

1 Introdução

A compreensão dos fenômenos associados a homojunções e heterojunções se apresenta como de grande interesse científico e tecnológico, pois, por um lado, os mecanismos de formação e de atuação dessas estruturas ainda não são plenamente conhecidos e, por outro lado, essas junções estão na base de diferentes tecnologias nos mais diversos campos de aplicações. Diodos, transistores, capacitores e supercapacitores, varistores, células fotovoltaicas, detectores de luz UV, diversos tipos de sensores, catalisadores e fotocatalisadores, entre outros, são exemplos de dispositivos cujas propriedades dependem do comportamento físico-químico de junções.

O transporte de carga através e ao longo dessas junções leva a propriedades importantíssimas que possibilitaram grandes descobertas que são atualmente utilizadas e aperfeiçoadas pela humanidade. Como, por exemplo, o efeito fotovoltaico que foi relatado por Edmond Becquerel em 1839, muito antes da descoberta do diodo. Pode-se explicar esse efeito da seguinte forma: se uma junção p-n for exposta a fótons com energia maior que o *bandgap*, ocorrerá a geração de pares elétron-lacuna; se isto acontecer na região onde o campo elétrico é diferente de zero, as cargas serão aceleradas, gerando assim, uma corrente através da junção; este deslocamento de cargas dá origem a uma diferença de potencial a qual chamamos de efeito fotovoltaico. Outro exemplo é o diodo, originariamente desenvolvido pelo engenheiro inglês J. Ambrose Fleming, em 1905. Esse componente permite que a corrente atravesse-o num sentido com muito mais facilidade do que no outro. Já o transistor é um componente eletrônico que começou a popularizar-se na década de 1950, tendo sido o principal responsável pela revolução da eletrônica na década de 1960. São utilizados principalmente como amplificadores e interruptores de sinais elétricos. O termo vem de transfer resistor (resistor/resistência de transferência), como foi concebido pelos seus inventores. Basicamente, um transistor é constituído pela combinação de dois diodos de junção p-n. Uma junção p-n é polarizada diretamente e a outra inversamente. A união desses dois componentes pode ser feita de duas formas: união através do material p, para

produzir um transistor n-p-n e união através do material n, para produzir um transistor p-n-p.

Diodos e transistores são componentes eletrônicos fundamentais no mundo contemporâneo, pois são empregados em praticamente todos os equipamentos eletrônicos conhecidos. Existem diversos tipos de transistores e de diodos destinados às mais diversas aplicações. Um “diodo Zener” (ou diodo de ruptura) é um tipo de diodo no qual a corrente elétrica cresce rapidamente sob uma tensão reversa que permanece constante e, dessa forma, tal diodo pode ser empregado como um regulador de tensão ou uma chave eletrônica. Um varistor pode ser considerado como uma evolução do diodo Zener, pois diferentemente de um diodo, os varistores podem limitar igualmente sobretensões (mantendo a tensão regulada) em ambas as polaridades, apresentando deste modo, uma característica corrente elétrica versus tensão que é funcionalmente análoga à de dois diodos Zener conectados em série.

As primeiras cerâmicas varistoras foram desenvolvidas no início da década de 1930 pela empresa americana *Bell System*, com o objetivo de substituir os retificadores à base de selênio utilizados na proteção de sistemas de telefonia contra sobretensões. Tratava-se de dispositivos cerâmicos constituídos principalmente por partículas de carbeto de silício (SiC) parcialmente sinterizadas. Entre os anos de 1957 e 1963 diversos estudos realizados pelos soviéticos levaram à descoberta do comportamento varistor para o óxido de zinco (ZnO). Na década de 1960, Matsuoka propôs uma formulação onde o ZnO era usado como base. Tal formulação é utilizada até hoje como base para varistores comerciais.

Uma alternativa aos varistores à base de ZnO foi apresentada na literatura por Pianaro *et al* em 1995. Os sistemas à base de óxido de estanho (SnO₂) apresentam características elétricas altamente não-lineares, próximas àquelas dos varistores comerciais de ZnO, com a vantagem das cerâmicas de SnO₂ apresentarem uma microestrutura mais simples, ou seja, são monofásicas dentro do limite de detecção da técnica de difração de raios X. Outro ponto que torna o SnO₂ particularmente interessante é devido ao fato do Brasil possuir grandes reservas de cassiterita, o que pode facilitar a obtenção de uma cerâmica avançada por meio de uma matéria prima nacional.

O varistor é um caso particular do estudo a respeito de homojunções e heterojunções. O comportamento varistor está associado à barreira de potencial formada na interface de contorno de grão, porém em sua microestrutura homojunções (grão-grão) e heterojunções (grão-fase intergranular ou grão-grão

de naturezas diferentes) estão presentes. Essa diversidade de tipos de junções, típica de sistemas policristalinos, resulta numa grande variedade de comportamentos de transporte de carga, podendo algumas junções apresentar comportamento ôhmico, outras não-ôhmicos, retificadores ou até mesmo de forte caráter dielétrico.

O comportamento varistor (não-ôhmico) é um caso entre os dos vários tipos de comportamento acerca do transporte de cargas em junções. Nesse comportamento não-ôhmico, a corrente elétrica é proporcional à tensão elevada a um coeficiente de não-linearidade. Na interface de contato entre dois grãos é formada uma dupla barreira de potencial, sendo que o transporte de carga através dela dá origem ao comportamento não-linear. Homojunções e heterojunções podem assim apresentar outros comportamentos com relação ao transporte de carga que não seja o comportamento varistor.

A presente tese de doutorado visa contribuir para o desenvolvimento de sistemas cerâmicos policristalinos (micro e nanoestrutural) à base de ZnO e SnO₂ e para a compreensão dos mecanismos de formação das homojunções e heterojunções formadas nesse sistema material e suas relações com o comportamento varistor. Principalmente no que diz respeito à influência da cinética de sinterização sobre as características elétricas e microestruturais do dispositivo cerâmico. Verificando assim a possibilidade do sistema binário ZnO-SnO₂ se constituir em base de novas cerâmicas varistoras. Os tipos de transporte de carga são estudados, pois a variedade na morfologia microestrutural proporciona várias possibilidades de comportamento eletrotérmico, podendo gerar boas características varistoras (baixa corrente de fuga, mesmo em elevada tensão de chaveamento e elevado coeficiente de não-linearidade para elevadas densidades de corrente elétrica) ou pode não ocorrer formação da dupla barreira de potencial, apresentando características ôhmicas, retificadoras ou isolantes. Dessa forma, a pesquisa considerada se insere na linha de estudo de cerâmicas com características varistoras, procurando investigar as condições de formação de homo e heterojunções, suas características eletrotérmicas e seus aspectos de degradação.

Nos últimos anos, em todo o mundo, as atividades de pesquisa e desenvolvimento em varistores têm procurado maximizar a estabilidade eletrotérmica desses dispositivos, como forma de torná-los mais confiáveis, proporcionando o incremento do nível de proteção que eles podem oferecer. Esse aspecto é ainda mais importante para os varistores empregados em sistemas de alta e ultra-alta tensões, nos quais os varistores estão presentes

como componentes ativos de pára-raios. No Brasil, com a elevada extensão das linhas de transmissão de energia elétrica e com o aparecimento das linhas de transmissão em ultra-alta tensão, torna-se fundamental a proteção das linhas e sistemas elétricos de forma a evitar falhas e inatividade desses sistemas, os quais acarretam em elevado prejuízo.

O principal dispositivo de proteção empregado é o pára-raios e, portanto, seu aperfeiçoamento está na ordem do dia. Dessa forma, no Cepel (Centro de Pesquisas de Energia Elétrica) são desenvolvidas atividades de P&D que procuraram aperfeiçoar e otimizar varistores e pára-raios. A presente tese de doutorado foi assim desenvolvida em parceria entre o Cepel e a PUC-Rio, procurando identificar características eletrotérmicas relevantes em sistemas cerâmicos binários do tipo $ZnO-SnO_2$, composto por homo e heterojunções, como uma possibilidade de se tornar base para novos desenvolvimentos e aperfeiçoamentos em cerâmicas varistoras.