

4 Análise e discussão dos resultados

4.1. Caracterização microestrutural

4.1.1. Mistura dos óxidos

Na primeira etapa do processamento cerâmico os óxidos foram misturados com intuito de se obter uma mistura homogênea de pós cerâmicos. Para a melhor compreensão do comportamento da mistura durante a sinterização foi realizada análise térmica (ATG e ATD) para cada composição estudada.

Como pode ser observado na figura 27 (a, c, e, g) há inicialmente um decréscimo de massa associado à perda de umidade, porém a partir de 1200 °C ocorre outra perda considerável associada à volatilização do ZnO [52]. Já na observação da figura 27 (b, d) pode-se inferir que ocorre a formação de uma fase espinélio (Zn_2SnO_4) entre o ZnO e SnO_2 denotada pelo evento endotérmico um pouco acima dos 1300 °C [146]. Quando adicionado Co_3O_4 na composição química, nota-se em todas as composições uma pequena redução de massa por volta da temperatura de 950 °C. Essa redução ocorre devido à decomposição do Co_3O_4 em CoO e Co_2O_3 , como pode ser observado na figura 27 (d). Adicionado o Pr_6O_{11} há formação de fase líquida (figura 27 (f)), o que é de grande importância para o processo de sinterização, pois facilita a distribuição dos dopantes nos contornos de grão e promove o incremento da densificação [115, 116, 120]. Com a composição completa, onde o Ta_2O_5 faz parte da composição química, o comportamento não se altera quando comparado ao da composição ZSCP.

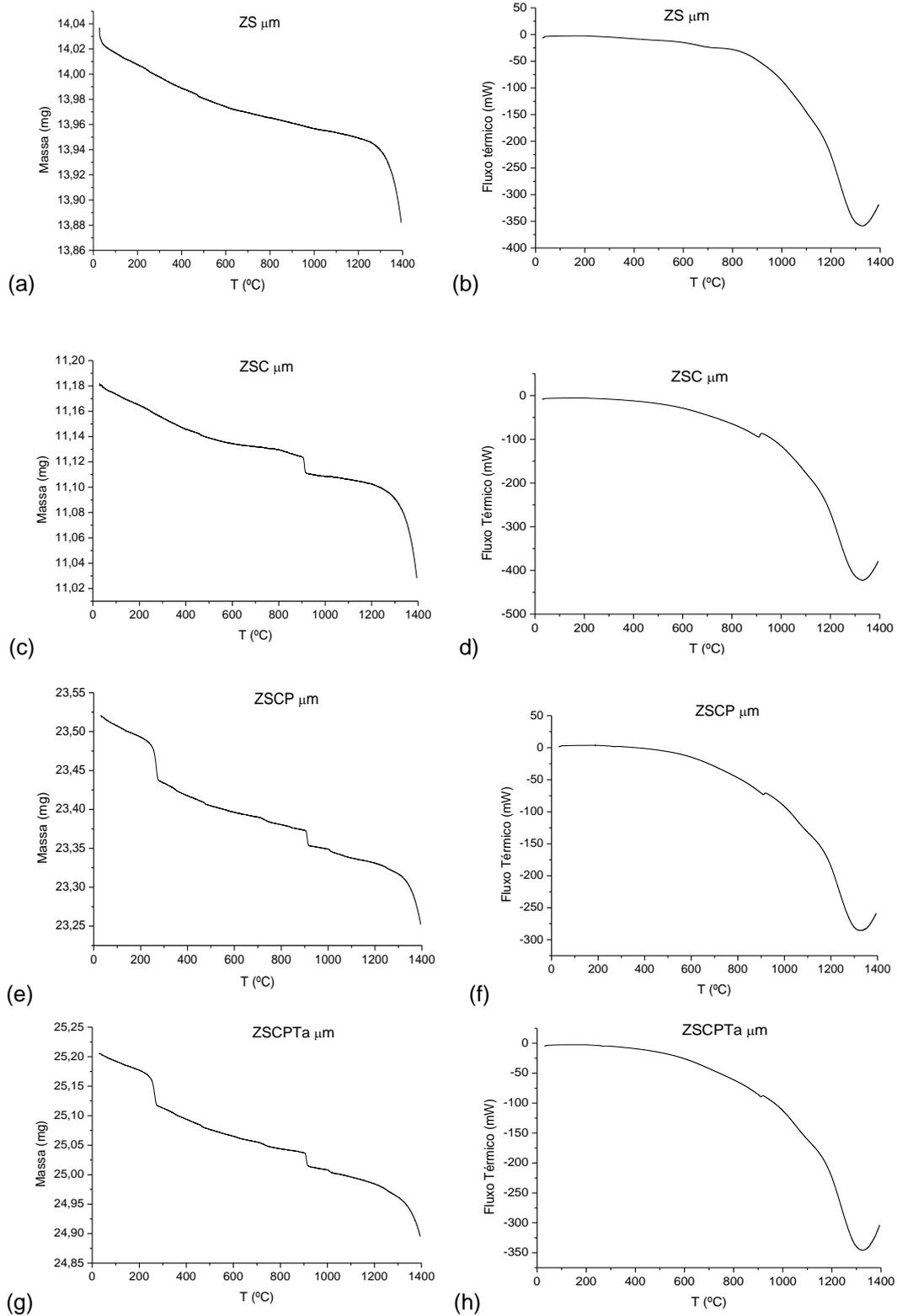


Figura 27 Resultados de análise térmica (ATD e ATG): (a) e (b) ZS μm , (c) e (d) ZSC μm , (e) e (f) ZSCP μm , (g) e (h) ZSCPTa μm (orientação exotérmica para cima).

Para a melhor compreensão do comportamento associado ao processo de densificação das amostras foi realizada a análise de dilatométrica. A figura 28 mostra os resultados dos óxidos que compõem a matriz separadamente.

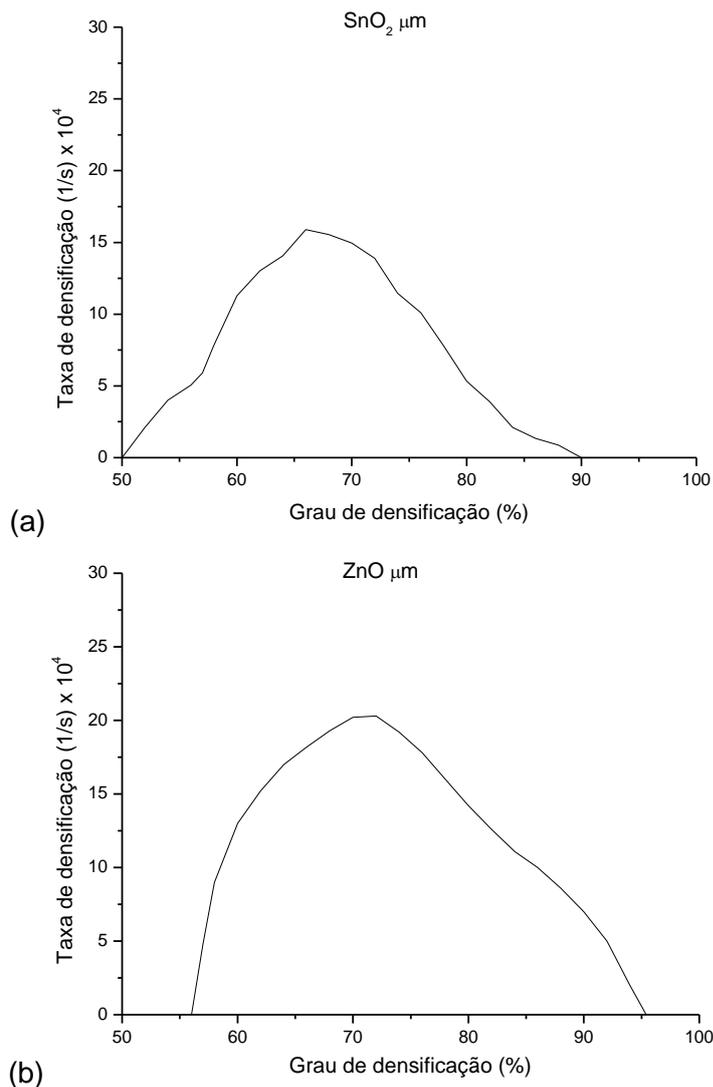
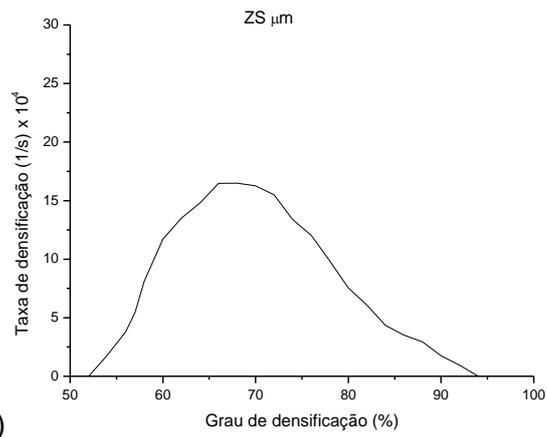


Figura 28 Resultados da análise de dilatometria. (a) SnO₂ μm, (b) ZnO μm.

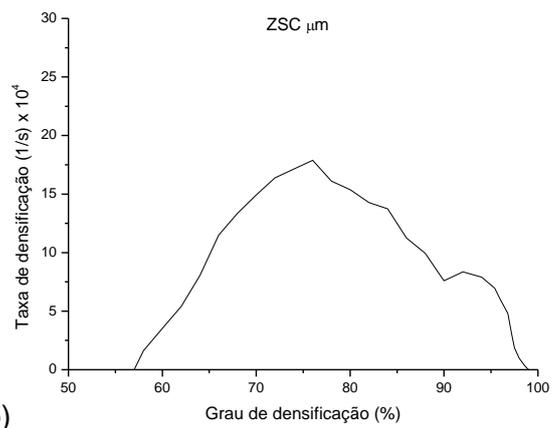
Na figura 28(a) nota-se que para o SnO₂ o grau de densificação máximo alcançado é de 90%. No início do processo a taxa de densificação máxima atinge valor em torno de 16 s^{-1} e o grau de densificação é de aproximadamente 65%. Após este estágio da sinterização a taxa de densificação diminui, este fato está associado à predominância de mecanismos de transporte de massa não densificantes como evaporação condensação que promovem apenas coalescência e engrossamento, com menor intensidade de crescimento de grãos [121]. Já o ZnO apresentou grau de densificação final de 95% (figura 28 (b)). No estágio inicial a taxa de densificação foi superior a 20 s^{-1} e o grau de densificação superior a 70%, indicando globalmente um comportamento mais uniforme para a densificação durante a sinterização, compatível com menores necessidades energéticas para a consolidação do material.

Para compreender o comportamento da mistura dos óxidos, foi realizada a mistura somente dos óxidos que compõem a matriz e depois a adição gradual dos dopantes, como pode ser verificado na figura 29.

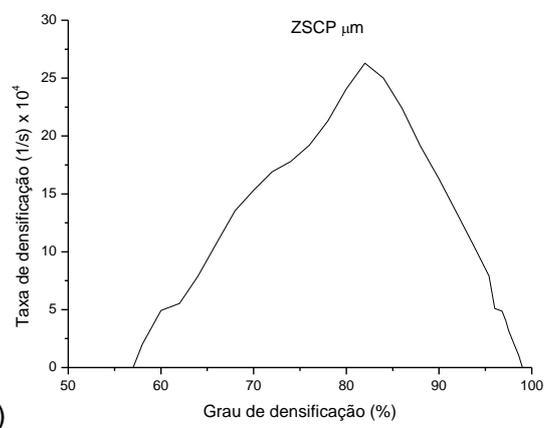
Na figura 29 (a) observa-se que quando ocorre a mistura entre os óxidos que compõem a matriz (ZnO e SnO₂), a amostra apresenta um grau de densificação máximo superior aos dos óxidos separados. Tal resultado está associado, em parte, à dopagem do SnO₂ com o ZnO. O zinco promove a formação de vacâncias de oxigênio que contribui para uma maior densificação [123-131]. Além disso, pode também ter sido favorecido o rearranjo das partículas com propriedades superficiais diferentes. Nos estágios iniciais a taxa de densificação e o grau de densificação não foram alterados quando se compara com os resultados do ZnO e SnO₂ puros. Quando adicionado o óxido de cobalto (figura 29 (b)), ocorre uma elevação no grau de densificação máximo para aproximadamente 98%. Vários autores estudaram o efeito do óxido de cobalto (CoO) na sinterização do SnO₂ [122, 130] e observaram que a formação de vacâncias de oxigênio pela substituição do íon Sn⁴⁺ por íons Co²⁺ favorece o processo de difusão e aumenta a densificação. Situação semelhante ocorre nos sistemas ZnO-Co₂O₃/ZnO-CoO. Entretanto, nos estágios iniciais a taxa de densificação e o grau de densificação não foram alterados quando comparados com os resultados do ZnO e SnO₂ puros. Quando o grau de densificação é superior a 90% observa-se a formação de um patamar, tal patamar é explicado na literatura pelo fato do excesso de cobalto ser segregado nos contornos de grão [19, 20]. Na figura 29 (c) é adicionado o óxido de praseodímio, o grau de densificação máximo não foi alterado e se mantém por volta de 98%, porém no estágio inicial a taxa de densificação foi superior a 25 s⁻¹ e o grau de densificação foi superior a 80%. Este resultado mostra que com a adição deste óxido, mecanismos que promovem a densificação foram intensificados, daí a elevação da taxa de densificação, bem como ocorreu melhor distribuição do cobalto, uma vez que a transição característica da figura 29 (b) foi amenizada. A literatura mostra que, para a matriz ZnO, o uso de óxidos de terras-raras promove a sinterização em presença de fase líquida o que contribui para a densificação e distribuição homogênea dos dopantes pelos contornos de grão [26, 29, 94]. Com adição do óxido de tântalo não ocorreram mudanças significativas no resultado de dilatométrica, assim como havia ocorrido com os resultados de análise térmica, o que condiz com a literatura, pois este óxido tem como função fundamental elevar as características não-lineares de sistemas à base de SnO₂ [39, 130, 131, 134, 135].



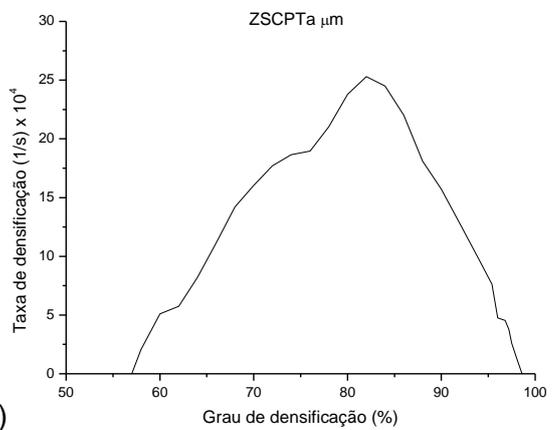
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 29 Resultados da análise de dilatometria. (a) ZS μm , (b) ZSC μm , (c) ZSCP μm , (d) ZSCPTa μm .

Depois do estudo a respeito do comportamento da mistura dos óxidos com relação à densificação e ao tratamento térmico, foi realizada a análise de MEV e EDS para verificação da microestrutura e composição química elementar. As primeiras amostras foram homogeneizadas com auxílio de um gral e pistilo de ágata e foram submetidas a dois ciclos de sinterização: no ciclo 1 (figura 25 (a)) depois do patamar de 1400°C existem patamares de resfriamento, já no ciclo 2 (figura 25 (b)) depois do patamar de 1400°C o forno é desligado.

4.1.2.1.

Amostra ZSCPTa_{μm} - 1

A primeira amostra foi a ZSCPTa_{μm}-1, a qual foi homogeneizada em um gral de ágata e submetida ao ciclo 1 de sinterização. Como resultado da análise de MEV de uma forma geral, obteve-se uma amostra porosa, rica em SnO₂ e sem presença de grãos de ZnO.

Na figura 30 (a) pode-se observar porosidade e três fases distintas (escura, cinza e cinza claro). Na figura 30 (b) há presença de regiões mais escuras com grãos bem definidos (região com elevada densificação) e regiões mais claras formadas por precipitados, sendo estas microestruturas presentes em uma matriz porosa. Nesta amostra foram obtidas homojunções e heterojunções, porém heterojunções compostas por grãos de óxido de estanho e de óxido de zinco não estão presentes.

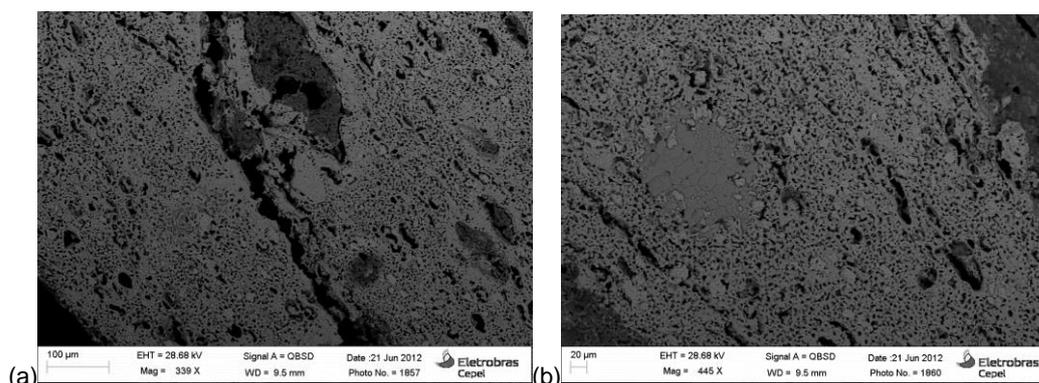


Figura 30 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa_{μm}-1: (a) aumento de 339x, (b) aumento de 445x.

Na figura 31 observam-se as três fases distintas: uma escura com elevada densificação, uma matriz porosa e precipitados (mais claros). Nota-se uma região de elevada densificação onde agentes promotores de mecanismos

de sinterização foram atuantes. Porém ao redor uma matriz porosa composta pela mesma composição química da região de elevada densificação.

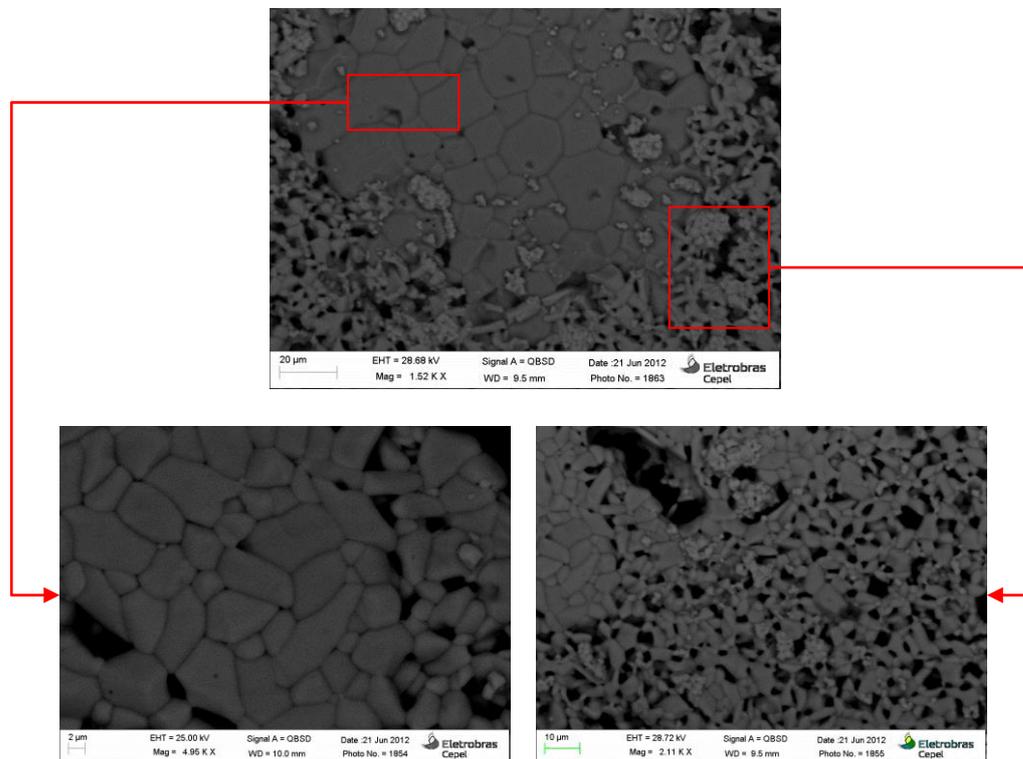


Figura 31 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa μ m-1: presença de três fases distintas, região escura com elevada densificação e matriz porosa.

Para melhor compreensão da presença de três fases na microestrutura, foi realizada a análise de EDS para verificação da composição elementar destas fases. A figura 32 (b) mostra o espectro EDS característico da região escura de elevada densificação (figura 32 (a)). Neste espectro nota-se a presença do Sn, Zn e do Co, o que condiz com a literatura onde ocorre aumento na densificação do SnO₂ quando dopado com ZnO e Co₃O₄ [152].

Na figura 32 (c) o espectro de EDS característico de um precipitado (figura 32 (a)) mostra a presença do Pr, o que está associado à formação de uma fase líquida durante o processo de sinterização.

Observam-se então dois problemas nesta amostra: ausência de grãos de zinco e excesso de porosidade. Talvez os parâmetros de sinterização (temperatura e tempo) associados a problemas de outras etapas do processamento cerâmico podem ter levado a este resultado microestrutural. Na literatura esta composição química associada ao percentual das bases formaria uma fase espinélio (Zn₂SnO₄) entre as bases [146], porém não foi obtido tal resultado.

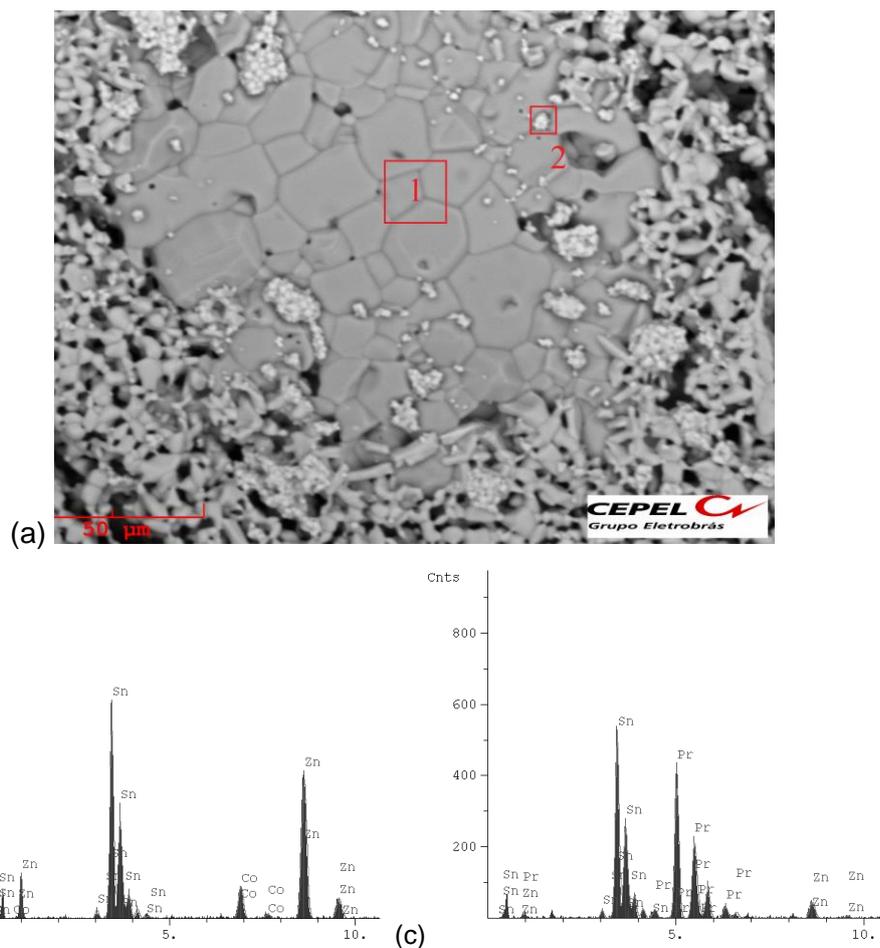


Figura 32 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPT_{αμm}-1, (b) espectro EDS característico da região escura com elevada densificação, (c) espectro EDS característico do precipitado.

Explorando um pouco mais a amostra foi verificada a presença de regiões muito escuras associadas a uma quarta fase, como pode ser observada na figura 33 (a). Através do EDS verificou-se a composição elementar, como pode ser observada na figura 33 (c), tal região é rica em Zn. Ao seu redor há uma fase mais clara composta por Sn (figura 33 (b)).

A região rica em zinco provavelmente está sendo decomposta devido à difusão dos átomos de zinco para os grãos de óxido de estanho. A literatura mostra que a dopagem de varistores à base de óxido de estanho com o ZnO incrementa os mecanismos de sinterização favorecendo a densificação [117-125], por esse motivo ocorreu formação de regiões de elevada densificação. Na figura 33 é nítido que ao redor da região rica em zinco há uma região mais densa, o que condiz com a literatura. Contudo, certamente há necessidade de novos estudos para otimização de processamento de forma a incrementar a densificação.

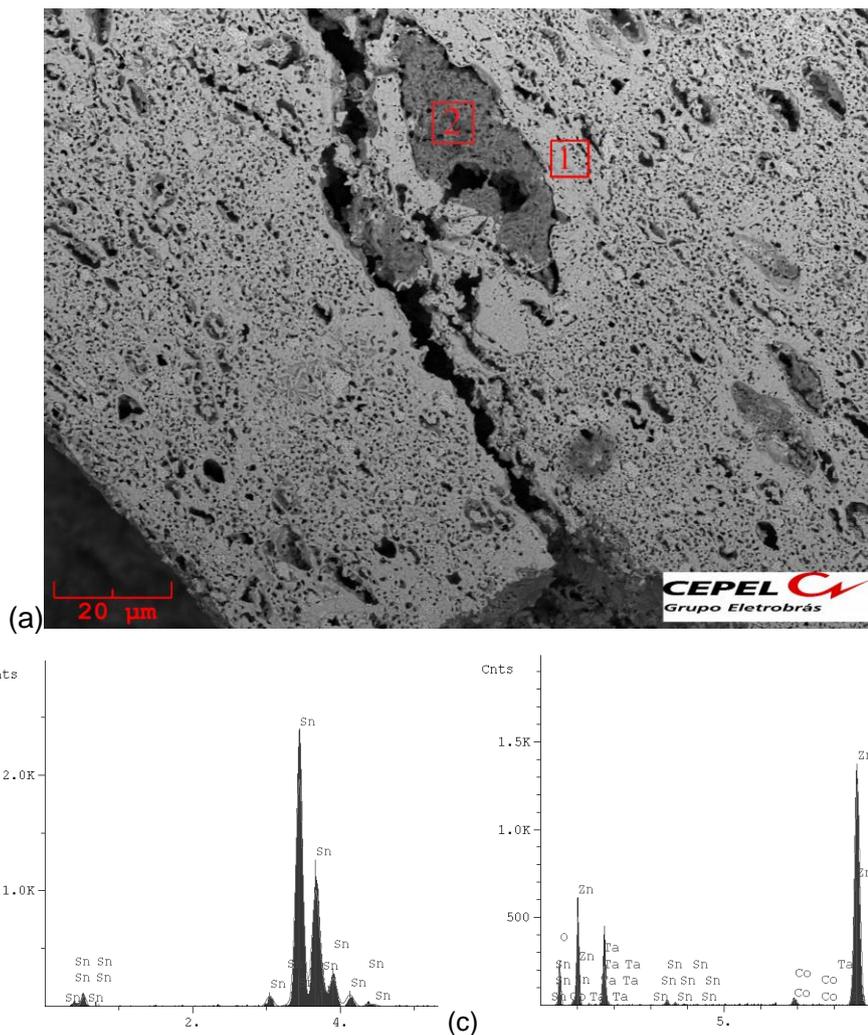


Figura 33 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa_{μm}-1, (b) espectro EDS característico da matriz porosa, (c) espectro EDS característico da região muito escura.

A figura 34 mostra através de um mapa de EDS a composição elementar de cada região que compõe a microestrutura desta amostra. Nesta análise observa-se uma matriz rica em estanho, algumas regiões ricas em zinco, além do zinco estar disperso também na matriz rica em estanho, o cobalto disperso por toda a amostra assim como o tântalo, e o praseodímio concentrado nos precipitados, como remanescentes de fase líquida.

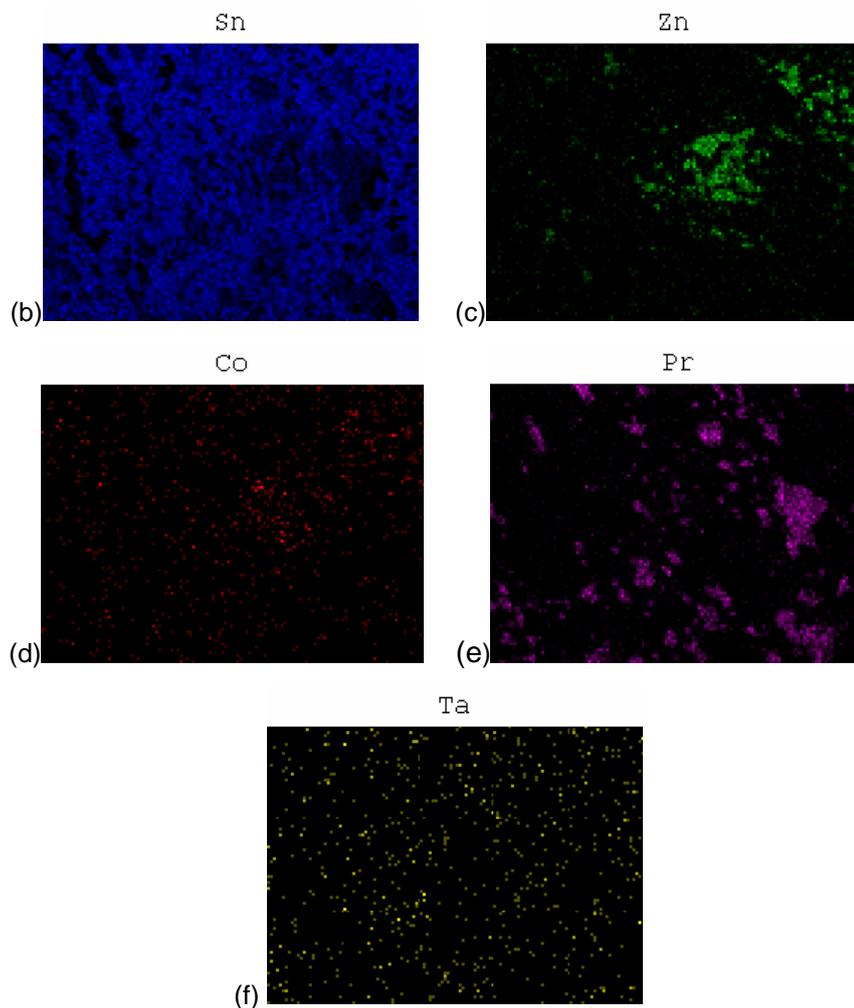
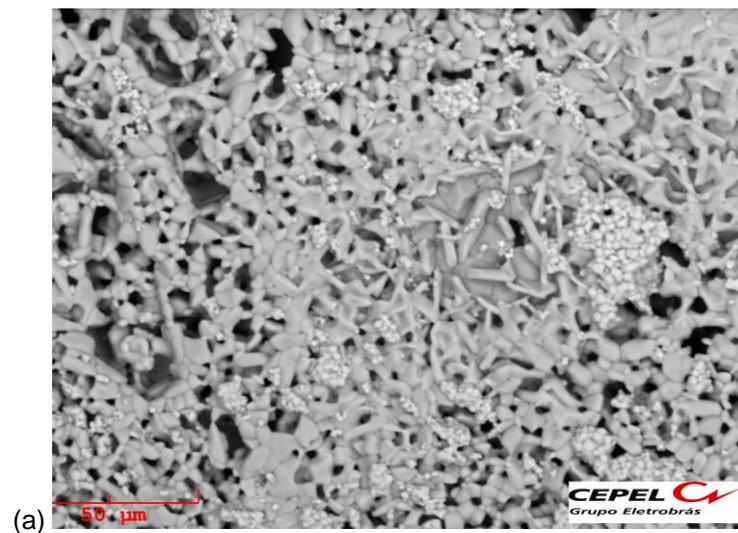


Figura 34 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa_{μm}-1. Mapeamento EDS da microestrutura mostrada em (b) Sn, (c) Zn, (d) Co, (e) Pr, enfatizando o acúmulo nos precipitados, (f) Ta.

De uma forma resumida, a amostra ZSCPTa_{μm}-1 apresentou uma região muito escura rica em Zn, uma região escura com elevada densificação rica em

Sn e com Zn e Co, precipitados formados devido a presença de Pr que promove a formação de fase líquida durante a sinterização, e por uma matriz porosa formada principalmente por Sn.

A literatura mostra que tanto o Co quanto o Zn promovem a densificação do SnO₂ [122-131], logo este é o motivo da formação de regiões de elevada densificação rica em Sn. A matriz porosa é composta por Sn, a porosidade está associada à dificuldade em densificar este material [121], o que está em acordo com a análise dilatométrica do SnO₂. Os precipitados são formados devido à presença de fase líquida durante a sinterização promovida pelo Pr₆O₁₁. A presença de algumas regiões ricas em Zn em uma matriz porosa de Sn mostra que os parâmetros usados neste ciclo de sinterização levaram a quase extinção das regiões ricas em ZnO devido à difusão de Zn para os grãos do SnO₂, promovendo assim sua densificação. Outro fator para o percentual pequeno de ZnO é a sua volatilização que, quando puro ou em altas concentrações, ocorre a 1200 °C [52]. Essa volatilização pode ser acentuada pelo elevado caráter catalítico do óxido de estanho, que parece acelerar a cinética desta transformação. Por este motivo, esta amostra apresenta uma microestrutura com ausência de uma fase rica em óxido de zinco.

4.1.2.2.

Amostra ZSCPTa_{μm} - 2

A amostra ZSCPTa_{μm}-2 também foi homogeneizada em um gral de ágata, porém foi submetida ao ciclo 2 de sinterização. O ciclo 2 diferencia-se do ciclo 1 no estágio final de sinterização, o ciclo 2 não apresenta patamares de resfriamento. Entretanto, esta diferença não influenciou na microestrutura formada. As duas amostras apresentaram uma matriz porosa, precipitados e uma região escura. Estas características microestruturais podem ser observadas na figura 35. Outra característica relevante nesta microestrutura é a ausência de heterojunções entre as fases ZnO e SnO₂, mas homojunções podem ser observadas na figura 35.

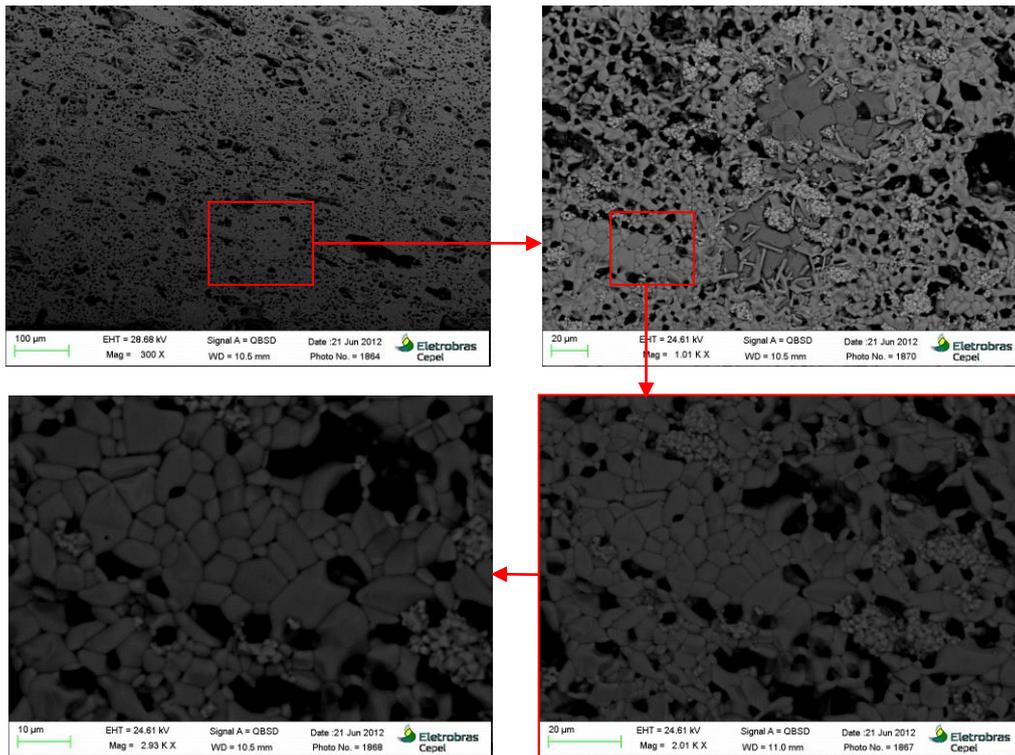


Figura 35 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa_{μm}-2. Amostra com porosidade, com maior aumento verifica-se três regiões distintas: matriz porosa, precipitados e região escura com elevada densificação, matriz com presença de grãos bem definidos e presença de precipitados, seguida de um maior aumento da região da matriz onde é visível a presença de homojunções.

A figura 35 (a) mostra a presença de muitos poros. Com um maior aumento pode-se observar a presença de regiões mais densas (cinza escuro) rodeadas por precipitados (cinza claro), como pode ser visto na figura 35 (b, c, d). Nessas condições de sinterização não houve formação de heterojunções (contatos entre grãos de composições químicas diferentes ou entre grãos e fases secundárias não ocorreram).

Para confirmar a semelhança da composição elementar das fases presentes entre ZSCPTa_{μm}-2 e ZSCPTa_{μm}-1, foi feito EDS. A figura 36 (a, b, c) confirma tal semelhança: a região escura é rica em Sn e apresenta também Zn e Co, e a matriz é formada por Sn. Uma fase com predominância de Zn não está presente na microestrutura o que não condiz com o objetivo desta tese, portanto as condições de sinterização ou de etapas anteriores do processamento cerâmico aplicadas as amostras ZSCPTa_{μm}-2 e ZSCPTa_{μm}-1 não foram apropriadas.

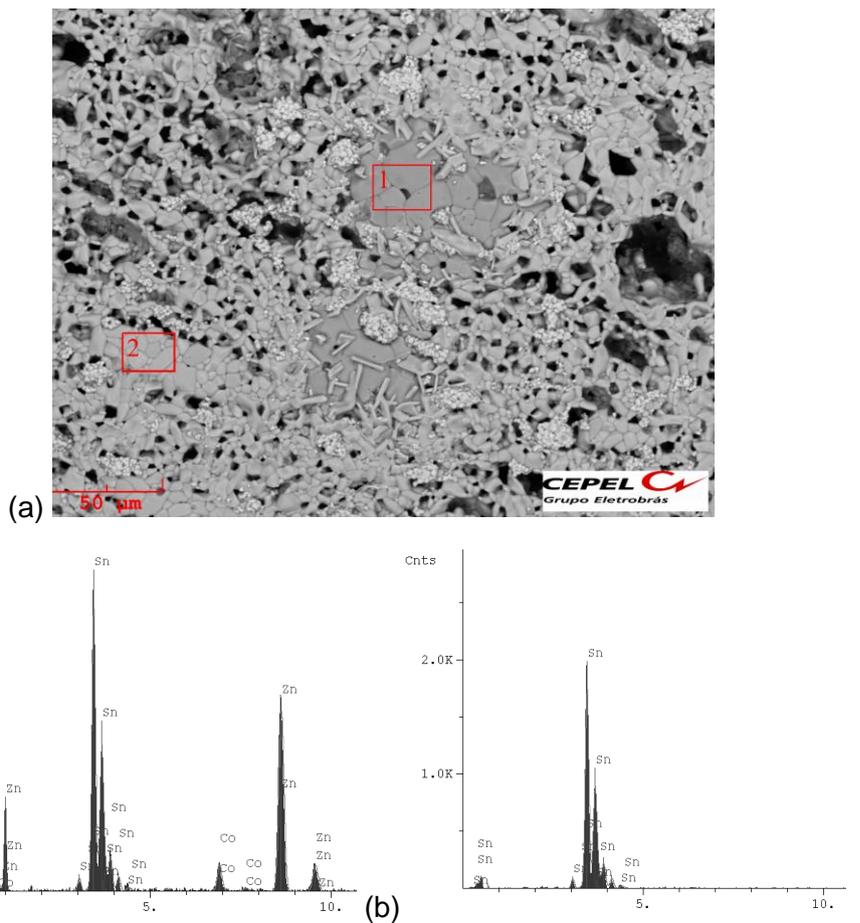


Figura 36 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa_{μm}-2, (b) espectro EDS característico da região mais escura com elevada densificação (1), (c) espectro EDS característico da matriz (2).

Com estes resultados foi observada a necessidade de aperfeiçoamentos nas etapas do processamento cerâmico, pois um dos fatores relacionados à baixa densificação apresentada pode estar associada à falta de homogeneização na etapa de mistura dos óxidos. O percentual dos dopantes é tão pequeno que a utilização do gral de ágata poderia ser insuficiente para promover uma boa mistura entre dopantes e matriz. Porém outros parâmetros, como a temperatura de sinterização, também devem ser avaliados devido à ausência de uma fase com predominância de Zn, já que os percentuais de ZnO e o SnO₂ utilizados na composição química das cerâmicas varistoras são iguais. Tal justificativa pode estar associada principalmente à volatilização do ZnO, intensificado devido ao caráter catalítico do SnO₂.

Para sanar este problema foi utilizado um moinho de bolas por 48h para promover a homogeneização na mistura. Além disso, como os resultados da ZSCPTa_{μm}-2 e ZSCPTa_{μm}-1 foram similares, o ciclo 1 foi desconsiderado, pois se trata de um ciclo mais longo onde o gasto de energia seria maior.

4.1.2.3.

Amostra 48 - ZSCPTa_{μm} - 2

Com os resultados obtidos na análise de MEV das amostras ZSCPTa_{μm}-2 e ZSCPTa_{μm}-1, foram verificados problemas associados à densificação da cerâmica varistora. Em uma tentativa de reduzir a porosidade, foi utilizada uma etapa de moagem antes do tratamento térmico. O uso do moinho de bolas foi uma alternativa para homogeneizar a mistura dos óxidos, já que o percentual dos óxidos dopantes é mínimo quando comparado com os percentuais dos óxidos que formam a matriz que constitui a cerâmica varistora.

A figura 37 mostra uma microestrutura com elevada densificação, grãos bem definidos e presença de precipitados. Este resultado mostrou que a utilização do moinho promoveu maior homogeneização dos dopantes e, como consequência, elevação da densificação final.

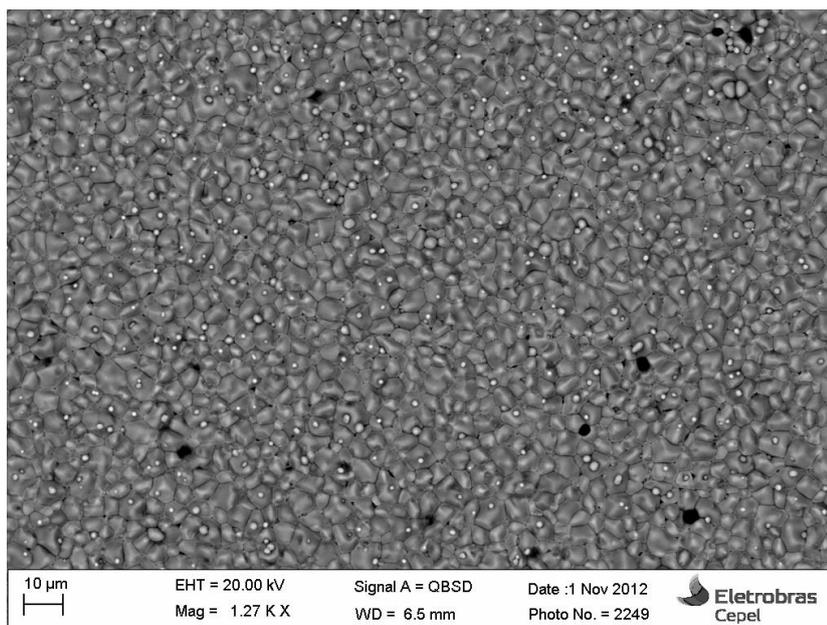


Figura 37 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-2.

Esta amostra (48h-ZSCPTa_{μm}-2) foi sinterizada a partir do ciclo 2, sendo este ciclo mais curto. Na figura 38 (a, b, c, d) com maior aumento são observados grãos bem definidos e presença de precipitados. Na figura 38 (d) em particular, observa-se junções triplas de grãos que favorecem o bom comportamento do transporte de carga [19, 20]. Entretanto, na figura 38 (a, b, c) também existem precipitados formados entre grãos (heterojunções) assim como porosidades, sendo que estas últimas não são desejáveis, pois prejudicam o

transporte de carga através dos contornos de grãos, o qual é base do comportamento varistor. Adicionalmente, não são observadas maclas na microestrutura considerada.

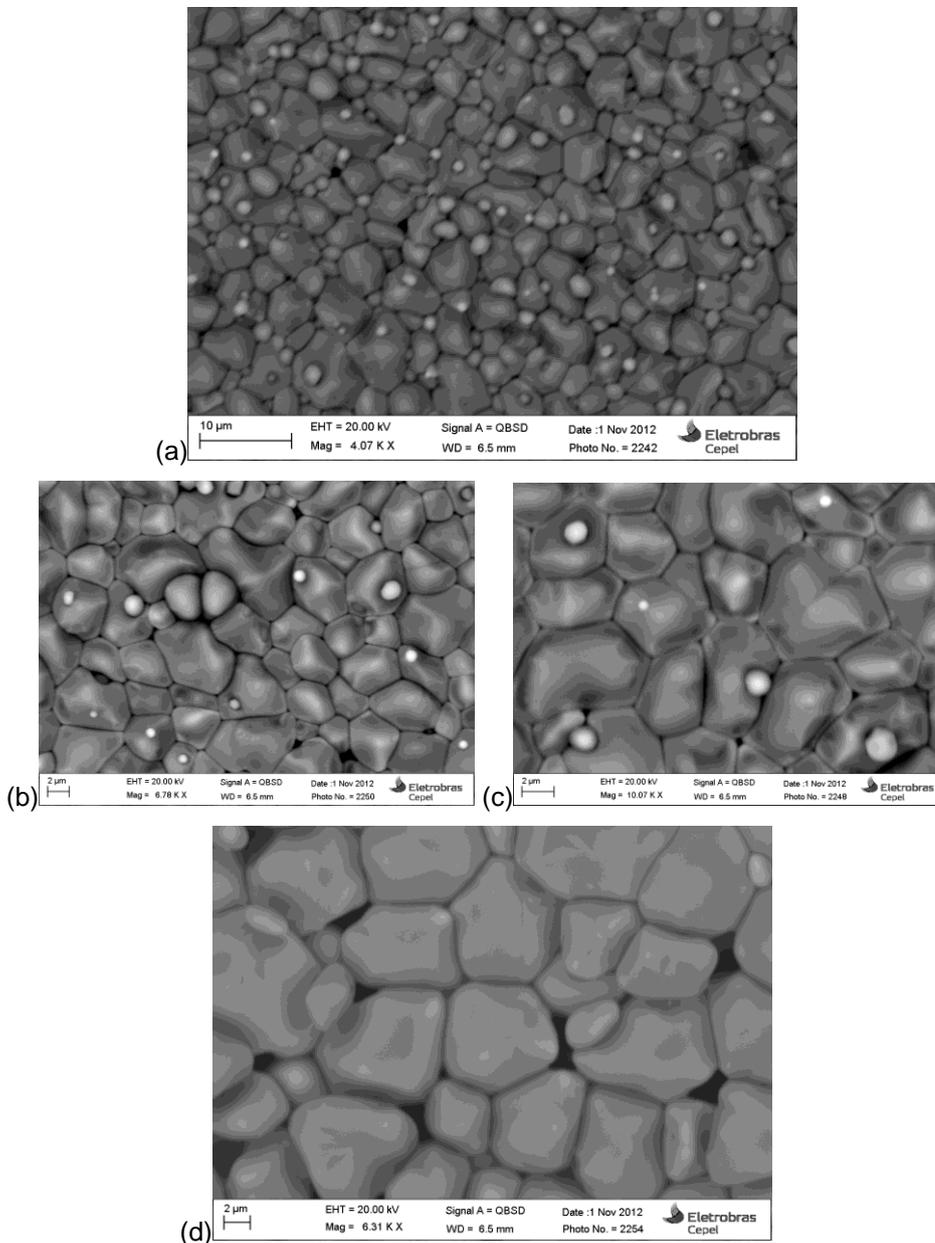


Figura 38 Fotomicrografias (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-2. (a), (b), (c) grãos bem definidos e precipitados, (d) região somente com grãos.

Análises por EDS foram feitas para verificar a composição elementar de cada fase presente. A figura 39 (b) mostra que os grãos são ricos em Sn e contém Ta – essencialmente grãos de SnO₂ dopados com Ta, já os precipitados são compostos por Sn, Zn e Pr (figura 39 (c)). A composição elementar destes precipitados é semelhante à dos precipitados presentes nas amostras ZSCPTa_{μm}-1 e ZSCPTa_{μm}-2.

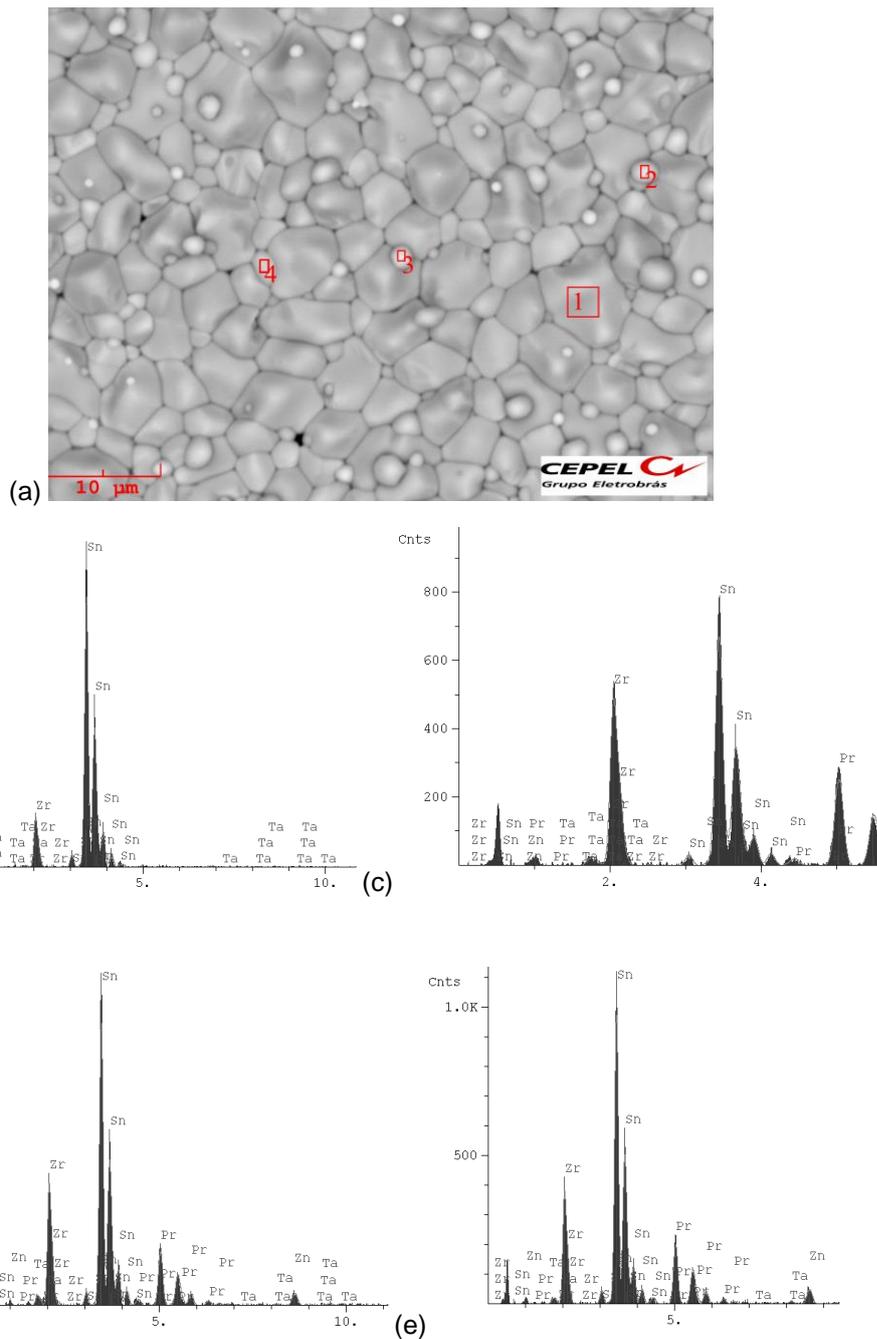


Figura 39 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48-ZSCPTa $_{\mu\text{m}}$ -2, (b) espectro EDS característico da região de formadas por grão; (c), (d) e (e) espectro EDS característico dos precipitados.

Através do EDS global (figura 40), foi verificada a presença em abundância de Sn. O zinco se faz presente com um percentual equivalente aos dopantes utilizados o que não condiz com a composição química (base teórica) desta amostra (formulação), através do percentual gerado pelo EDS global pode-se chegar a tal conclusão (tabela 7).

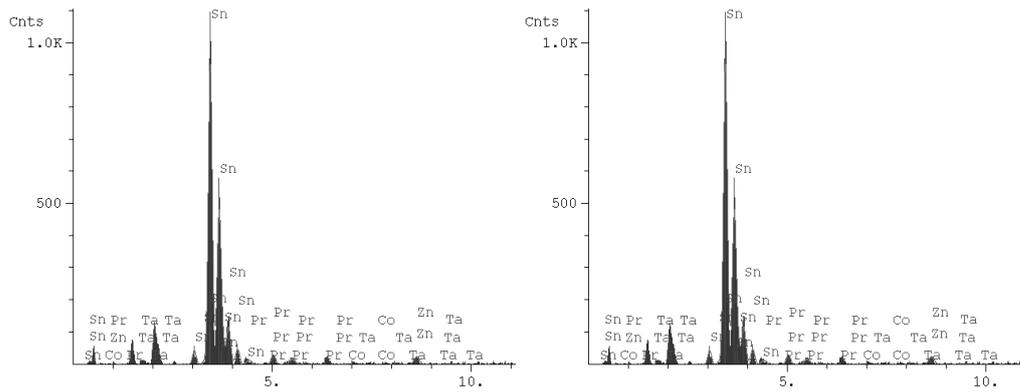


Figura 40 Espectro EDS global característico da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-2.

Tabela 7 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-2.

Elementos	% atômico	Erro
Co	0.493	0,256
Zn	3.941	0,681
Sn	89.733	3,620
Pr	4.707	0,695
Ta	1.127	0,367
Total	100.000	

Porém apesar da elevação da densificação e da presença de grãos bem definidos, não foram formadas em quantidade significativas heterojunções entre os grãos das matrizes na microestrutura, mas tais junções estão presentes quando há um contato entre os grãos ricos em estanho com os precipitados. Grãos contendo ZnO não estão presentes na microestrutura. Como mostra a literatura [146] com esta composição química se obtém microestrutura composta por fases compostas por SnO₂ e Zn₂SnO₄. Porém a temperatura de sinterização utilizada neste ciclo é de 1400 °C, sendo superior à da literatura (1300 °C). O óxido de zinco nesta temperatura de tratamento térmico pode ter sido volatilizado [52], além do óxido de estanho funcionar como catalisador neste processo. Homojunções foram formadas através das junções dos grãos ricos em estanho (SnO₂).

Na tentativa de uma maior compreensão da influência da composição adotada nesta tese em relação à formação de microestrutura composta por heterojunções com composição química associada ao ZnO e ao SnO₂, foram realizadas duas tentativas relacionadas com a temperatura de sinterização: uma próxima a temperatura de volatilização do ZnO (1200 °C) e outra próxima a

temperatura de sinterização de cerâmicas varistoras à base de ZnO (1350 °C) dopadas com terras-raras.

4.1.2.4. Amostra 48h - ZSCPTa_{μm} - 3

A amostra 48h - ZSCPTa_{μm} - 3 foi sinterizada com base no ciclo 3, cuja temperatura do patamar de sinterização foi de 1250°C, sendo bem próxima da temperatura de volatilização do óxido de zinco. Como resultado da sinterização, obteve-se uma amostra menos porosa composta por três fases distintas, como pode ser observado na figura 41 (a, b).

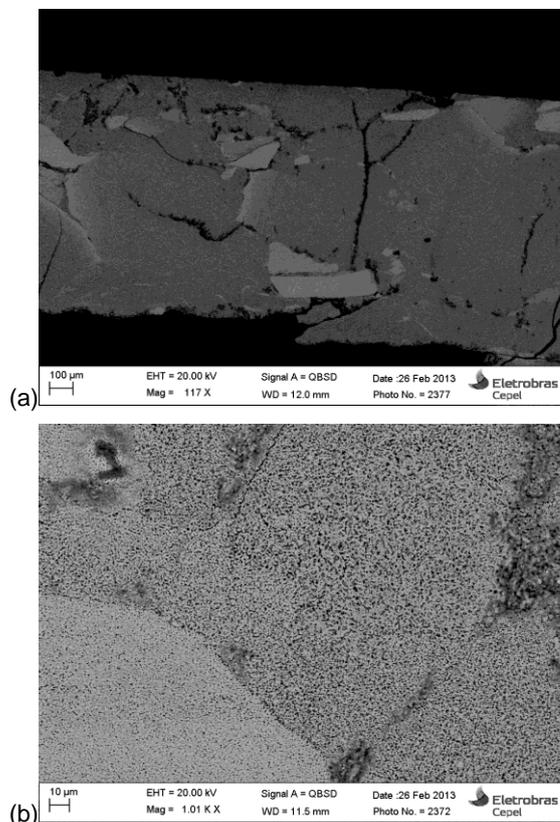


Figura 41 Fotomicrografias (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-2. (a) aumento de 117x; (b) aumento de 1000x.

Utilizando aumentos maiores (figura 42) observa-se a interface entre uma região de aparência heterogênea e outra porosa mais homogênea. Nestas regiões grãos foram formados dando origem a homojunções e heterojunções, porém a sinterização não foi adequada devido ao elevado número de poros presentes na microestrutura (reduzida densificação), indicando, no caso, temperatura incipiente na sinterização.

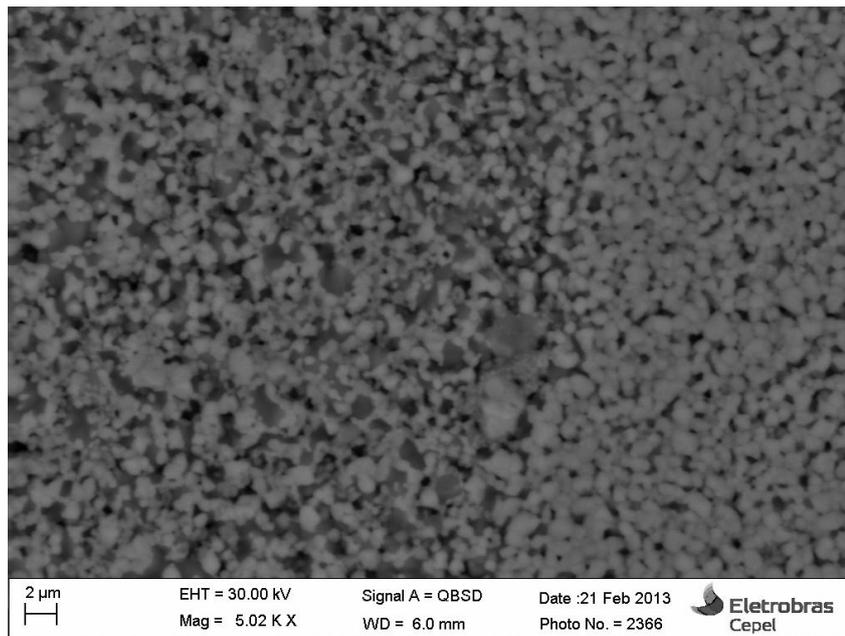


Figura 42 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPT_{a μ m}-3. Interface entre uma região de aparência heterogênea e outra porosa mais homogênea.

Para melhor compreensão da formação desta microestrutura, foi realizado o EDS das duas regiões supracitadas. A figura 43 (b, c) mostra o resultado do EDS. A região mais heterogênea (figura 43 (a, b)) apresenta composição química elementar rica em Sn e Zn, já a mais homogênea (figura 43 (a, c)) é rica em Sn.

Homojunções estão presentes na região 2 da figura 43 e heterojunções estão presentes na região 1. Comparando com a análise térmica desta amostra (figura 27 h) observa-se uma transição exotérmica para temperaturas em torno de 1250°C, tal transição está associada à formação da fase espinélio formada entre o óxido de estanho e o óxido de zinco e pode ser comprovado na literatura (tabela 4) [146]. Uma hipótese seria a região mais escura ser o espinélio.

Para a melhor compreensão a respeito da composição química elementar da região de microestrutura mais heterogênea foi realizado EDS pontual nos grãos mais claros e nos grãos mais escuros, como pode ser observado na figura 44 (a, b, c). Na figura 44 (a) estão marcados estes grãos de composições diferentes, na figura 44 (b) tem-se o espectro característico do grão mais escuro. Analisando o resultado do EDS associado à tabela 10, conclui-se que os grãos escuros são ricos em Sn, porém com um grande percentual de Zn (próximo a 30%). Já os grãos claros são ricos em Sn com somente 10% de Zn, como pode ser observado na figura 44 (c) e tabela 9.

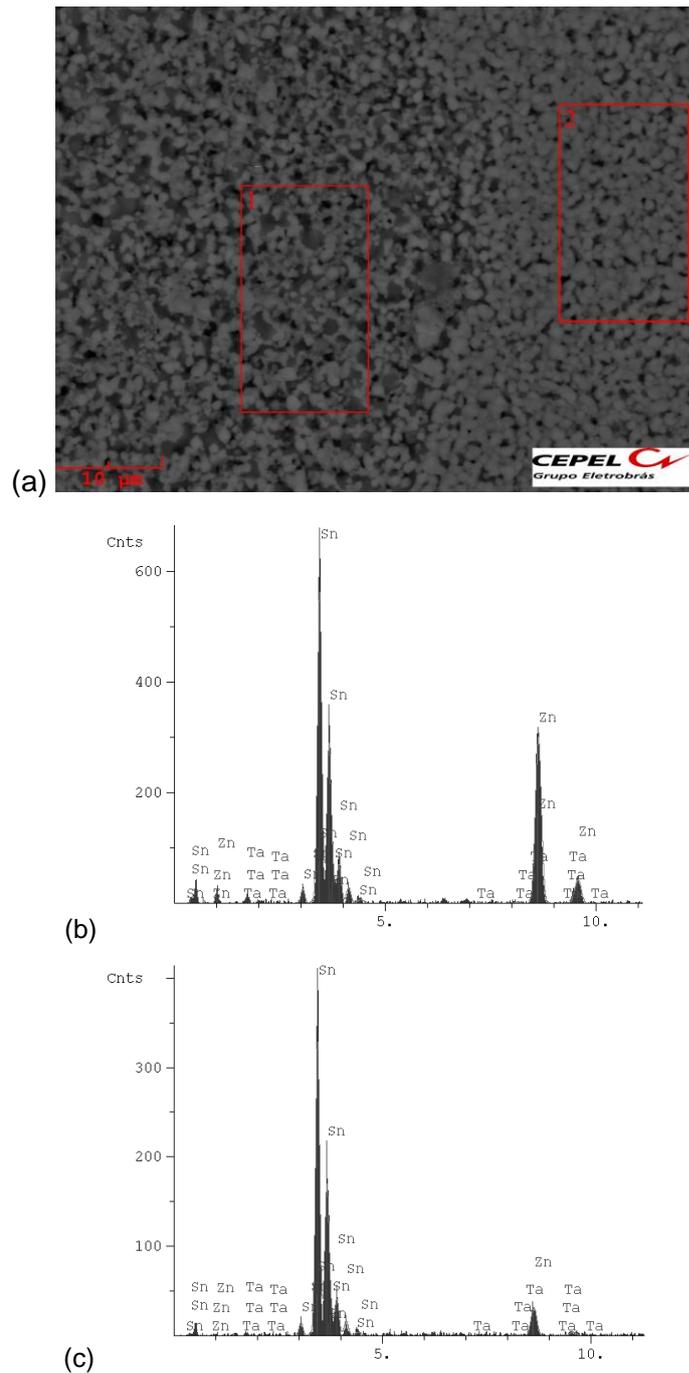


Figura 43 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-3, (b) espectro EDS característico da região heterogênea; (c) espectro EDS característico da região homogênea.

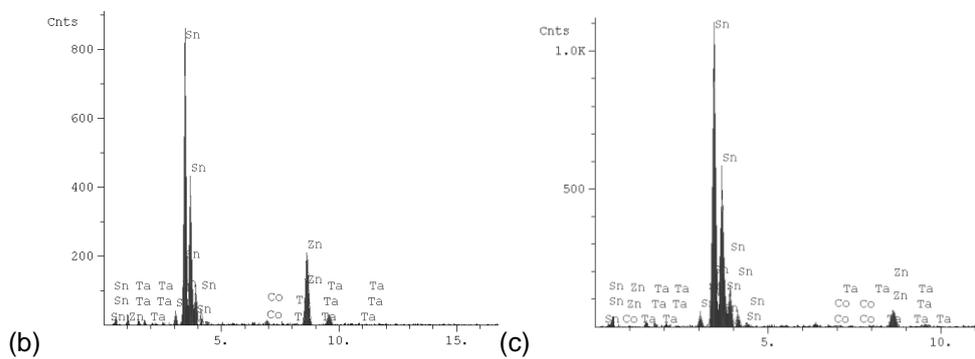
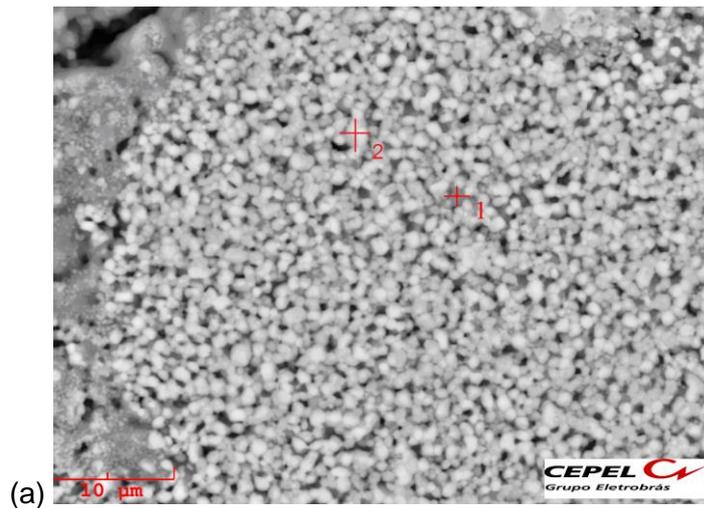


Figura 44 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48-ZSCPTa $_{\mu\text{m}}$ -3, região heterogênea; (b) espectro EDS característico do grão escuro; (c) espectro EDS característico do grão mais claro.

Tabela 9 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-ZSCPTa $_{\mu\text{m}}$ -3, para o grão mais escuro.

Elementos	% atômico	Erro
Co	1,670	0,599
Zn	31,945	2,405
Sn	65,506	3,844
Ta	0,879	0,402
Total	100.000	

Tabela 10 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-ZSCPTa $_{\mu\text{m}}$ -3, para o grão mais claro.

Elementos	% atômico	Erro
Co	0,674	0,354
Zn	10,159	1,285
Sn	88,311	4,239
Ta	0,856	0,376
Total	100.000	

Explorando um pouco mais a amostra, encontrou-se uma região densa e mais escura que pode ser observada na figura 45 (a). O EDS de linha foi realizado nesta região, como resultado obteve-se que esta região é rica em Zn. Já a matriz porosa é rica em estanho dopado com Zn, Co e Ta.

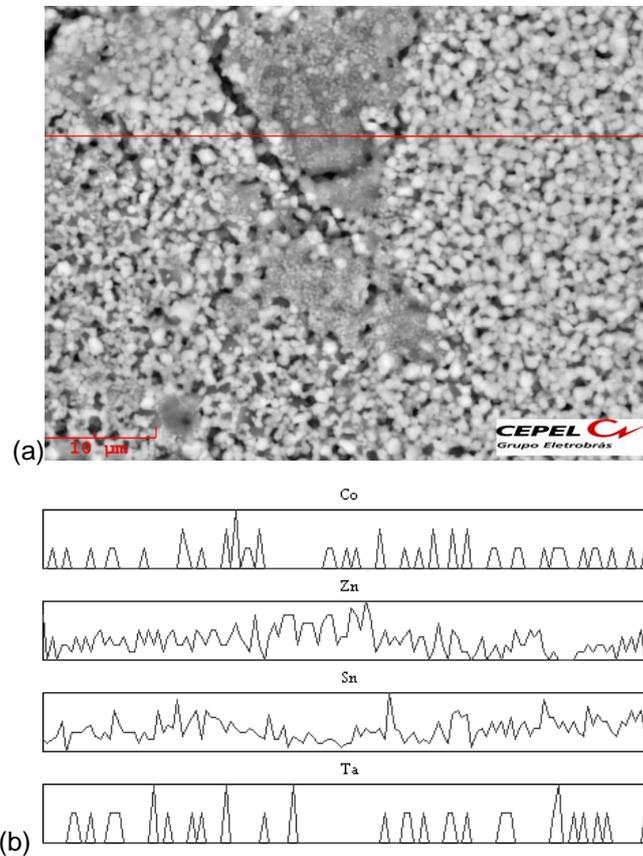


Figura 45 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-3, região escura; (b) espectro EDS em linha característico do Co, Zn, Sn e Ta.

4.1.2.5.

Amostra 48h - ZSCPTa_{μm} - 4

A amostra 48h - ZSCPTa_{μm} - 4 foi sinterizada com base no ciclo 4, cuja temperatura do patamar de sinterização foi de 1340°C.

Como resultado da sinterização ocorreu a formação de uma microestrutura com algumas regiões mais claras com elevada densificação, outras menores, mais escuras ao MEV/ERE, e uma matriz um pouco mais porosa. A figura 46 mostra as três regiões distintas.

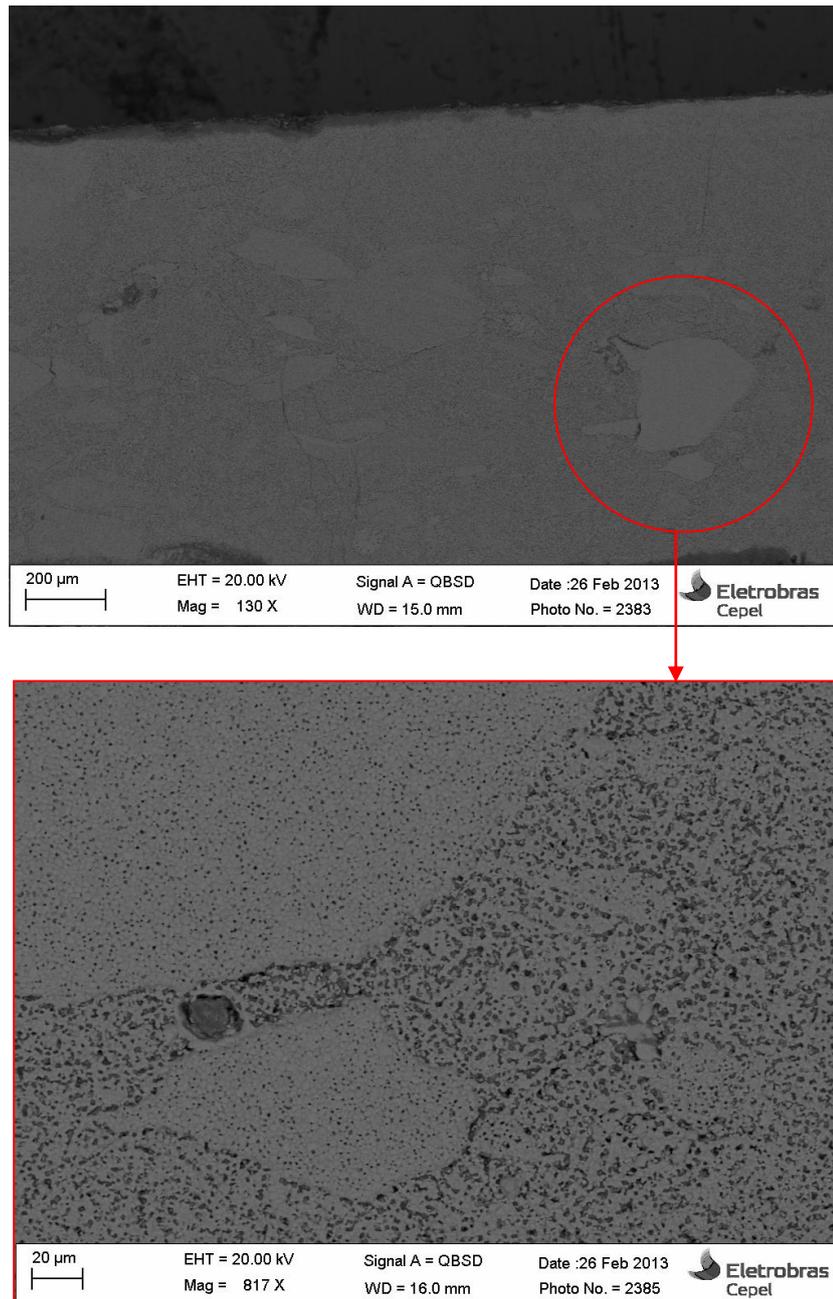


Figura 46 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa $_{\mu\text{m}}$ -4. Uma visão geral e um maior aumento com a presença das três regiões.

Esta amostra apresenta uma matriz formada por grãos claros e escuros, regiões claras e regiões escuras, além de considerável porosidade intergranular. A figura 47 mostra a fronteira entre a matriz e a região clara. Nesta figura pode-se observar que a região clara, aparentemente monofásica, apresenta maior densificação quando comparada com a matriz.

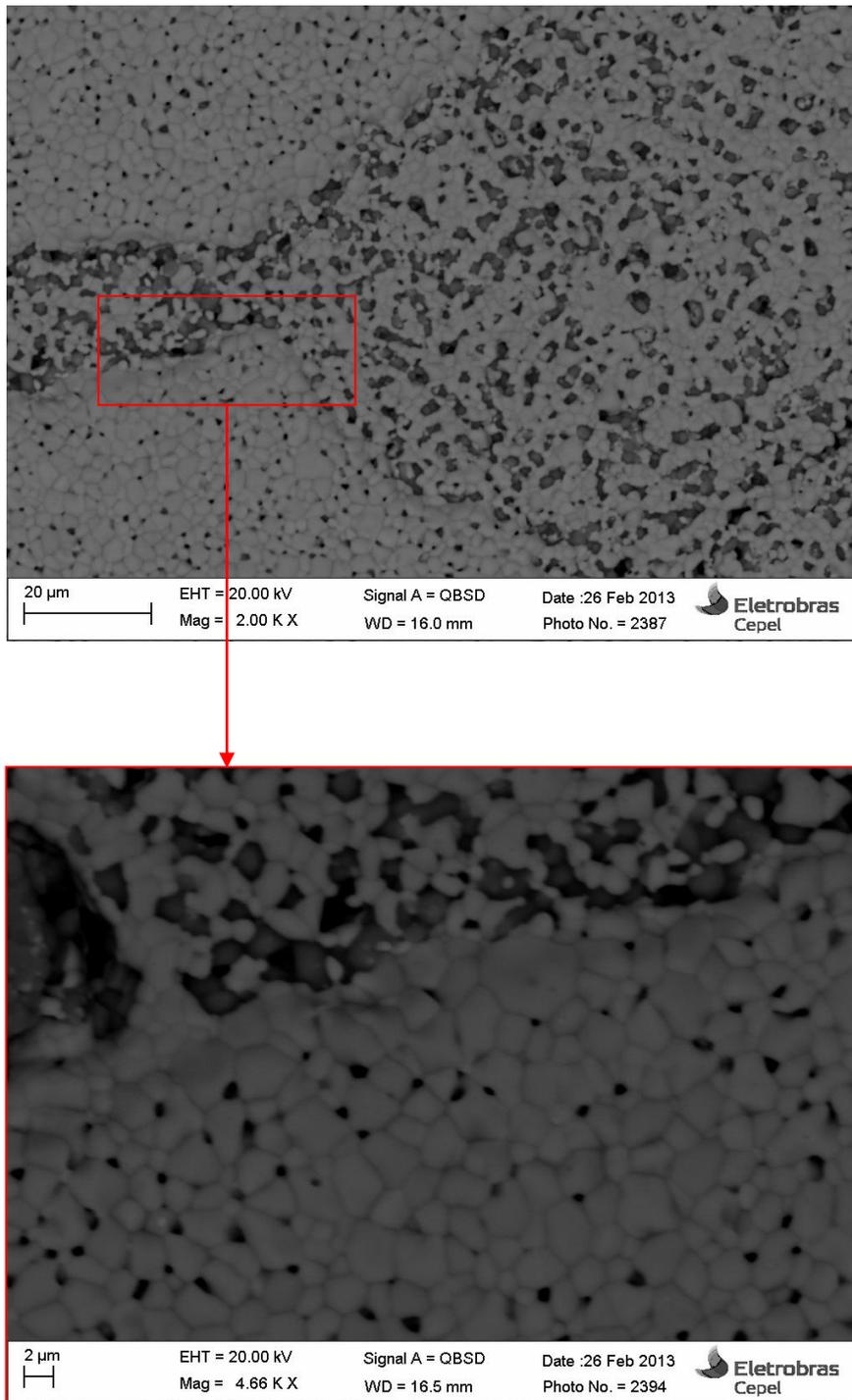


Figura 47 Fotomicrografias (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-4. Uma região formada pela matriz porosa e a região mais clara e densa; um aumento maior na interface entre estas regiões.

Observando separadamente a matriz e a região mais densa (figura 48), nota-se que a região mais clara apresenta grãos de somente uma composição química que dão origem a homojunções, porém a matriz é composta por grãos de duas fases distintas que formam heterojunções. Na matriz também são presentes homojunções entre grãos de mesma fase.

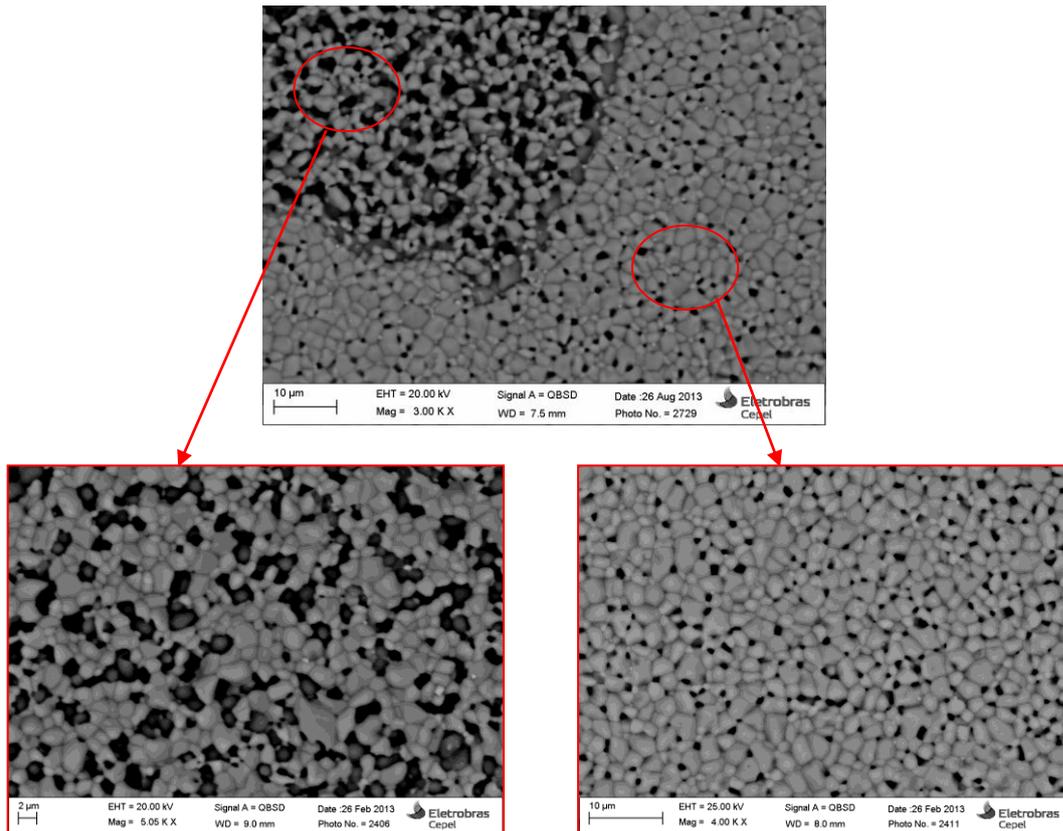


Figura 48 Fotomicrografias (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_μ-4. Uma região formada pela matriz porosa e a região mais clara e densa. Um aumento maior nas regiões: clara e mais densa e na matriz formadas por grãos claros e escuros.

Na figura 49 pode-se observar um pouco mais a matriz com presença de homojunções e heterojunções.

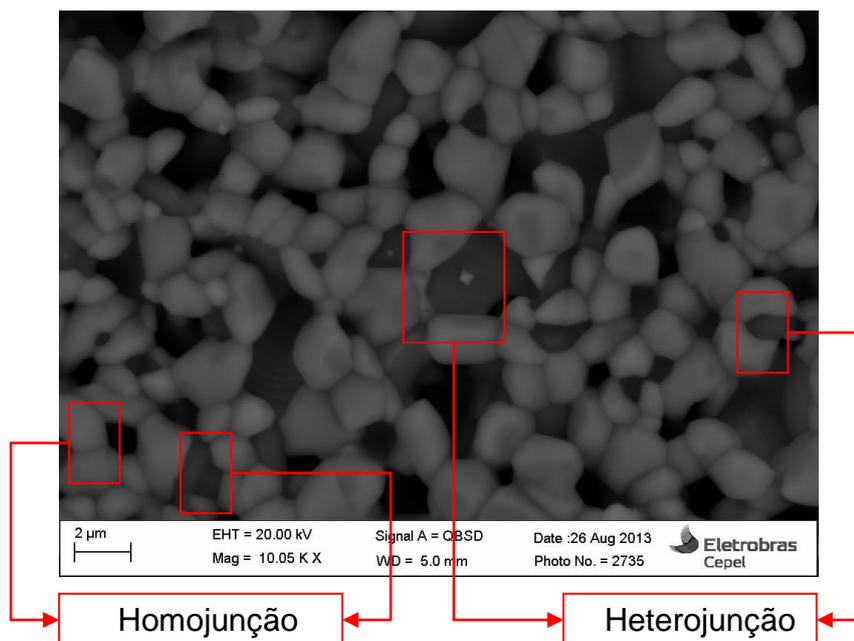


Figura 49 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_μ-4. Região formada pela matriz composta por homojunções e heterojunções.

Comparando os resultados desta amostra com os de uma varistor a base de ZnO dopado com óxido de praseodímio, varistores comerciais nota-se uma grande diferença entre as microestruturas formadas (figura 50).

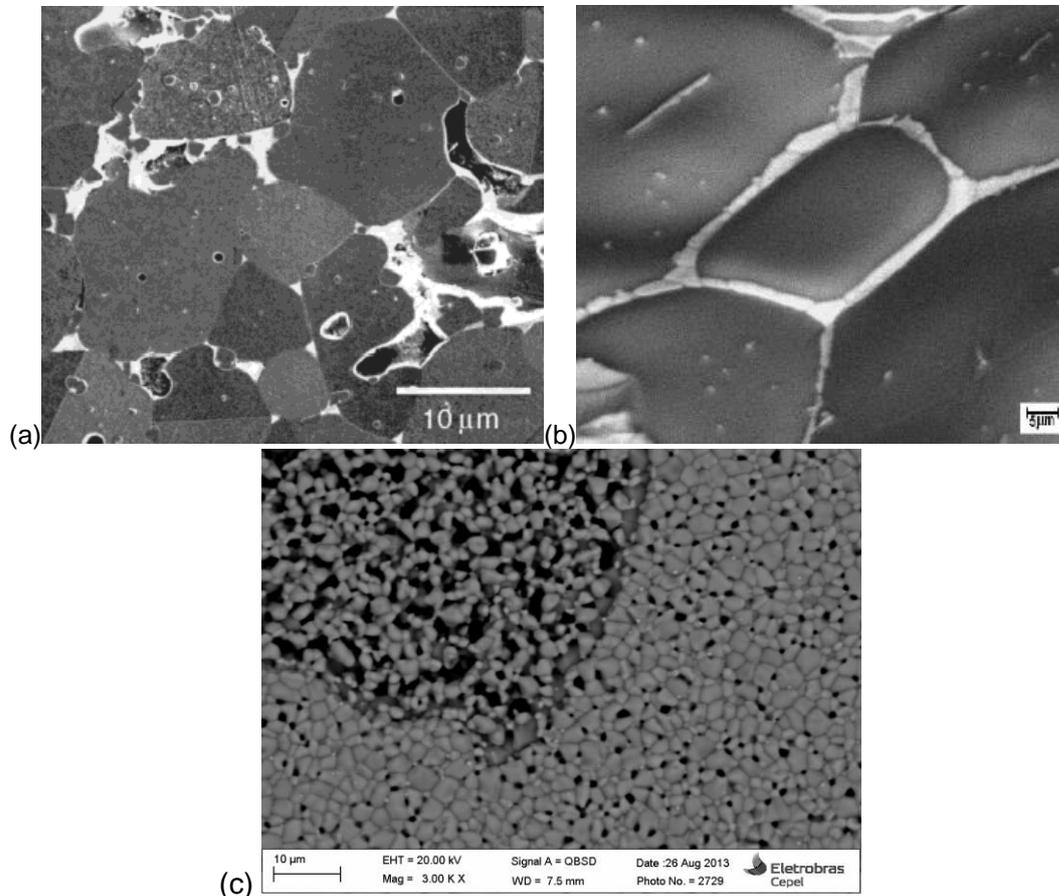


Figura 50 Fotomicrografias (MEV): (a) cerâmica varistora comercial [49]; (b) cerâmica varistora a base de óxido de zinco e dopada com óxido de praseodímio sinterizada a 1320°C [19]; (c) 48h-ZSCPTa_{μm}⁻⁴.

Varistores comerciais apresentam uma microestrutura mais complexa (figura 50 (a)), tal microestrutura é composta por grãos de ricos em zinco, uma fase espinélio entre zinco e bismuto nas junções e dependendo do dopante, como por exemplo, o antimônio, há presença de maclas. Varistores a base de ZnO dopados com óxido de praseodímio (figura 50 (b)) apresentam microestrutura mais simples e grãos mais homogêneos. A fase secundária proveniente da fase líquida formada durante a sinterização, facilita na homogeneização microestrutural e na elevada densificação da cerâmica. Já o varistor apresentado nesta tese apresentou uma microestrutura diferenciada do usual, favorecendo a formação de regiões com grãos com composições químicas diferentes que deram origem a homojunções e heterojunções na microestrutura.

Para compreender a formação das diferentes regiões foi realizado o mapa por EDS, como mostra a figura 51. Como resultado uma matriz rica em Sn e em Zn, o que já era esperado devido a presença de grãos com duas composições ou fases diferentes (SnO_2 e ZnO). Uma região escura riquíssima em Zn e uma clara rica em Sn. Os dopantes estudados (Co, Pr e Ta) estão distribuídos de forma praticamente uniforme pela amostra.

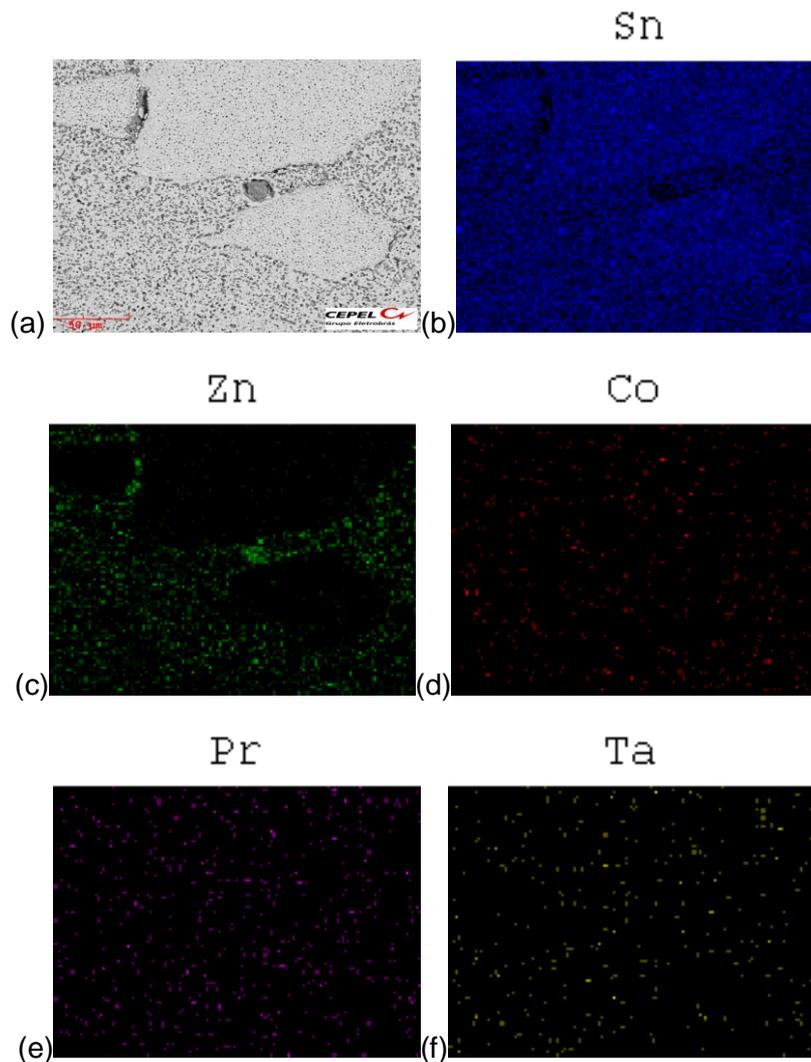


Figura 51 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra $\text{ZSCPTa}_{\mu\text{m}}-4$. Mapeamento EDS da microestrutura mostrada em (b) Sn, (c) Zn, enfatizando o acúmulo na região escura, (d) Co, (e) Pr, (f) Ta.

O EDS pontual (figura 52) complementa o mapa por EDS para cada região distinta. Na matriz tanto o Zn quanto o Sn coexistem, assim como nas regiões mais escuras, indicando possivelmente a formação de uma fase composta por Zn e Sn. Este resultado condiz com o resultado análise térmica desta amostra (figura 27 h), onde se observa uma transição exotérmica para

temperaturas em torno de 1250 °C, tal transição está associada à fase espinélio formada entre o óxido de estanho e o óxido de zinco e pode ser comprovado na literatura (tabela 4) [146]. Uma hipótese seria a região mais escura da matriz heterogênea (região 3) ser o espinélio.

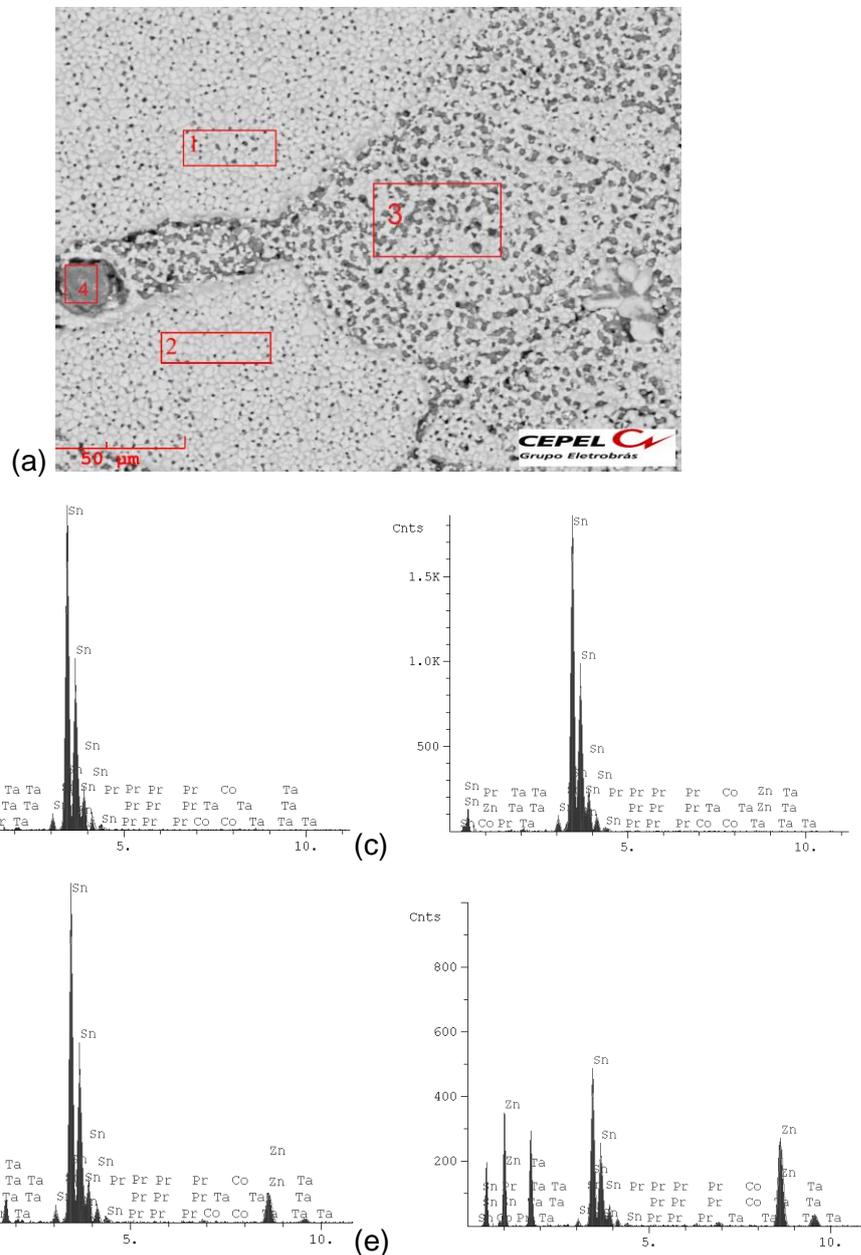


Figura 52 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-4; (b) espectro EDS característico da região clara (1); (c) espectro EDS característico de outra região clara (2); (d) espectro EDS característico da matriz (3); (e) espectro EDS característico da região mais escura (4).

Em uma investigação mais detalhada da região com homojunções e heterojunções foi realizado o mapa de EDS. Como resultado os grãos claros são

ricos em Sn e os escuros ricos em Zn e em Sn, os dopantes estão distribuídos por toda a amostra (figura 53).

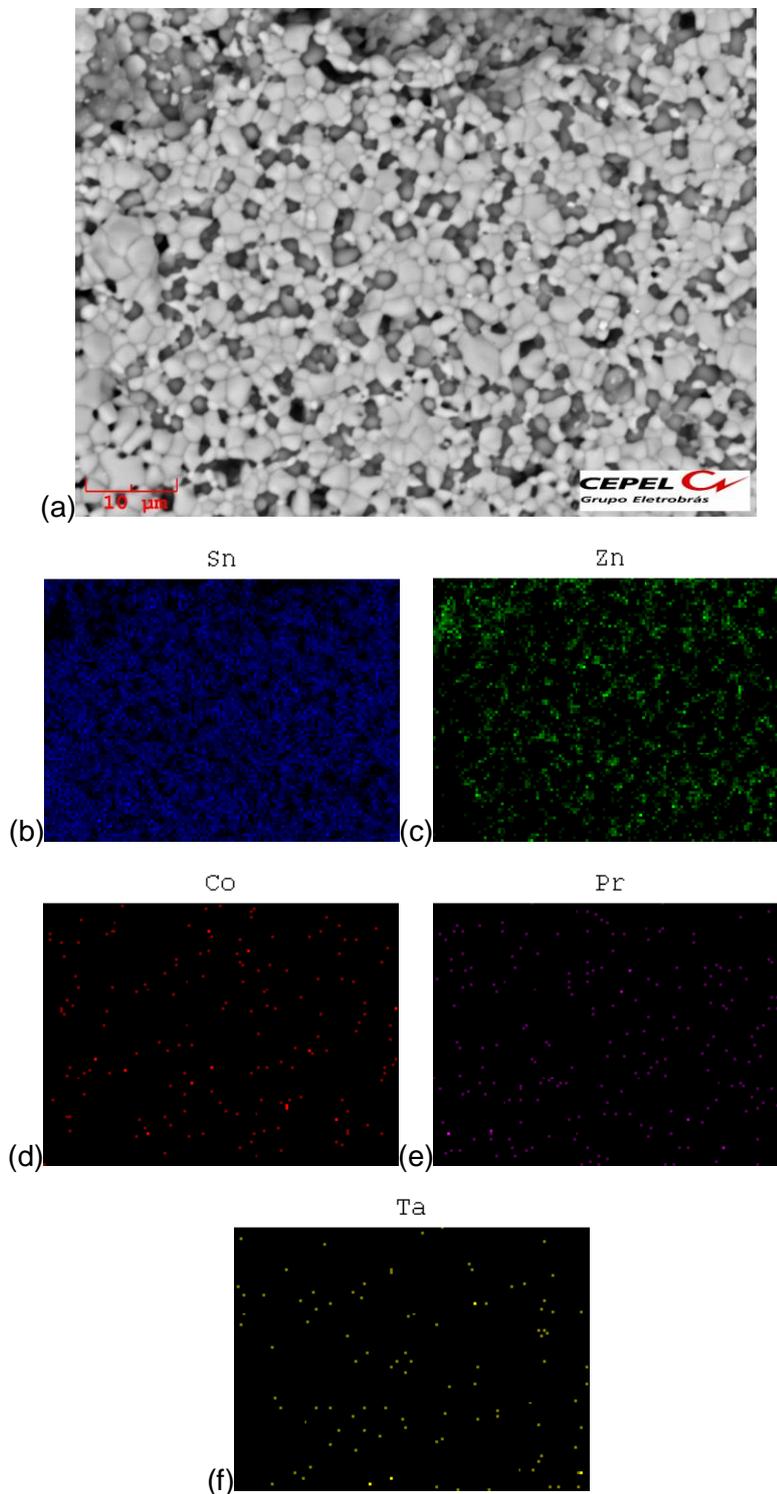


Figura 53 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra $\text{ZSCPTa}_{\mu\text{m}}^{-4}$. Mapeamento EDS da microestrutura mostrada em (b) Sn, (c) Zn, enfatizando o acúmulo na região escura, (d) Co, (e) Pr, (f) Ta.

O EDS pontual mostras que os grãos claros são compostos por Sn e dopantes, já o grão escuro é uma fase formada entre Sn e Zn (figura 54). As tabelas 11 e 12 mostram que a fase escura apresenta 76% de Zn e 20% de Sn e a fase mais clara apresenta mais de 97% de Sn.

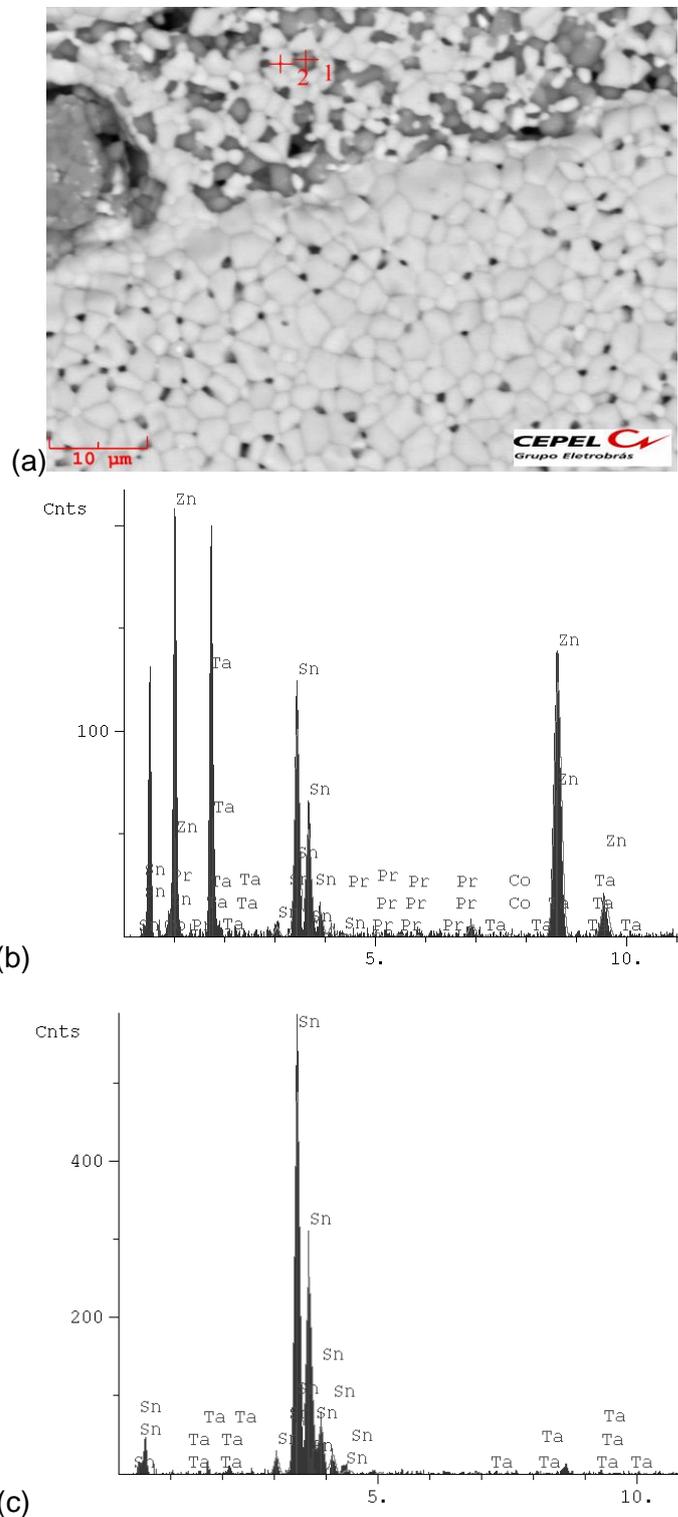


Figura 54 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-4; (b) espectro EDS característico da região escura; (c) espectro EDS característico da região mais clara.

Tabela 11 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-4, para o grão mais escuro.

Elementos	% atômico	Erro
Co	2,022	1,547
Zn	76,409	64,854
Sn	20,767	31,999
Pr	0,542	0,991
Ta	0,259	0,608
Total	100.000	

Tabela 12 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-4, para o grão mais claro.

Elementos	% atômico	Erro
Co	0,938	0,430
Sn	97,182	5,237
Pr	1,031	0,443
Ta	0,849	0,344
Total	100.000	

Para confirmar quais são as fases presentes nesta amostra foi realizada análise por difração de raios-X, cujo resultado é mostrado na figura 55. Porém foi utilizado o pó sinterizado para garantir a maior precisão da análise, para que não seja um resultado somente associado à superfície. Para o preparo desta amostra para a difração de raios-X foi utilizado um gral de ágata em um método tradicional de preparo.

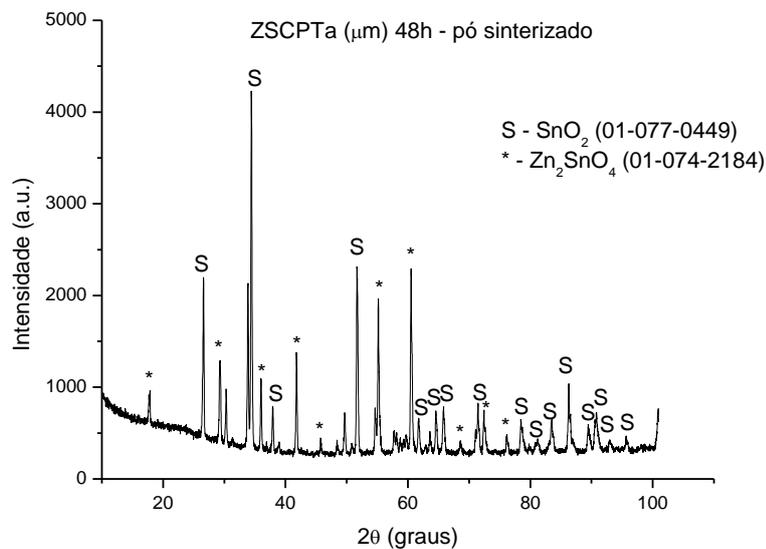


Figura 55 Difração de raios-X da amostra 48-ZSCPTa_{μm}-4.

Como pode ser observado no resultado da difração de raios-X, houve a detecção de fase espinélio entre Sn e Zn (Zn_2SnO_4). Tal fase está presente na região mais escura e nos grãos mais escuros que estão presentes na matriz formada por homojunções e heterojunções. Esta característica microestrutural confirma o esperado na literatura (tabela 4) [146], ainda que no presente caso a proporção entre os óxidos ZnO e SnO_2 originais tenha sido maior. Ocorreu a formação do espinélio, comprovado pela difração de raios-X, e grãos de SnO_2 . Tais resultados realmente indicam que, na temperatura avaliada, a presença de SnO_2 parece catalisar a decomposição do ZnO, favorecendo a formação de espinélio.

Nesta amostra com a sinterização sendo realizada a partir do ciclo 4 foi obtida a microestrutura desejada. Tal microestrutura foi formada por homojunções e heterojunções compostas por Sn (SnO_2) e uma fase de Sn e Zn (espinélio), que condiz com a literatura [146]. Nestas condições de sinterização e percentual da composição da matriz formada por Zn e Sn, eram esperadas a presença de fases de SnO_2 e um espinélio Zn_2SnO_4 . As regiões ricas em Zn foram dissolvidas dando origem aos grãos escuros (Zn_2SnO_4) e parte do zinco sofre difusão para as regiões mais claras ricas em Sn funcionando como dopantes. A dopagem na região mais clara está associada à elevada densificação da mesma, pois o SnO_2 quando dopado com Zn, promove maior grau de densificação. A elevação do grau de densificação pode ser comprovada a partir da análise de dilatométrica, onde o grau de densificação para o SnO_2 é de 90%, para ZS é de 95% e para a amostra completa ZSCPTa é de 98%. A literatura mostra que a densificação aumentou devido à substituição do Sn^{4+} por Zn^{2+} [145]. E estas regiões claras dão origem aos grãos claros da matriz, onde existem heterojunções.

Pode ser observada na figura 56 a região escura se desfazendo e dando origem aos grãos mais escuros que compõem a matriz, assim como a região mais clara dando origem aos grãos mais claros.

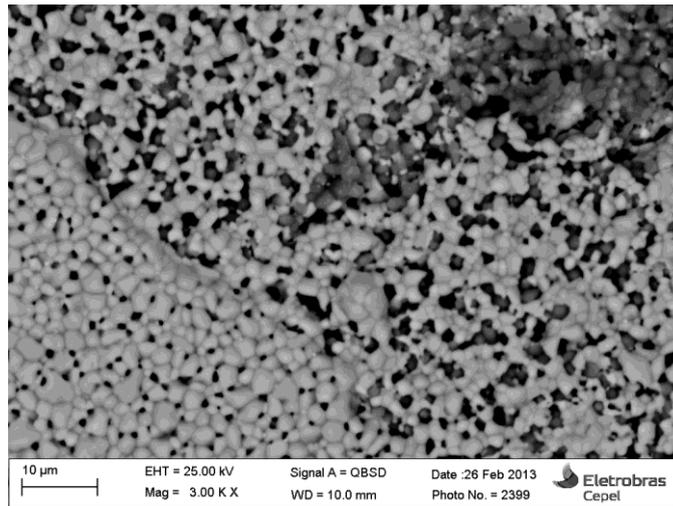


Figura 56 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h-ZSCPTa_{μm}-4. A região mais escura se desfazendo e dando origem aos poros mais escuros que compõem a matriz.

Para comparar as microestruturas formadas nas amostras compostas por óxidos de zinco e estanho com aquelas com as bases separadas, foram produzidas amostras dos sistemas ZCP e SCTa.

4.1.2.6.

Amostra 48h - ZCP_{μm}

A amostra 48h - ZCP_{μm} foi sinterizada a uma temperatura de 1320 °C, seguindo os estudos sobre dopagem com óxidos de terras-raras [19, 49]. Esta amostra foi preparada para estudos a respeito do comportamento dos óxidos que compõem a matriz de forma separada. A amostra é composta pelo ZnO e seus dopantes específicos: Co e Pr. Sendo o cobalto com a função de favorecer a formação da camada de depleção e o praseodímio para elevar a densificação e promover a distribuição do cobalto pelos contornos de grãos. Após a sinterização foi obtida elevada densificação e formação de uma segunda fase (figura 57 (a)), o que já era esperado, pois se trata de uma composição bastante estudada na literatura [26, 29, 94, 118].

Na figura 57 (b) observa-se a presença de grãos escuros, precipitados e fase intergranular; assim como poros estáveis localizados nos contornos de grãos. Na figura 57 (c) com um maior aumento, há presença de junções entre grãos (ZnO-ZnO) que é favorável ao comportamento não-linear da cerâmica varistora. Como também junções entre grãos e poros e entre grãos e fases secundárias, o que, no caso, não contribui para o comportamento varistor.

A presença do óxido de terra-rara promove a formação de fase líquida durante a sinterização que favorece a densificação e distribuição dos dopantes nos contornos de grão. Já o Co intensifica as propriedades elétricas da cerâmica varistora.

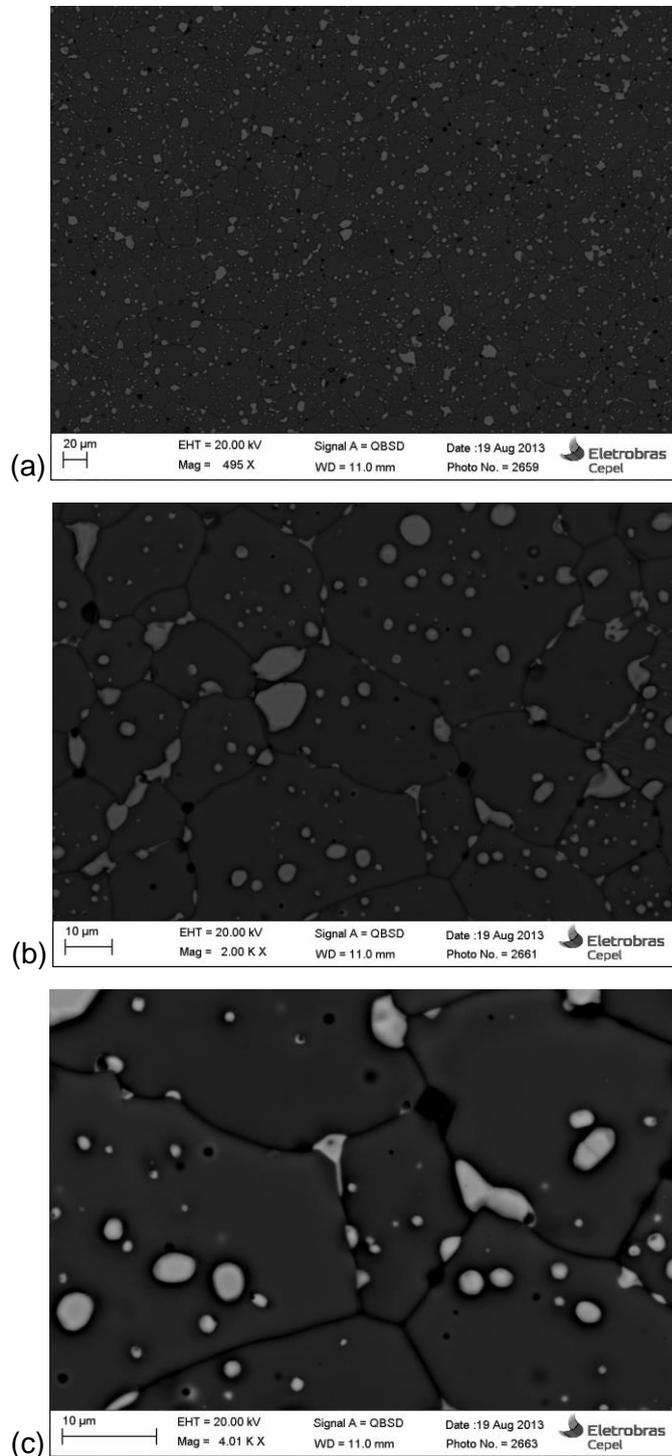


Figura 57 Fotomicrografias (MEV) da superfície polida da amostra 48h - ZCP_{μm}. (a) Apresenta elevada densificação e presença de precipitados; (b) Presença de poros estáveis nos contornos de grão; (c) Formação de junções entre grãos, grãos e poros e também grãos e segunda fase.

Para verificar a composição química elementar da amostra foi efetuada análise por EDS pontual do grão e de dois precipitados. Foram selecionados dois precipitados para garantir que se trata de uma mesma composição química.

A figura 58 (a, b) mostra o resultado na análise do EDS para as regiões 1 e 2, tais regiões são precipitados. Para estas regiões o EDS apontou a presença de Pr, Zn e Zr. A presença do Zr se dá pelo fato dos corpos moedores do moinho de bolas ser composto por ZrO_2 , por tanto, na etapa de moagem do processamento ocorreu esta contaminação. Estes precipitados têm origem na sinterização em presença de fase líquida devido à dopagem com óxido de praseodímio. Esta segunda fase durante o resfriamento, após a sinterização, se retrai nas regiões do contorno de grão, promovendo a formação de heterojunções entre grãos e esta fase. Estas heterojunções atrapalham o comportamento não-linear da amostra, pois nas junções entre grãos que o comportamento varistor tem origem. A figura 58 (c) mostra que os grãos são compostos por Zn.

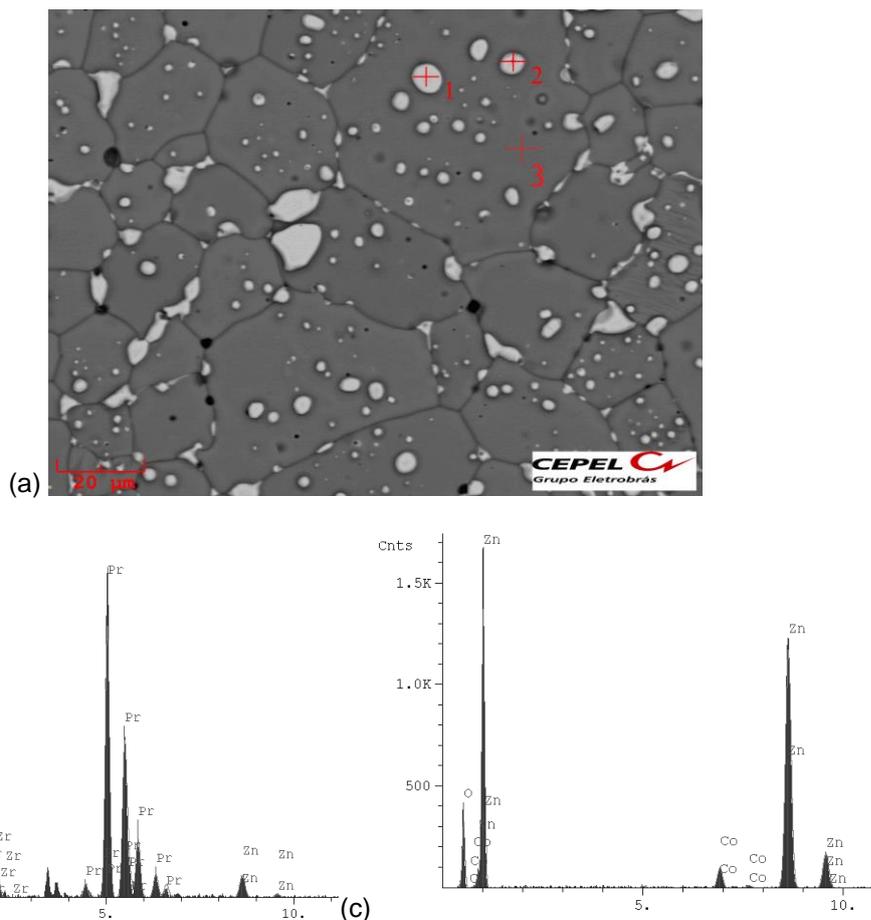


Figura 58 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h - $ZCP_{\mu m}$; (b) espectro EDS característico das regiões 1 e 2; (c) espectro EDS característico da região mais escura.

As tabelas 13 e 14 mostram o percentual da composição química elementar gerado pelo EDS. Na tabela 10 as informações são sobre os precipitados, mostrando que são ricos em Pr. Já a tabela 14 confirma a predominância de ZnO na composição dos grãos.

Tabela 13 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48h - ZCP_{μm}, para os precipitados

Elementos	% atômico	Erro
O	48,963	1,410
Zn	6,773	1,203
Zr	5,534	1,331
Pr	38,730	3,881
Total	100,000	

Tabela 14 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48h - ZCP_{μm}, para os grãos

Elementos	% atômico	Erro
O	42,057	1,764
Co	1,755	1,324
Zn	55,960	4,808
Zr	0,129	0,294
Pr	0,098	0,417
Total	100,000	

4.1.2.7.

Amostra 48h - SCTa_{μm}

A amostra 48h - SCTa_{μm} foi sinterizada a uma temperatura de 1400 °C. Esta amostra foi preparada para estudos a respeito do comportamento dos óxidos que compõem a matriz de forma separada. Esta amostra é composta pelo SnO₂ e seus dopantes específicos: Co e Ta. Sendo o cobalto usado como agente promotor de densificação [123-131], pois devido ao elevado caráter covalente da ligação entre estanho e oxigênio os mecanismos de sinterização predominantes não favorecem a sinterização; já o tântalo atua na estabilidade elétrica [39, 130, 131, 134, 135]. A amostra apresentou problemas na sinterização. Os grãos não foram formados uniformemente apresentando

aparência de partículas separadas (algum engrossamento). A microestrutura é formada por uma matriz com composição homogênea e algumas regiões mais escuras, como mostra a figura 59.

A amostra preparada utilizando como base o óxido de estanho apresenta elevada dificuldade com relação à densificação, tudo isso está associado com o maior caráter covalente deste óxido e a sinterização em presença de fase sólida [121].

A figura 59 (b) mostra a existência de alguns poros entre os grãos e a figura 59 (c) mostra as junções entre grãos. Nesta mesma figura também pode ser observada a presença de poros estáveis dentro dos grãos o que mostra problemas com relação aos parâmetros de sinterização. Porém homojunções e heterojunções estão presentes.

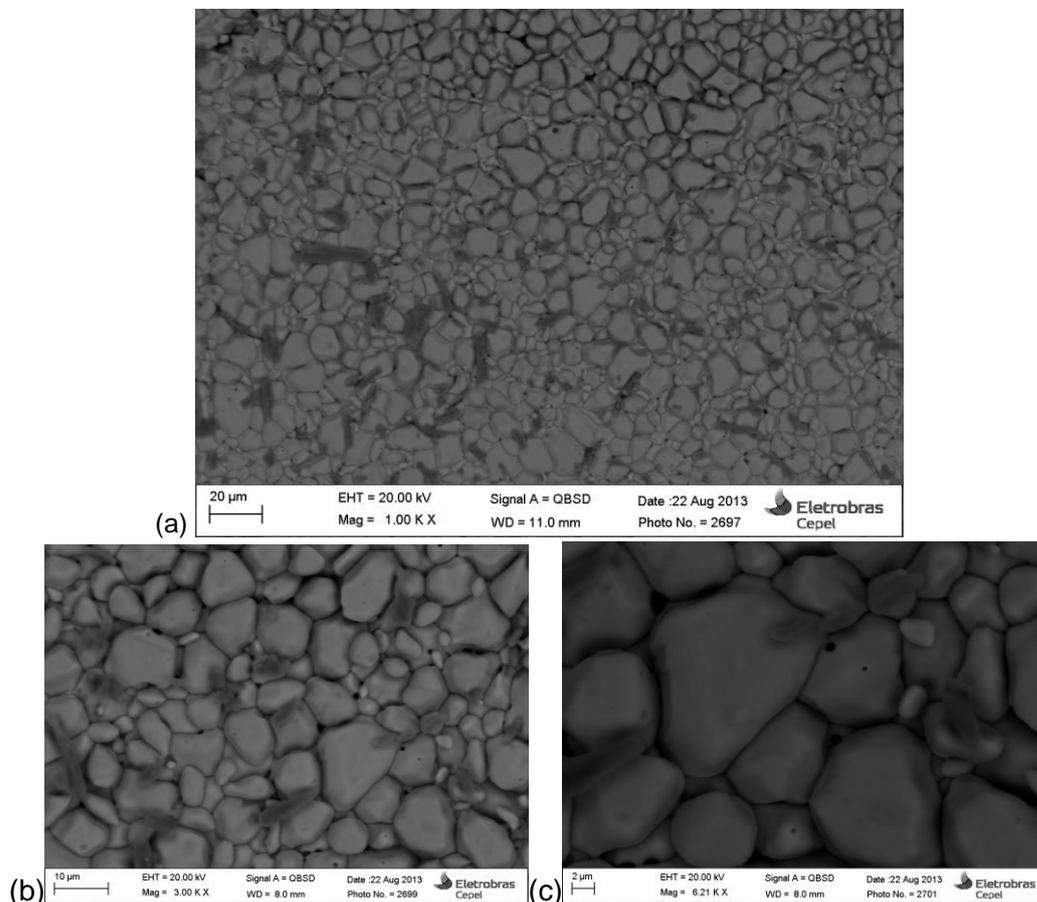


Figura 59 Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h - $SCTa_{\mu m}$. (a) Os grãos não foram bem formados apresentando aparência de partículas separadas; (b) Presença de grãos, fases mais escuras e poros; (c) Formação de junções entre grãos, grãos e poros e também grãos e segunda fase.

O EDS pontual mostrou que as regiões 1 e 2 são ricas em Co (figura 60 (a, b)) e a região 3 que os grãos são compostos por estanho (figura 60 (a, c)).

As tabelas 15 e 16 vêm confirmar que as regiões mais escuras são ricas em Co e que os grãos são ricos em estanho (SnO_2). Há presença de zircônio, pois se trata de contaminação durante o processamento cerâmico, mais especificamente durante a etapa de moagem.

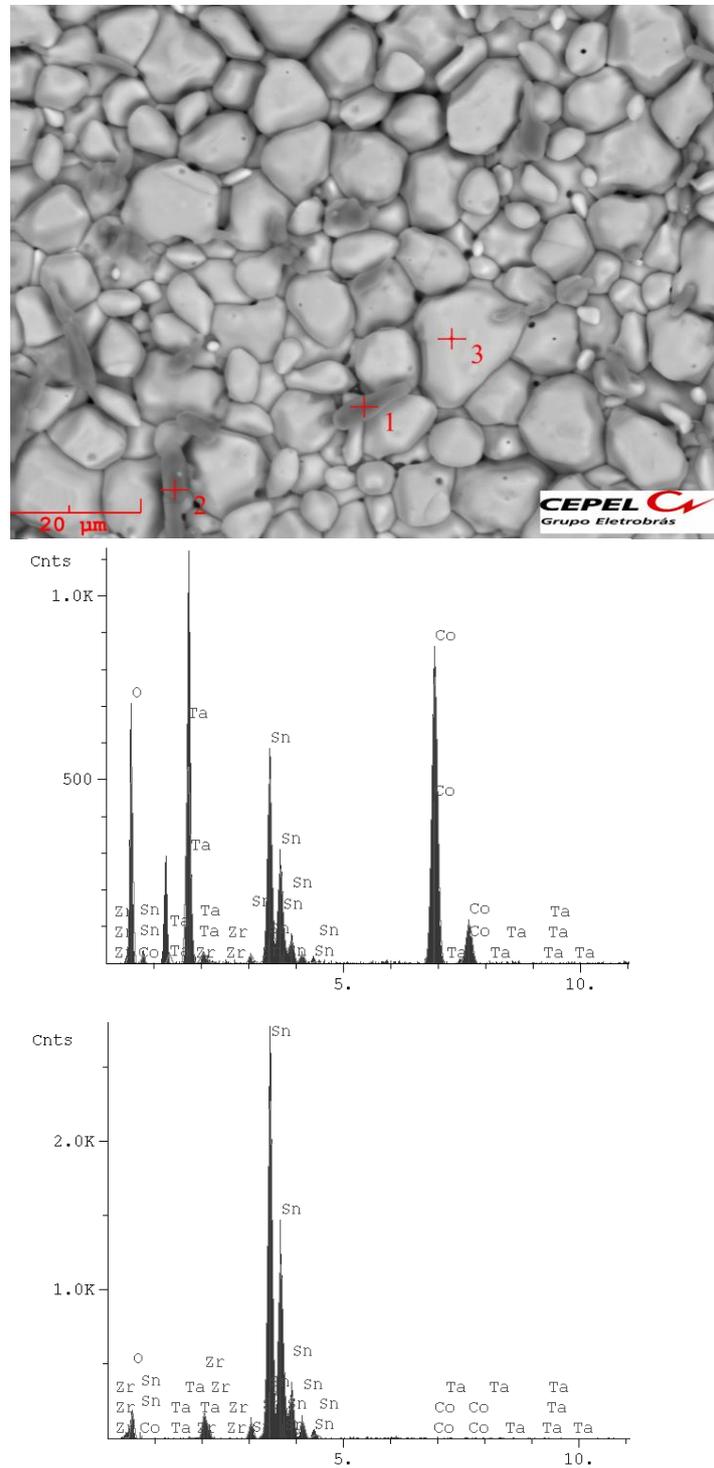


Figura 60 (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra 48h - $\text{SCTa}_{\mu\text{m}}$; (b) espectro EDS característico das regiões 1 e 2; (c) espectro EDS característico da região 3 (grão)

Tabela 15 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-48h - ZCP_{μm}, para as regiões 1 e 2.

Elementos	% atômico	Erro
O	72,927	2,262
Co	20,276	3,744
Zr	0,335	0,563
Sn	6,308	2,653
Ta	0,154	0,261
Total	100,000	

Tabela 16 Percentual da composição elementar gerado pelo EDS global da amostra 48-48h - ZCP_{μm}, para a região 3 (grão).

Elementos	% atômico	Erro
O	58,339	1,287
Co	0,161	0,305
Zr	2,317	1,353
Sn	38,851	5,647
Ta	0,332	0,366
Total	100,000	

O SnO₂ puro não sofre grande densificação durante a sinterização devido à predominância de mecanismos de transporte de massa não densificantes como evaporação condensação que promovem apenas coalescência e crescimento de grãos [121], como foi também considerado a partir da análise dilatométrica. Entretanto, a adição de dopantes tem sido usada para promover a densificação de SnO₂, como por exemplo: CuO, MnO₂, CoO, Co₂O₃, ZnO, Ni₂O₃ e Li₂O [123-131]. O cobalto foi utilizado, mas certamente há espaço para otimização do processo Os parâmetros de sinterização como temperatura, patamares, tempo e adição de outros dopantes podem aprimorar a microestrutura formada.

4.2. Caracterização elétrica

Através da análise das curvas de polarização ($V \times I$) pode-se observar o comportamento elétrico das amostras produzidas. Na figura 61 as curvas são, individualmente, características da mistura de cada óxido que compõem a base da cerâmica com o óxido de cobalto. Nota-se, em ambos os casos, que o comportamento é essencialmente ôhmico.

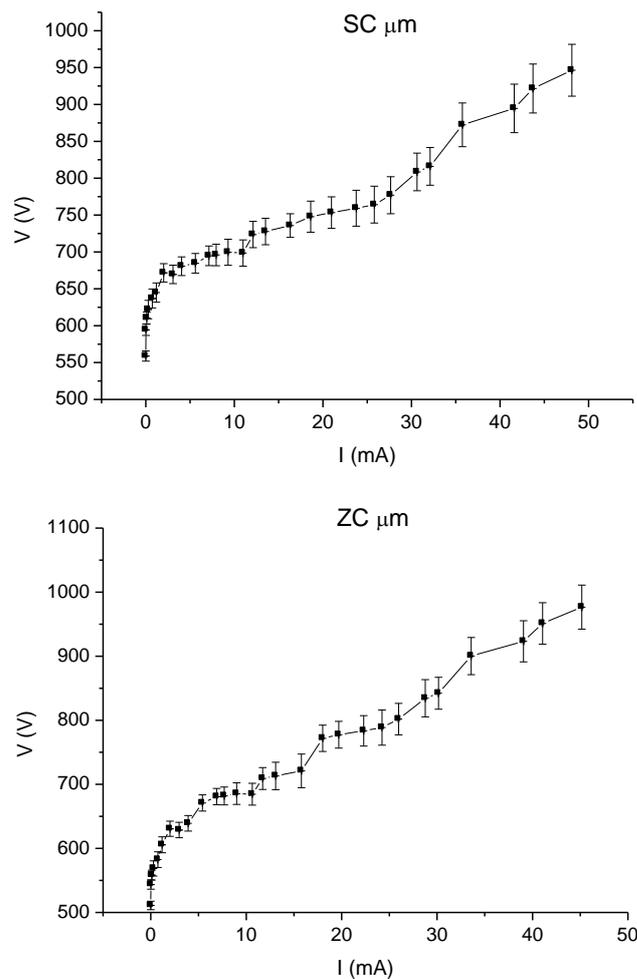


Figura 61 Curva $I \times V$ característica: bases dopadas com cobalto.

Tanto o óxido de estanho quanto o óxido de zinco são óxidos que por si só podem apresentar algum comportamento varistor quando se encontram com elevados graus de densificação, sendo tal comportamento incrementado pela dopagem com alguns óxidos tais como os dopantes utilizados nesta tese (Pr_6O_{11} , Co_2O_3 e Ta_2O_5). Cada dopante com seu papel: elevar a densificação e/ou aprimorar as propriedades elétricas através da tendência de acentuar a diferença entre as características entre contornos de grãos e os cernes dos grãos.

Pode-se observar na figura 61 que a dopagem com o óxido de cobalto não gerou uma curva muito bem definida, pois as três regiões características (pré-ruptura, ruptura e retorno) não estão bem claras estando assim bem próxima do comportamento ôhmico. A dopagem com cobalto para o óxido de estanho eleva a densificação devido à formação de vacâncias de oxigênio pela substituição do íon Sn^{4+} por íons Co^{2+} que favorece o processo de difusão [122, 130]. Para que este sistema apresente uma curva bem definida seria necessária a dopagem com óxidos metálicos (doadores) com elementos de valência 5+ para aumentar a condutividade elétrica no SnO_2 , como por exemplo, Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5 e V_2O_5 [123-131]. Este tipo de dopagem leva à formação de defeitos na estrutura do SnO_2 devido à substituição do Sn^{4+} pelo elemento de valência 5+. Esses defeitos são fundamentais na formação da camada de depleção nas vizinhanças do contorno de grão levando à criação de uma barreira de potencial quando compensados pelas cargas negativas na interface do contorno de grão, favorecendo um comportamento não-linear [39, 130, 131, 134, 135]. A figura 62 a mostra um modelo padrão da barreira de potencial e a figura 62 b mostra a formação da barreira de potencial associada à diferença de natureza entre o grão e o cerne do grão provocada pela formação dos defeitos durante a sinterização.

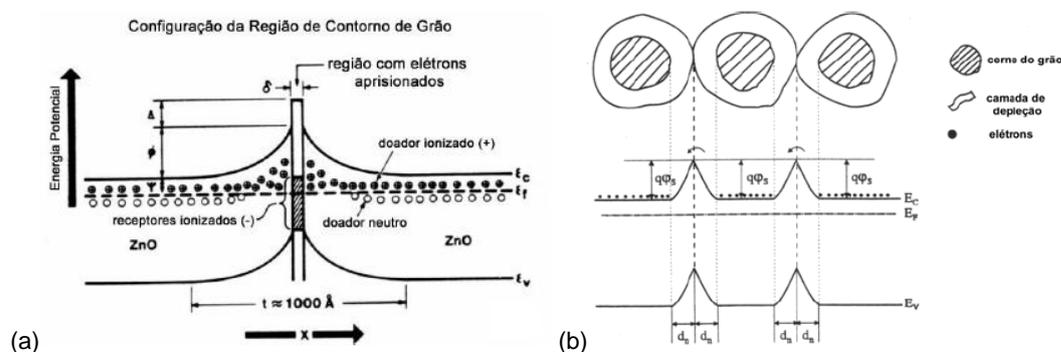


Figura 62 (a) Modelo da dupla camada e formação da barreira de potencial; (b) Formação da barreira de potencial associada à presença de defeitos na região do contorno de grão para varistor à base de SnO_2 .

Conforme descrito anteriormente esse comportamento pode ser explicado pela introdução de defeitos na rede cristalina, através de dopagem, que dão origem a formação de uma barreira de potencial do tipo Schottky no contorno de grão. Essa barreira é formada por defeitos intrínsecos do SnO_2 (vacâncias de oxigênio e átomos de estanho ionizados intersticiais), defeitos extrínsecos são criados por substituição sólida de dopantes, e cargas negativas na interface correspondem a vacâncias de átomos de estanho. Estes defeitos

criam uma camada de depleção no contorno de grão levando a formação de uma barreira de tensão para o transporte dos elétrons [79].

Já para o óxido de zinco a dopagem com cobalto atua como principal formador da barreira de potencial devido à presença de defeitos do tipo Co_{Zn}'' na região dos contornos de grão. Porém há necessidade da adição de um ou mais dopantes que promovam uma distribuição homogênea deste dopante pelos contornos de grãos e que também resultem em incremento da densificação do corpo cerâmico policristalino, a dopagem com óxido de terra-rara seria apropriada. Por este motivo, neste caso, a curva $V \times I$ não apresenta as três regiões bem definidas [109, 111, 112].

Quando ocorre a dopagem com os óxidos supracitados, as curvas $V \times I$ de cada matriz apresentam regiões mais definidas, como pode ser visto na figura 63.

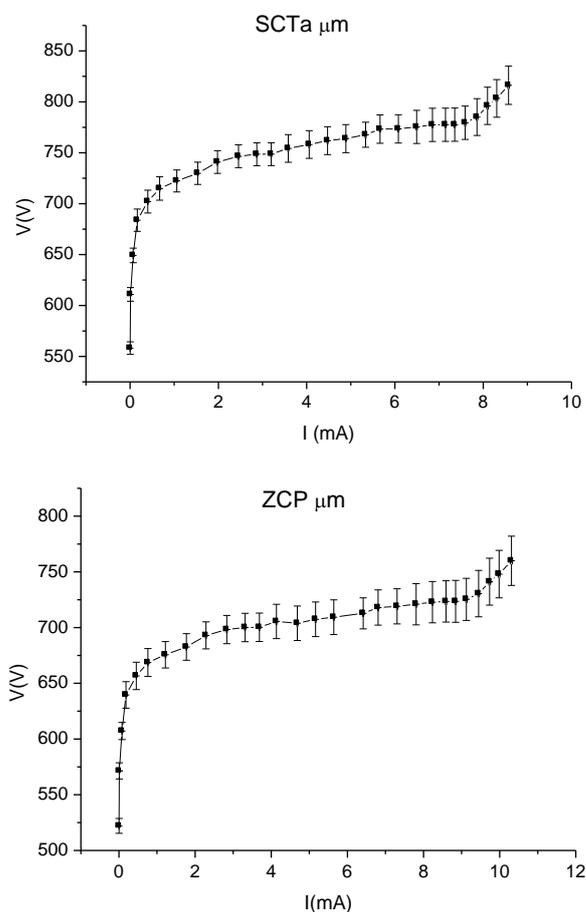


Figura 63 Curva $V \times I$ característica: SCTa e ZCP.

Tanto a matriz composta por ZnO quanto a composta por SnO_2 quando dopadas com um óxido responsável pela elevação da densificação e por um óxido promotor do caráter não-linear apresentam melhores propriedades varistoras. Para o óxido de estanho o cobalto eleva a densificação enquanto o

tântalo favorece a formação da barreira de potencial. Já para o óxido de zinco, a terra-rara favorece, devido à formação de fase líquida durante a sinterização, na densificação e distribuição do cobalto pelos contornos de grãos que acentua a diferença entre as características entre o cerne do grão e o contorno do grão. Quando estes resultados são comparados com os resultados análise de MEV, nota-se uma microestrutura com elevada densificação tanto para o SCTa quanto para o ZCP. Esta elevada densificação favorece a presença de junções entre grãos que intensifica o comportamento varistor. Nas figuras 57 e 59 observa-se para a amostra SCTa que houve formação de junções duplas e triplas entre grãos de SnO_2 assim como heterojunções entre grãos de SnO_2 e grãos compostos por uma fase rica em cobalto. Tal microestrutura favorece o comportamento não-linear desta amostra, pois se trata de um comportamento que tem origem na junção de grãos. Para o ZCP a característica microestrutural é um pouco diferente devido à presença do óxido de terra-rara. A figura 57 mostra a presença de precipitados e segunda fase rica em praseodímio. Este tipo de microestrutura está associado à formação de fase líquida durante a sinterização e seu posterior resfriamento. A elevada densificação e a presença de junções entre grãos favorecem o comportamento não-linear, porém a junção entre grão/fases segregadas e grão/poro não contribui para tal comportamento. De fato, as curvas mostradas na figura 62 já indicam características varistoras quando comparadas àquelas da figura 61. Notadamente as transições entre as regiões de condução ôhmica (linear) e não-ôhmica (não-linear) são mais acentuadas nas curvas da Figura 60.

Quando é feita a mistura das duas bases (ZnO e SnO_2) observa-se uma curva $V \times I$ não bem definida, estando distante de um comportamento varistor típico e se aproximando do comportamento ôhmico, de forma análoga às curvas da Figura 61, pois há falta de um agente promotor da formação da camada de depleção. Porém a dopagem com zinco no SnO_2 promove a densificação devido à substituição do Sn^{4+} por Zn^{2+} [145]. O aumento da densificação leva a formação de uma maior quantidade de junções entre grãos que comprova o leve desvio para o comportamento não-linear para baixas tensões, entretanto a ausência de dopantes específicos, como o tântalo, leva à falta de estabilidade do comportamento varistor para tensões maiores. A figura 64 (a) mostra este resultado. Quando esta mistura é dopada com o cobalto tende a ocorrer uma estabilidade no início da região de ruptura, mas em seguida o comportamento não fica bem definido (figura 64 (b)) devido à necessidade de dopagem com óxidos estabilizantes: Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5 e V_2O_5 [39, 130, 131, 134, 135]. A

tensão de chaveamento diminui para valores próximos a 550 V, o que comprova que a presença de cobalto favorece o comportamento não-linear em baixas tensões devido à formação da barreira de potencial tanto nos grãos de óxido de zinco quanto nos de óxido de estanho [121-131]. Quando comparado este resultado com o de dilatométrica (figura 29) observa-se que ocorre um aumento considerável no grau de densificação, concluindo que o cobalto favorece os mecanismos de sinterização densificantes, afetando de forma positiva no comportamento não-linear.

Com a adição do óxido de praseodímio o comportamento da curva não se alterou, pois sua contribuição foi de facilitar a distribuição dos dopantes pelos contornos de grão (figura 64 (c)). Porém quando a composição está completa cada dopante realizando sua função e a curva $V \times I$ fica bem definida com a presença das três regiões características do varistor (figura 64 (d)) que pode ser comparada com a figura 62 (f). Nesta composição a densificação fica entorno de 98% (análise de dilatométrica), favorecendo a formação de junções entre grãos e entre grão e segunda fase, levando a formação da camada de depleção nas junções e, como consequência, o comportamento varistor.

Analisando um pouco melhor a figura 64 (d) nota-se um comportamento típico varistor, distante do comportamento ôhmico. A microestrutura desta amostra é formada por uma matriz de heterojunções, tais junções acontecem devido a contatos entre grãos ricos em estanho e grãos de uma fase espinélio (Zn_2SnO_4) entre o estanho e o zinco (figura 54). Tal microestrutura apresenta comportamento não-linear e estável para elevadas tensões, diferentemente das amostras com composição incompleta. Logo a adição do óxido de tântalo favoreceu a estabilidade em elevadas tensões assim como a combinação do cobalto na questão do favorecimento da formação da camada de depleção (diferença entre grão e cerne do grão) e no aumento do grau de densificação. Como observado na análise de dilatométrica, ocorre uma transição quando o grau de densificação está em torno de 95%, que corresponde à segregação do cobalto no contorno de grão favorecendo o papel deste dopante na formação da camada de depleção.

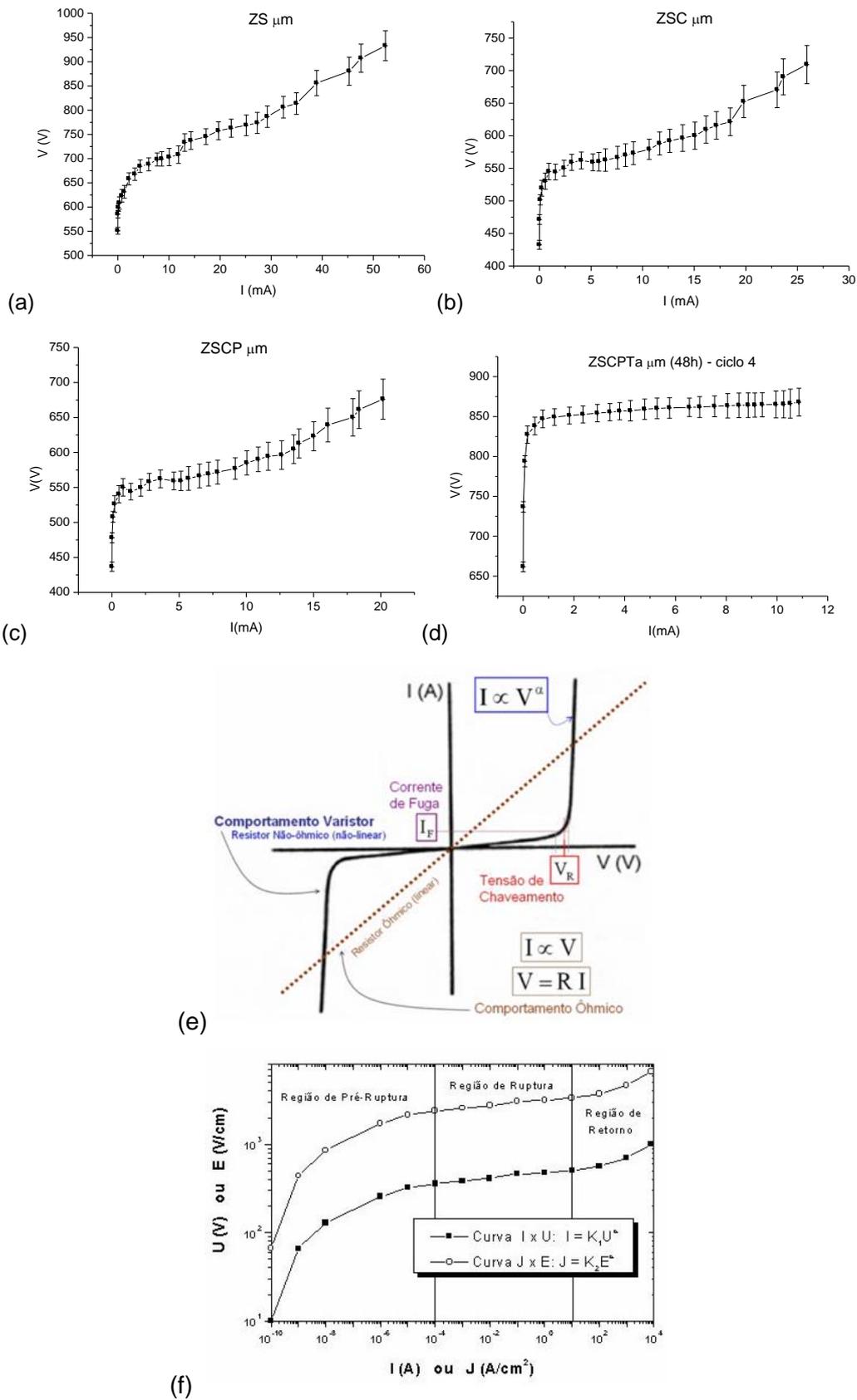


Figura 64 Curva V x I característica. (a) ZS; (b) ZSC; (c) ZSCP; (d) 48h - ZSCPTa μm - 4; (e) comparação entre o comportamento ôhmico e não-ôhmico; (f) curva característica varistora e as três regiões.

Nota-se nas figuras 64 a, b, c e d que a corrente elétrica aplicada para estes resultados não corresponde ao padrão do funcionamento varistor (figura 64 f), pois a curva completa, com as três regiões, é obtida a partir da junção de resultados de análises em faixas diferentes de corrente elétrica.

Não deixando de citar a importância do óxido de praseodímio, este óxido facilita a distribuição dos dopantes pelos contornos de grão através da formação de fase líquida durante a sinterização, que favorece na diferença entre as características do contorno e do cerne do grão. Estudos como o realizado por Mukae *et al* [29], mostraram que a combinação de terras-raras com o Co leva a excelentes propriedades não-ôhmicas para varistores à base de ZnO.

Com relação à dopagem do zinco no óxido de estanho, alguns estudos mostraram que o zinco é dissolvido no grão de SnO₂ e por isso, um oxigênio livre é criado. A concentração de vacâncias de oxigênio aumenta com a concentração de ZnO, que contribui para uma maior probabilidade dos elétrons atravessarem e como resultado o aumento da condutividade do grão.

A partir das curvas de polarização foram obtidos os parâmetros varistores: coeficiente de não-linearidade (α), intensidade do campo elétrico de chaveamento e densidade de corrente de fuga. Como mostra a tabela 14.

Tabela 17 Parâmetros varistores

Amostras	Parâmetros		
	α	E_R (V/cm)	J_F (μ A/cm)
SCTa	13,1 \pm 1,9	660 \pm 25	56,9 \pm 2,1
ZCP	5,9 \pm 1,5	610 \pm 12	64,6 \pm 3,2
SC	1,5 \pm 0,4	NFM	112,8 \pm 9,0
ZC	-	NFM	NFM
ZS	1,3 \pm 0,3	NFM	98,9 \pm 9,2
ZSC	3,9 \pm 2,2	482 \pm 25	94,8 \pm 8,5
ZSCP	8,9 \pm 2,4	523 \pm 18	72,0 \pm 5,4
ZSCPTa(ciclo 4)	16,7 \pm 1,4	198 \pm 23	56,1 \pm 4,9

Analisando a tabela 17 nota-se que a amostra de composição óxido de zinco dopado com cobalto (ZC) não possui comportamento varistor e as medições de campo e tensão de chaveamento não puderam ser feitas (NFM). Quando adicionado o praseodímio a amostra apresenta valor para α já distante da unidade, pois este óxido facilita da distribuição do cobalto pelo contorno de grão.

Para a amostra ZS o coeficiente de não-linearidade é pequeno, e o comportamento essencialmente ôhmico, porém quando aos dopantes vão sendo adicionados este valor aumenta. Entretanto tais valores estão longe de ser o do varistor. Ainda assim, o comportamento associado à formação das heterojunções entre grãos de composições diferentes obtidos nesta tese (48h - ZSCPTa_{μm} – 4) foi não-linear. Para aprimorar estes resultados elevando o valor do coeficiente de não-linearidade, o campo elétrico e a tensão de chaveamento; seria necessário um estudo a respeito dos mecanismos de sinterização e sobre os tipos de dopantes necessários. Na literatura há estudos que comprovam que a adição de Al ou Ga influencia fortemente no comportamento elétrico da pastilha varistora [49, 52].

Analisando as curvas de capacitância obtidas, nota-se que algumas amostras apresentaram comportamento próximo do dielétrico e outras com comportamento semicondutor. Para a compreensão destas curvas foi utilizada a análise de Mott-Schottky, onde quanto mais contínua for a curva maior caráter semicondutor a amostra irá apresentar.

Como já mencionado, quando o óxido de zinco e o óxido de estanho são dopados somente com o cobalto o comportamento varistor não fica bem definido, podendo ser observado na figura 61. Para este caso há necessidade da adição de outros dopantes e por este motivo observam-se curvas de capacitância versus tensão com comportamento dielétrico (figura 65 a e b).

Quando se observam as amostras SCTa e ZCP (figura 65 c e d) verifica-se curvas com caráter semicondutor, pois neste caso a composição favorece este comportamento devido à presença de agentes promotores de sinterização e estabilizadores das propriedades elétricas de formação de barreira de potencial. Comparando com a microestrutura formada nestas amostras (figuras 57 e 59), tal microestrutura favorece a formação de camada de depleção devido a grande quantidade de junções entre grãos ocasionadas pela presença de poucos poros. Como já mencionado muitos estudos mostram o comportamento do cobalto, praseodímio e do tântalo quando adicionados nestas matrizes (zinco e estanho). Porém pode-se verificar uma pequena queda nos valores de capacitância quando a análise é feita em 25 °C para 100 °C. Este comportamento está associado ao mecanismo de transporte de carga pela barreira de potencial por emissão termiônica, pois se trata de um mecanismo totalmente afetado pela temperatura como mostra Clarke [49].

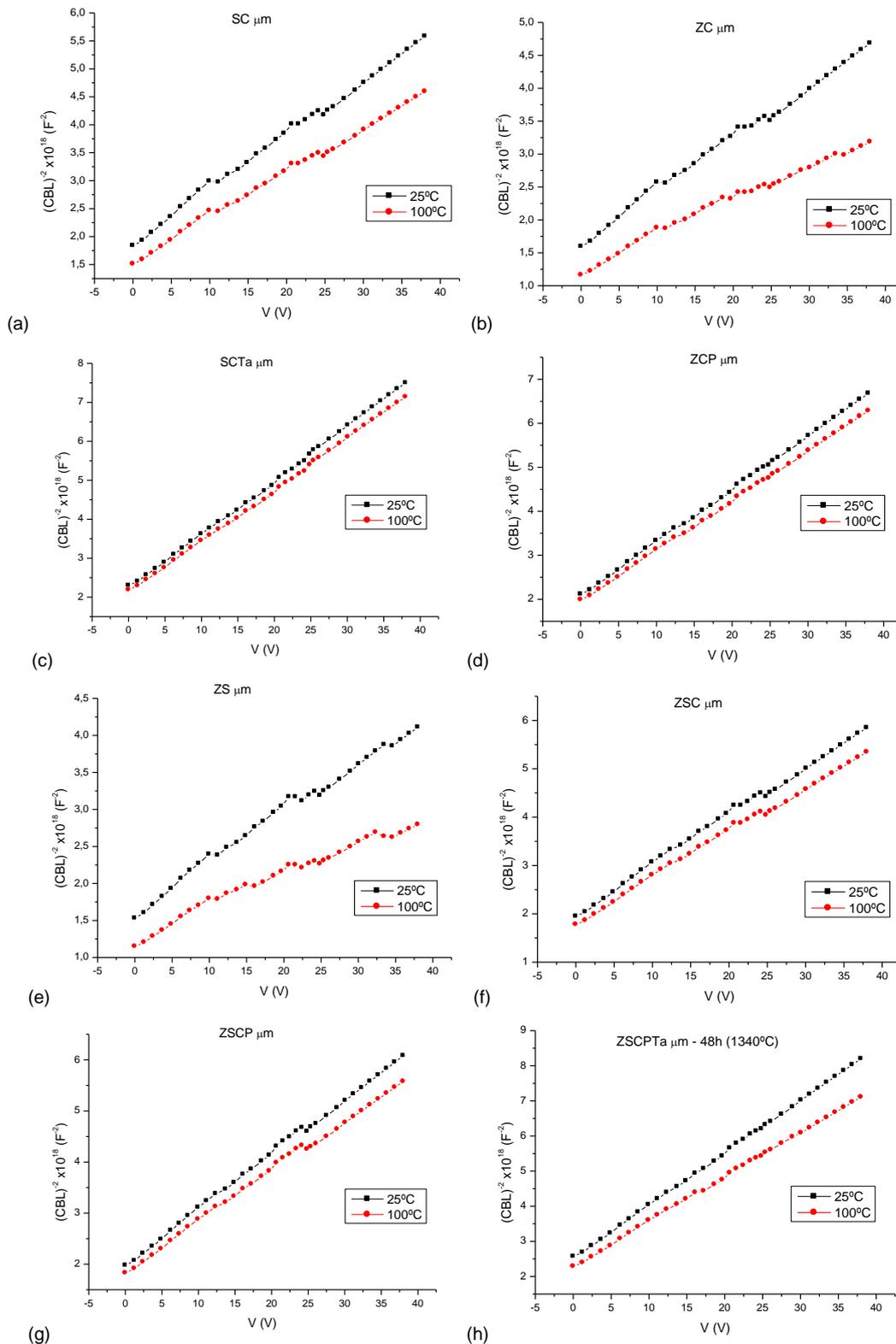


Figura 65 Curvas de capacitância contra tensão. (a) SC, (b) ZC, (c) SCTa, (d) ZCP, (e) ZS, (f) ZSC, (g) ZSCP e (h) ZSCPTa.

Para a amostra ZS (figura 63 e), onde as bases são misturadas sem a adição de dopantes, o comportamento foi próximo ao do dielétrico. Porém quando se adiciona o cobalto (figura 65 f) nota-se uma diferença no

comportamento da curva alcançando comportamento semicondutor, no sentido de uma análise Mott-Schottky, que pode ser comprovado pela curva $V \times I$ na figura 64 b. A presença do cobalto favorece a não-linearidade, mas certa instabilidade é observada quando a tensão aplicada está entre 20 e 25 V. Esta instabilidade também está presente curva $V \times I$ desta amostra (figura 64 b), o que mostra a necessidade de um agente estabilizador. Quando o praseodímio é adicionado o comportamento se mantém, pois sua função é de distribuir os dopantes nos contornos e promover a densificação. Porém o grau de densificação da peça não sofreu alteração quando adicionado o praseodímio, como pode ser observado na figura 29 b e c, então a função do praseodímio foi de facilitar a distribuição do cobalto pelos contornos de grão.

Para a amostra com composição completa o comportamento foi mais característico de um varistor, o que condiz com o resultado da curva $V \times I$ (figura 64 d). A amostra apresentou elevada densificação (98%) favorecendo este comportamento, além de apresentar microestrutura diferenciada com presença de heterojunções entre grãos de composições diferentes. Não esquecendo que a dopagem do tântalo promove a estabilidade da barreira de potencial [39, 128, 129, 132, 133]. Esta estabilidade é afetada pela tensão e temperatura que estão sendo submetidas a amostra. Na figura 65 h observa-se que a partir de 20 V as curvas de 25 °C e 100 °C começam a se distanciar, este fato está associado à emissão termiônica mostrada na literatura [49]. Clarke [49] mostrou que o aumento da temperatura afeta diretamente na estabilidade da barreira de potencial, podendo assim facilitar o transporte de elétrons neta região, ainda que resulte também em degenerescência. Por esse motivo ocorre uma pequena redução da capacitância que está associada à concentração de carga acumulada na região de depleção.

Através das curvas de capacitância foram obtidos alguns parâmetros associados à barreira de potencial, tais medidas foram obtidas a partir da análise de Mott-Schottky. A tabela 18 mostra estes resultados.

Como pode ser observado todas as amostras apresentaram redução da barreira da potencial e na espessura da camada de depleção quando a temperatura aumenta. Este comportamento favorece a emissão termiônica devido a instabilidade das amostra.

A amostra ZS apresenta elevada altura da camada de depleção e a espessura da camada de depleção não pode ser medida devido ao seu comportamento dielétrico, este comportamento foi confirmado nas curvas $V \times I$ e $C \times V$, como essencialmente ôhmico.

Quando comparados os resultados das tabelas 18 e 19 observa-se o caráter semicondutor e dielétrico das amostras.

Para as amostras compostas pelas bases dopadas com cobalto os resultados associados às curvas $V \times I$ e $C \times V$ mostram que estas amostras estão distantes do comportamento varistor típico e sim próximo do ôhmico e a partir das tabelas 18 e 19 pode-se confirmar tal comportamento. Para esta amostra não foi possível medir a altura da barreira de potencial para valores mais altos de temperatura, porém para 25 °C ZC apresenta elevada altura da barreira de potencial e a espessura da camada de depleção não pode ser medida o que leva a um comportamento longe de ser não-ôhmico.

Tabela 18 Características da barreira de potencial (inferidas a partir de medições de capacitância contra tensão).

Amostras	Parâmetros		
	Φ (eV)		
	25°C	100°C	150°C
SCTa	2,03 ± 0,28	2,07 ± 0,36	1,97 ± 0,34
ZCP	2,06 ± 0,27	2,08 ± 0,32	1,96 ± 0,30
SC	4,52 ± 0,58	4,52 ± 0,59	NFM
ZC	> 10	NFM	NFM
ZS	4,65 ± 0,39	4,76 ± 0,70	NFM
ZSC	3,41 ± 0,37	3,52 ± 0,45	3,11 ± 0,65
ZSCP	2,23 ± 0,24	2,38 ± 0,29	2,18 ± 0,28
ZSCPTa (ciclo 4)	2,42 ± 0,19	2,48 ± 0,25	2,27 ± 0,25
Amostras	w (nm)		
	25°C	100°C	150°C
SCTa	46,9 ± 0,3	44,2 ± 0,4	41,9 ± 0,5
ZCP	43,4 ± 0,6	38,3 ± 0,5	38,0 ± 0,7
SC	51,7 ± 3,7	40,6 ± 6,4	NFM
ZC	NFM	NFM	NFM
ZS	57,6 ± 1,5	42,1 ± 2,3	33,2 ± 4,6
ZSC	10,8 ± 0,8	10,6 ± 0,9	10,1 ± 1,1
ZSCP	9,6 ± 0,4	8,6 ± 0,4	8,5 ± 0,5
ZSCPTa (ciclo 4)	51,3 ± 0,4	49,6 ± 0,7	49,8 ± 0,9

Tabela 19 Características da camada de depleção (inferidas a partir de medições de capacitância contra tensão).

Amostras	Parâmetros		
	$N_D (x10^{22}) (m^{-3})$		
	25°C	100°C	150°C
SCTa	0,26 ± 0,04	0,30 ± 0,04	0,39 ± 0,08
ZCP	0,32 ± 0,09	0,43 ± 0,11	0,51 ± 0,13
SC	4,38 ± 0,23	5,82 ± 0,25	7,90 ± 0,30
ZC	6,94 ± 0,45	NFM	NFM
ZS	4,23 ± 0,18	5,97 ± 0,26	7,75 ± 0,32
ZSC	2,79 ± 0,15	3,87 ± 0,18	4,83 ± 0,28
ZSCP	0,87 ± 0,14	1,07 ± 0,18	1,27 ± 0,22
ZSCPTa (ciclo 4)	0,23 ± 0,04	0,26 ± 0,05	0,32 ± 0,05
Amostras	$N_{ES} (x10^{16}) (m^{-2})$		
	25°C	100°C	150°C
SCTa	2,44 ± 0,10	2,65 ± 0,14	3,27 ± 0,16
ZCP	2,78 ± 0,10	3,29 ± 0,10	3,88 ± 0,12
SC	4,53 ± 0,42	4,61 ± 0,38	NFM
ZC	NFM	NFM	NFM
ZS	4,79 ± 0,35	5,03 ± 0,28	5,14 ± 0,56
ZSC	1,03 ± 0,12	1,26 ± 0,15	1,49 ± 0,18
ZSCP	1,67 ± 0,18	1,84 ± 0,18	2,17 ± 0,20
ZSCPTa (ciclo 4)	2,36 ± 0,18	2,58 ± 0,23	3,19 ± 0,26

Já a amostra SC apresenta camada de depleção espessa, na verdade degenerada, que condiz com o comportamento dielétrico associado à elevada impedância na região.

Quando os resultados da amostra ZS são comparados com os resultados da amostra ZSC (adição de cobalto), verifica-se uma redução da altura da barreira de potencial e na espessura da camada de depleção que condiz com o comportamento não-linear apresentado nas curvas de polarização e de capacitância. Na tabela 19 os resultados mostram que a dopagem com cobalto promove a redução da concentração de doadores e de estados interfaciais, que mostra a instabilidade na região da camada de depleção. Esta instabilidade foi verificada nas curvas de polarização e de capacitância desta amostra para tensões superiores a 20 V. Todas essas características estão associadas ao fato da necessidade de um agente estabilizante destas propriedades.

Para a amostra com composição completa, ZSCPTa (ciclo 4), onde o comportamento não linear é bem definido, a barreira de potencial é inferior ao das amostras com composição incompleta porém a espessura da camada de depleção é superior. Tal característica leva a impedância apropriada na região da camada de depleção para que os elétrons não consigam atravessar esta barreira e assim obtenha um bom comportamento varistor além da estabilidade quando submetido à tensão elevadas. A concentração de estados interfaciais também é superior quando comparada com as outras amostras, o que mostra o favorecimento do comportamento varistor. Um contorno de grão em semicondutores policristalinos torna-se eletricamente ativo em consequência do aprisionamento de cargas por estados eletrônicos vazios localizados na interface entre grãos adjacentes. Tais estados interfaciais podem ser criados por impurezas, deslocamentos e defeitos interfaciais e se manifestarão através do aparecimento da dupla barreira do tipo Schottky.

Com relação à degradação da cerâmica varistora, esta amostra apresentou uma redução na concentração de doadores quando comparada com as amostras incompletas (tabela 19). Em geral, dopantes aceitadores reduzem a corrente de fuga, o que mostra que a adição de tântalo favoreceu este comportamento. Na maioria das formulações comerciais para varistores o valor de I_R é elevado e, principalmente em aplicações em altas tensões, a vida útil do dispositivo é limitada pela eficiência (ou a falta dela) com os mecanismos de dissipação de calor atuam. Aliás, um dos principais objetivos da pesquisa em cerâmicas varistoras atualmente é a redução da corrente de fuga [33, 49, 52]. Quanto maior o fator de dissipação de calor, maiores serão as perdas dielétricas devido à corrente resistiva, provocando o aquecimento do dispositivo e reduzindo sua eficiência. Em manuais de fabricantes é comum encontrar o fator de dissipação de calor expresso como fator de qualidade (FQ) segundo a equação 39.

$$FQ = \frac{1}{D} = \frac{I_C}{I_R} \quad (39)$$

Onde D é o fator de dissipação de calor, I_C corrente capacitiva e I_R à corrente resistiva. Assim, observando a equação 39, quanto maior for I_R menores serão a qualidade e a confiabilidade do dispositivo.

Analisando os resultados da curva fator de dissipação de calor versus frequência (figura 66) observa-se que as amostras compostas pelas bases e seu

respectivos dopantes (ZCP e SCTa) apresentou fator de qualidade superior quando comparado com as bases dopadas somente com o cobalto. Tal resultado condiz com os resultados das curvas $V \times I$ e $C \times V$ como também os previstos pela literatura.

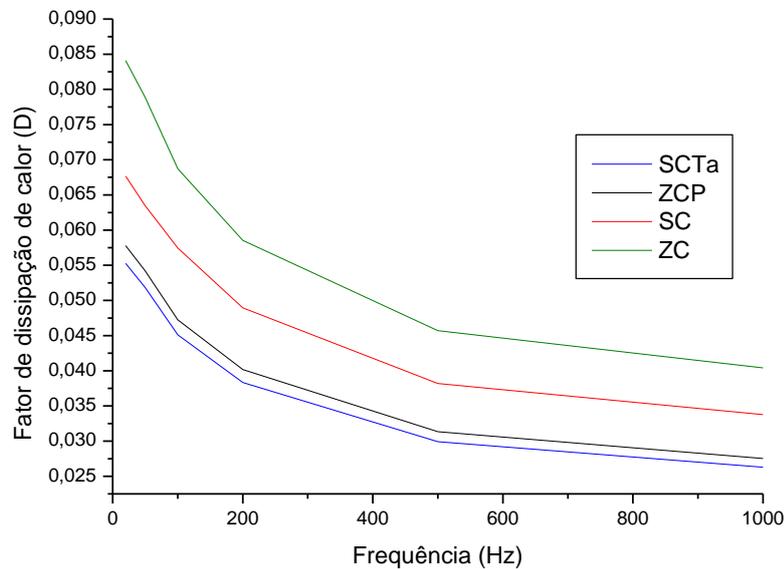


Figura 66 - Fator de dissipação de calor versus frequência da corrente alternada para as amostras SCTa, ZCP, SC e ZC.

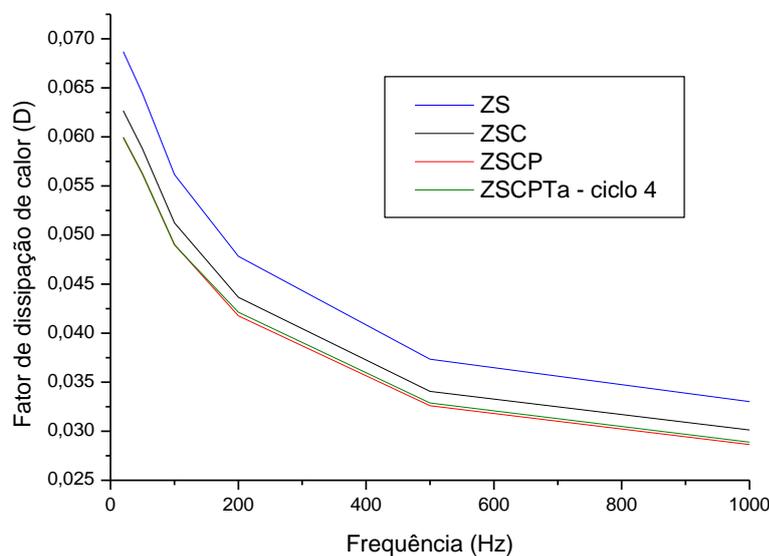


Figura 67 - Fator de dissipação de calor versus frequência da corrente alternada para as amostras ZS, ZSC, ZSCP, ZSCPTa-ciclo 4.

Já para as curvas apresentadas na figura 67, nota-se que o fator de qualidade aumenta à medida que os dopantes vão sendo adicionados. Tal resultado está associado aos apresentados na tabela 19, que mostra a redução da concentração de doadores e um aumento na concentração de estados

interfaciais para a adição destes dopantes. Como mencionado, a redução da concentração de doadores diminui a corrente de fuga e o aumento da concentração de estados interfaciais eleva o comportamento semicondutor; e todos estes fatores levam a melhora do fator de qualidade.