZnO} \cdot 1,0\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5\text{MnO} \cdot 0,5\text{TiO}_2$. SINTERIZADOS À 1150°C , 1200°C , 1250°C .

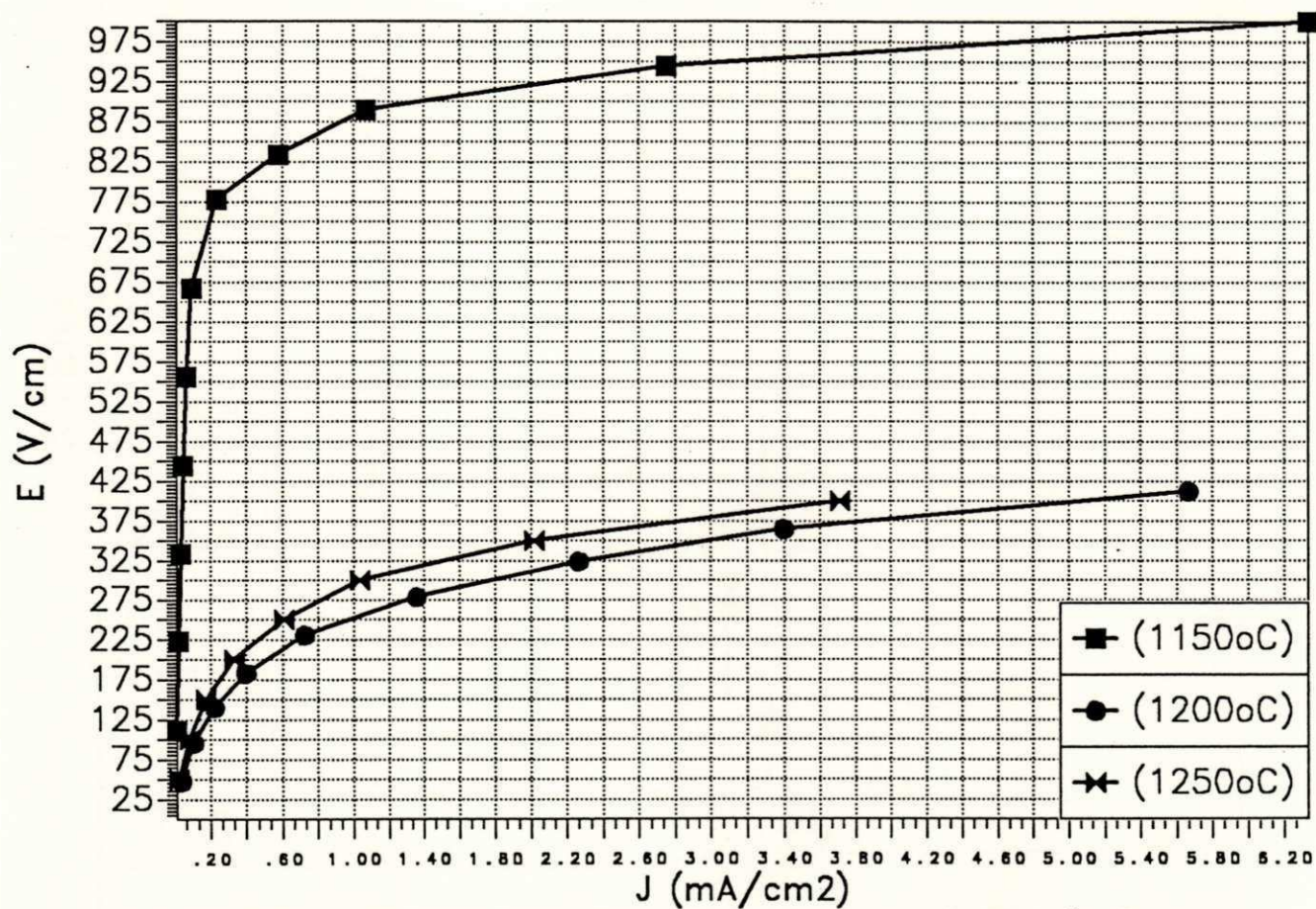


Fig. 33 - Medida de Densidade de Corrente Versus Campo Elétrico para Diversas Temperaturas com 0.5% TiO₂

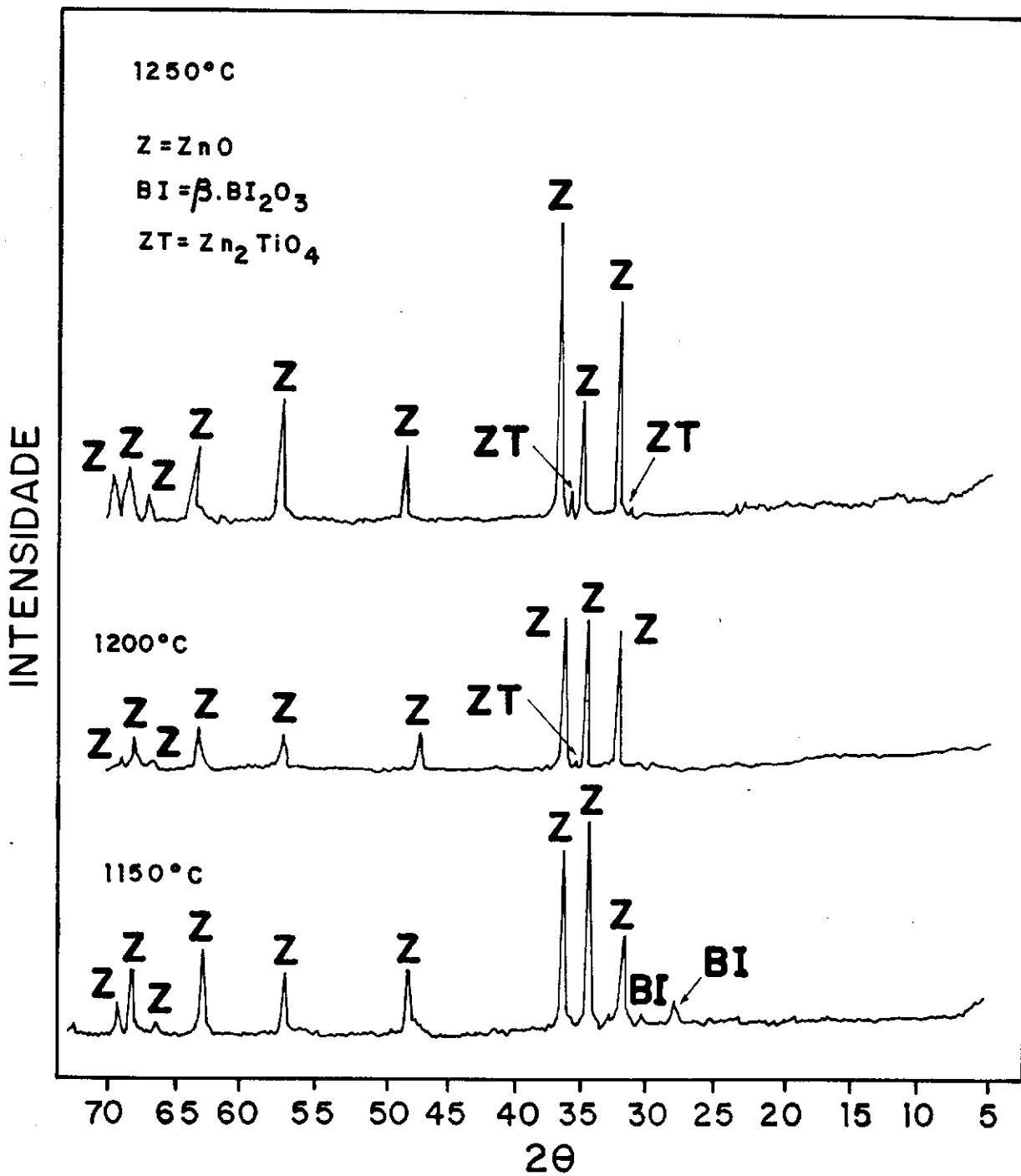


FIG. 34 — DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO SISTEMA 97,3ZnO . 1,0Bi₂O₃ . 0,5CO₃O₄ . 0,5MnO₂ . 0,7TiO₂ SINTERIZADO À 1150°C , 1200°C 1250°C.

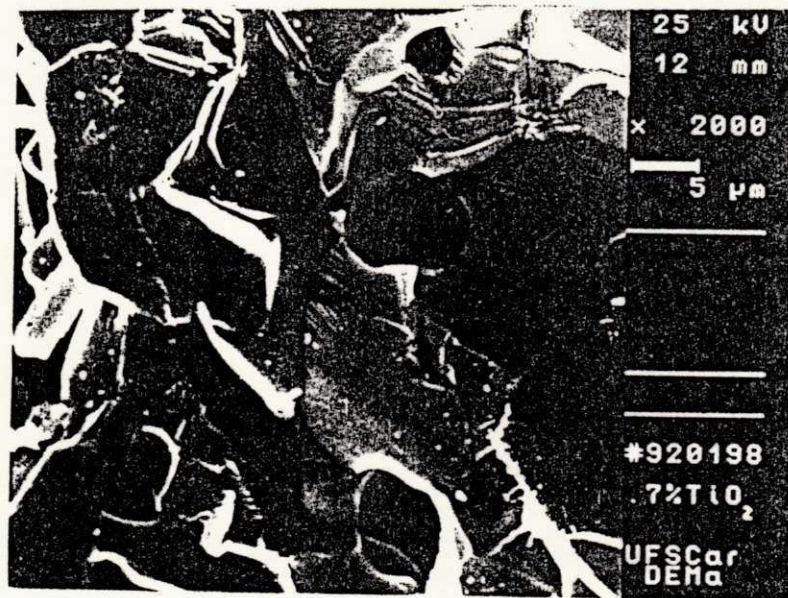
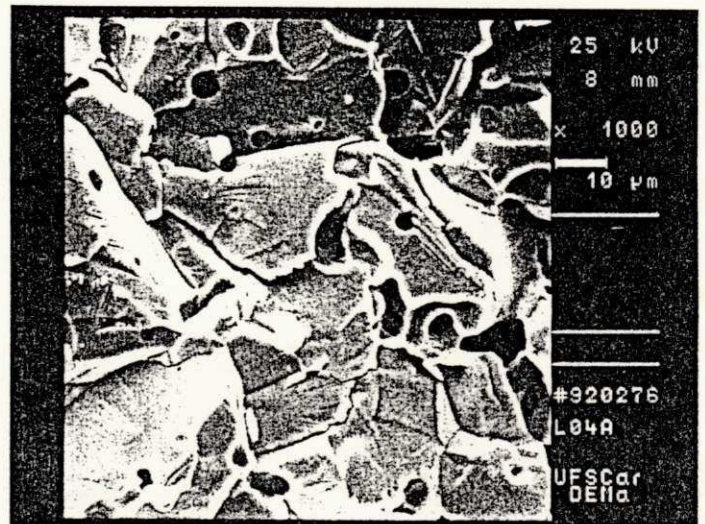
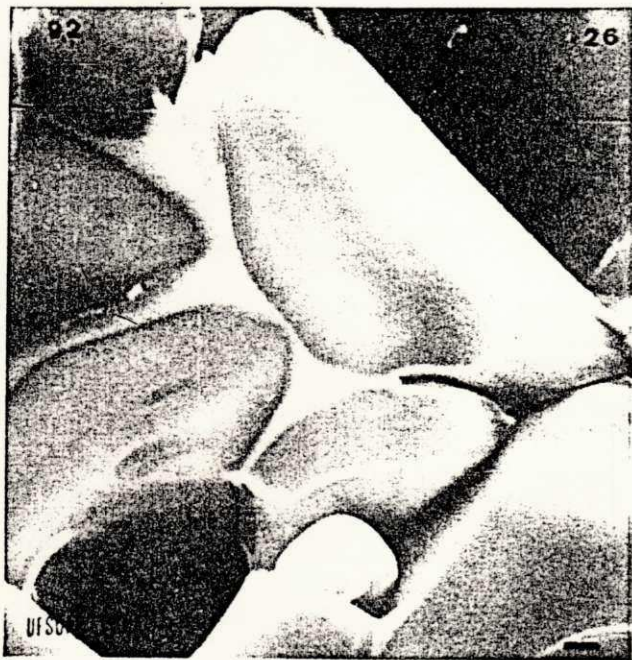


FIG. 35 - MICROESTRUTURA DO SISTEMA $97,3 \text{ ZnO} \cdot 1,0 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ Co}_3\text{O}_4 \cdot 0,5 \text{ MnO}_2 \cdot 0,7 \text{ TiO}_2$.
SINTERIZADOS À 1150°C , 1200°C , 1250°C .

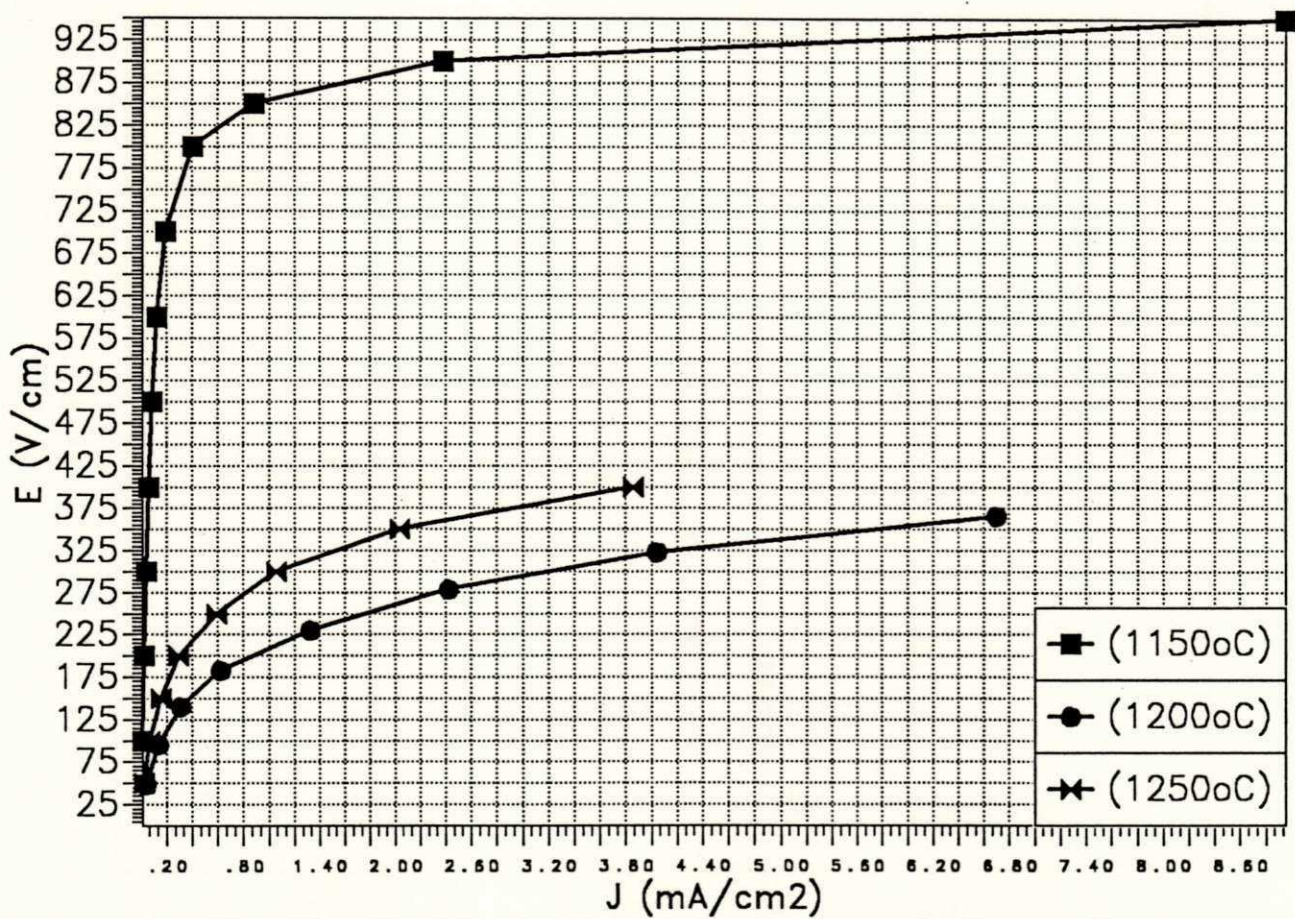


Fig. 36 - Medida de Densidade de Corrente Versus Campo Elétrico para Diversas Temperaturas com 0.7% TiO₂

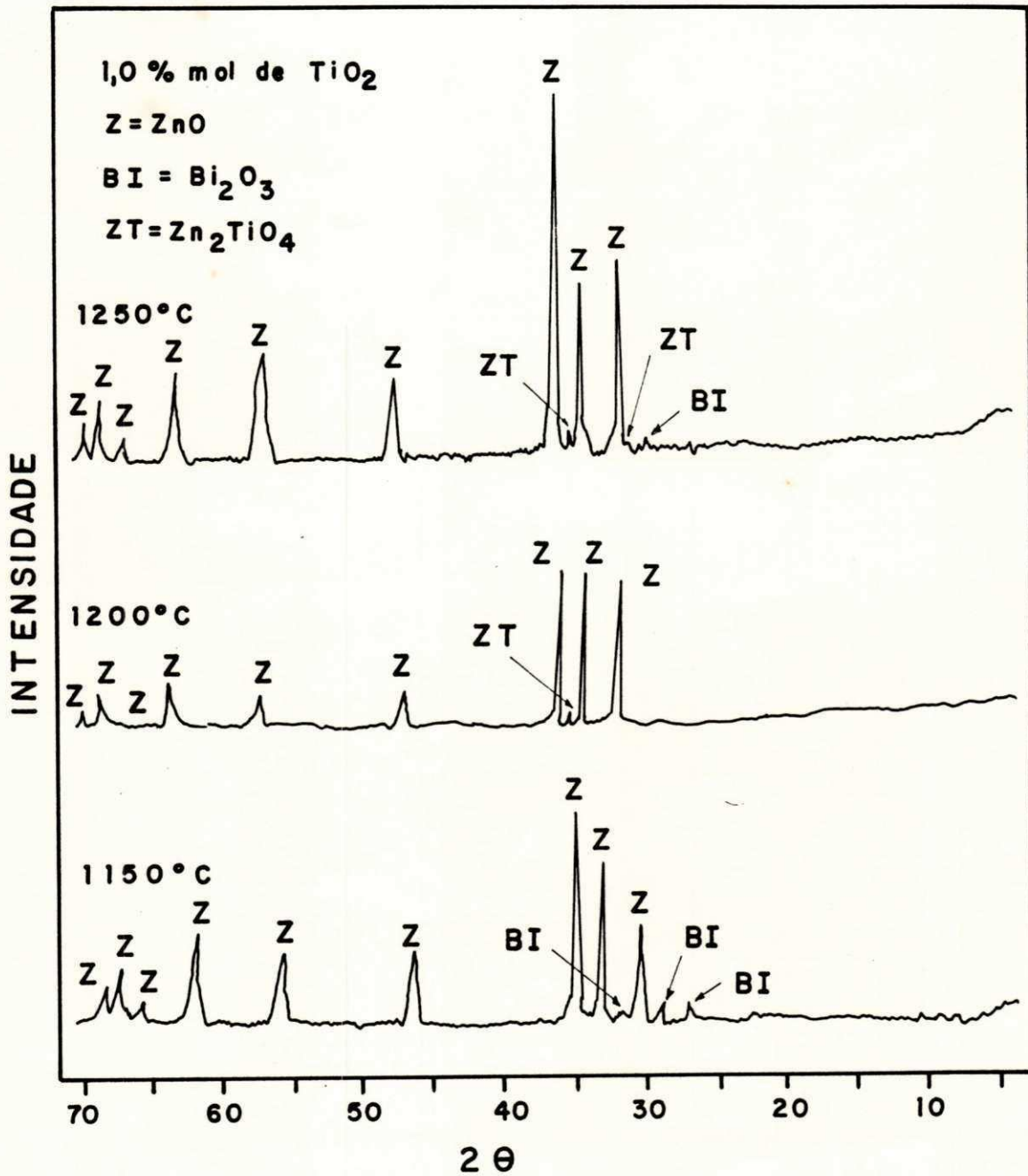


FIG. 37 — DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO SISTEMA 97,5 ZnO . OBi_2O_3 . $0,5\text{CO}_3\text{O}_4$. $0,5\text{MnO}$. $1,0\text{TiO}_2$ SINTERIZADO À 1150°C , 1200°C E 1250°C.

Tabela VIII – Valores de densidade de corrente versus campo elétrico em função de adição de TiO_2 para o sistema $97,7\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,3\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C , 1200°C e 1250°C .

1150°C		1200°C		1250°C	
$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$
0,0120	50	0,0392	49,09	0,0645	50
0,0262	100	0,1039	90,90	0,2002	100
0,0404	150	0,2425	135,45	0,4559	150
0,0589	200	0,5428	181,81	1,0009	200
0,0797	250	1,1086	229,09	2,6690	250
0,1037	300	2,1942	272,72	4,3372	300
0,1364	350	4,1575	320,00		
0,1855	400	5,7743	345,45		
0,2565	450				
0,3383	500				
0,5021	550				
0,8732	600				
2,1831	650				
10,9158	700				

Tabela IX – Valores de densidade de corrente versus campo elétrico em função de adição de TiO_2 para o sistema $97,5\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,5\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C , 1200°C e 1250°C .

1150°C		1200°C		1250°C	
$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$
0,0115	111,11	0,0385	47,27	0,0256	50
0,0229	222,22	0,1053	95,45	0,0808	100
0,0360	333,33	0,2210	140,00	0,1746	150
0,0491	444,44	0,3966	182,72	0,3329	200
0,0666	555,55	0,7252	230,00	0,6113	250
0,0939	666,66	1,3599	278,18	1,0371	300
0,2368	777,78	2,2665	323,63	2,0196	350
0,5785	833,33	3,3998	364,54	3,7117	400
1,0697	888,89	5,6663	411,81		
2,7507	944,44				
6,3312	1000,00				

Tabela X – Valores de densidade de corrente versus campo elétrico em função de adição de TiO_2 para o sistema $97,3\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.0,7\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C , 1200°C e 1250°C .

1150°C		1200°C		1250°C	
$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$
0,0142	100	0,0429	48,18	0,0269	50
0,0289	200	0,1385	95,45	0,0705	100
0,0442	300	0,3118	140,00	0,1575	150
0,0629	400	0,6236	182,72	0,2975	200
0,0895	500	1,3281	230,00	0,5949	250
0,1246	600	2,4252	278,18	1,0577	300
0,1926	700	4,0420	322,72	2,0383	350
0,4080	800	6,6982	365,45	3,8563	400
0,8839	850				
2,3798	900				
8,9528	950				

Tabela XI – Valores de densidade de corrente versus campo elétrico em função de adição de TiO_2 para o sistema $97\text{ZnO}.1,0\text{Bi}_2\text{O}_3.0,5\text{Co}_3\text{O}_4.0,5\text{MnO}_2.1,0\text{TiO}_2$ sinterizado à 1150°C , 1200°C e 1250°C .

1150°C		1200°C		1250°C	
$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$	$J(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$E(\text{V}/\text{cm})$
0,0124	100	0,1652	52,20	0,0359	45,45
0,0232	200	0,8815	104,00	0,0797	90,90
0,0340	300	3,1955	154,00	0,1539	136,36
0,0453	400	8,8154	206,00	0,2809	181,81
0,0578	500			0,5168	227,27
0,0714	600			0,8314	272,72
0,0872	700			1,5168	318,18
0,1076	800			2,4157	363,63
0,1366	900			4,1573	409,09
0,1926	1000				
0,4533	1100				
0,9632	1150				
2,3798	1200				

V. CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se a influência do TiO_2 nas propriedades microestruturais e elétricas, do sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ sinterizado à 1150°C , 1200°C e 1250°C por 1 h. Da análise dos resultados obtidos através da caracterização microestrutural e da caracterização elétrica, podemos concluir que:

– as propriedades microestruturais e elétricas dos varistores à base de óxido de Zinco dependem da natureza química dos dopantes e da temperatura de sinterização,

– as microestruturas dos sistemas sinterizados à 1150°C apresentaram grãos de ZnO e uma fase intergranular na junção de três ou quatro grãos, enquanto as microestruturas dos sistemas sinterizados à 1200°C e 1250°C foram caracterizadas pela presença de poros intergranular e intragranular, ausência da fase intergranular rica em bismuto e grãos de ZnO heterogêneos,

– o sistema sinterizado à 1150°C sem TiO_2 apresentou coeficiente não linear (α) variando de 7,5 à 31,1 e campo de ruptura (E_r) variando de 645 à 1167 V/cm, a melhora das propriedades elétricas está relacionada com a microestrutura do sistema, que apresentou tamanhos de grãos homogêneos e ausência de poros,

– o coeficiente não linear variou de 5,1 à 3,4 e o campo de ruptura de 218 à 125 V/cm para o sistema sinterizado a 1200°C , a diminuição do campo de ruptura pode estar relacionada com o aumento do tamanho de grão, ou seja, diminuição do número de barreiras potenciais,

– para o sistema sinterizado à 1250°C o coeficiente não linear permaneceu praticamente constante e o campo de ruptura aumentou com a adição do TiO₂, este aumento pode estar relacionado com a diminuição do tamanho de grão,

– evidências experimentais sugerem que a heterogeneidade da microestrutura, poros aprisionados nos grãos de ZnO e a presença da fase Zn₂TiO₄ (que possivelmente aumenta a corrente de fuga) afetam as propriedades varistoras, fazendo com que haja um decréscimo no coeficiente não linear (α),

– a microestrutura do sistema foi modificada com o aumento da temperatura de sinterização,

– o aumento da temperatura de sinterização provocou uma diminuição nos valores do coeficiente não linear (α) variando de 31,1 à 3,4 e o campo de ruptura (E_r) variou de 1167 à 125 V/cm para as variadas concentrações de TiO₂, o que pode estar relacionado com as mudanças microestruturais e surgimento de fases secundárias,

– Como não foi feita uma análise específica nas amostras (extrações de precipitados) não foi possível identificar a presença das fases secundárias.

VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de continuar nossa pesquisa sobre influência do óxido de titânio nas propriedades microestruturais e elétricas dos varistores à base de ZnO, podemos sugerir:

- utilizar o ataque térmico para revelar os contornos de grão, pois neste estudo foi utilizado apenas o ataque químico.
- melhorar o método de processamento visando obter uma melhor homogeneização dos óxidos.
- utilizar a técnica de extração de precipitados para identificação de fase secundárias.
- um estudo da fase de Zn_2TiO_4 , para verificar seu efeito nas propriedades elétricas.

- EINZINGER, R., **Grain - Boundary Phenomeno in ZnO Varistors - in Grain Boundaries in Semicondutores**, Edited by H. J. Leamy, G. E. Pike and C. H. Seager, p. 345-55, New York, 1982.
- EINZINGER, R., **Grain Junction Properties of ZnO Varistors**, App. Surf. Sci., 3, p. 390-408, 1979.
- GREUTER, F., PERKINS, R., ROSSINELLI, M., SCHÜCKLE, F., **The Metal-Oxide Resistor - at the Heart of Modern Surge Arresters**, ABB Review, p. 35-42, 1989.
- GUPTA, T. K., **Applications of Zinc Oxide Varistors**, J. Am. Ceram. Soc., 73[7], p. 1817-1840, 1990.
- GUPTA, T. K., CARLSON, W. G., **A Grain Boundary Defect Model for Instability/Stability of a ZnO Varistors**, Journal of Materials Science, p. 3487-3500, 1985.
- HARDER, J. E., **Metal Oxide Arrester Ratings for Rotation Machine Protection**, I.E.E.E Transactions on Power Apparatus and Systems, 104 [9], p. 2446-2451, September, 1985.
- HAUFFE, K. and VIERK, A. L., **Electrical Conductivity of Zinco Oxide with Added Foreing Oxides**, Z. Phys. Chem., p. 160-80, 1950.
- HENNINGS, D. F. K., HARTUNG, R. and REYNEN, P. J. L., **Grain Size Control in Low-Voltage Varistors**, J. Am. Ceram. Soc., 73 [3], p. 645-48, 1990.

- KIM, E. D., KIM, C. H. and Oh, M. H., **Role and Effect of CoO_2O_3 Additive on the Upturn Characteristics of ZnO Varistors**, J. Appl. Phys., 58 [8], October, 1985.
- KINGERY, W. D., BOWEN, H. K. e UHLMANN, D. R., **Structural Imperfections**, Introduction to Ceramics, 2^a ed. New York, John Wiley e Sons, p. 157-165, 1975.
- KUSY, A. and KLEYPENNING, T. G. M., **Conduction Mechanism and 1/f Noise in ZnO Varistors**, J. Appl. Phys., 54 [6], p. 2900-2906, June, 1983.
- LEVINSON, L. M. and PHILIPP, H. R., **Zinc Oxide Varistors - A Review**, Ceramic Bulletin, vol 85, 1986.
- LEVINSON, L. M. and PHILIPP, H. R., **The Physics of Metal Oxide Varistors**, J. Appl. Phys., p. 1332-41, 1975.
- MATSUOKA, M., **Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics**, J. Appl. Phys, 10[6], p. 736-46, 1971.
- MIRALLES, A. et alli., **The Influency of Cobalt on the Electrical Characteristics of ZnO Ceramics**, Materials Science and Engineering, p. 201-205, 1989.
- MORRIS, W. G., **Physical Properties of Electrical Barries in Varistors**, J. Vac. Sci. Technol, 13 [4], p. 926-31, 1976.
- MORRIS, W. G. and COHN, J. W., **Adsorption and Microphases at Grain Boundaries in Nonohmic Zinc Oxide Containing Bismuth Oxide - in Grain Boundaries**, Engineering Materials, Edited by J. L. Walter, Claitors Baton Rouge, 1975.

- NÓBREGA, M. C., **Relação entre Aspectos Microestruturais e Propriedades Elétricas de Cerâmica para Varistores**, Tese de Doutorado, Depto Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, 1990.
- NÓBREGA, M. C. S., GATTS, C. E. N. e MANNHEINER, W. A., **Aplicações de Fenômenos de Contorno de Grão nas Cerâmicas Eletrônicas**, Anais do 2º Encontro Estadual Sobre Novos Materiais, p. 208-217, Rio de Janeiro, 1989.
- OLSSON, E.; FALK, L. K. L.; DUNLOP, G. L. and ÖSTERLUND, R., **The Microstruture of a ZnO Varistor Material**, J. Mater. Sci, Vol. 20, p. 4091-4098, 1985.
- PADILHA, A. F., FILHO, F. A., **Técnicas de Análises Microestrutural**, São Paulo, Hemus, 1985.
- PETZOW, S. and KAYSSER, W. A., **Liquid Phase Sintering**, "Science of Ceramics", vol. 10, Ed. by H. Hausner, Deutsche Keramische Gesellschaft, 1980.
- PHILIPP, H. R., LEVINSON, L. M., **Low - Temperature Electrical Studies on Metal - Oxide Varistors - A Clue to Conduction Mechanisms**, J. Appl. Phys. 48 [4], p. 1621-1627, April, 1977.
- PIANARO, S. A., **Varistores de ZnO - Fatores Determinantes em suas Propriedades Elétricas**, Tese de Mestrado - Depto. Engenharia de Materiais - UFSCar, 1990.
- PIANARO, S. A., LONGO, E. e Varela, J. A., **Estudo do Efeito de Aditivos sobre a Formação de Fases Cristalinas no Sistema Varistor**

ZnO₂.Bi₂O₃.Sb₂O₃, Anais do 8º CBECEI-MAT, UNICAMP, p. 522-524, Dezembro, 1988.

- PIANARO, S. A., STEIL, M. C., LONGO, E., SANTILLI, C. V., VARELA, J. A., LAS, W., **Otimização do Coeficiente não Linear em Varistores de ZnO**,
- SATO, K. e TAKADA, Y., **Carrier Trapping Model of Degradation in ZnO Varistors**, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, Ohio, Edited by Man, F. Yan, Arthur H. Heuer, p. 71-90, 1983.
- 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. Surf. Sci., Vol. 189/190, p. 294-299, 1987.
- SUNG, G. Y. and KIM, C. H., **Anisotropic Grain Growth of ZnO Grain in the Varistors System ZnO.Bi₂O₃.MnO.TiO₂**, Adv. Ceram. Mater., vol. 3 [6], p. 604-606, 1988.
- SUNG, G. Y., KIM, C. H. and OH., M. H., **Effect of Grain Size Distribution on the Barrier Voltage of ZnO Varistors**, Adv. Ceram. Mater., 2 [4], p. 841-47, 1987.
- SWEETANA, A., KUNKLE, N. T., HINGORANI, N. and TAHILIANI, V., **Design Development and Testing of 1200 and 550 KV Gapless Surge Arresters**, IEEE Power Engineering Society Transmission, p. 20-25, Sept., 1981.

- TANOUTI, B., BONNET, J. P., SALMON P. e ONILLON, M., **The Influence of Sintering on the Electrical Conduivity of $\text{ZnO}_{0,999} \text{CoO}_{0,001}$ Solide Solution**, Mat. Letters, 1 [2], 1982.

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

- WONG, J., **Sintering and Varistors Characteristics of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ Ceramics**, J. Appl. Phys., 51 [8], p. 4453-4459, August, 1980.