

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA**  
**SETOR DE CÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE**  
**MATERIAIS**

INFLUÊNCIA DO  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  NO COMPORTAMENTO VARISTOR DO SISTEMA  
 $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Ricardo Guido Follador Neto

Ponta Grossa  
2007

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA**  
**SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA**  
**DE MATERIAIS**

INFLUÊNCIA DO  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  NO COMPORTAMENTO VARISTOR DO SISTEMA  
 $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Ricardo Guido Follador Neto

Dissertação apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia e Ciência de Materiais  
como requisito parcial à obtenção do  
título de MESTRE EM ENGENHARIA  
E CIÊNCIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Augusto Celso Antunes

Ponta Grossa  
2007

### **Follador Neto, Ricardo Guido**

F667I      Influência do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no comportamento varistor do sistema  
 $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  / Ricardo Guido Follador Neto. Ponta Grossa, 2007.  
90 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de  
Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa.

**Orientador: Prof. Dr. Augusto Celso Antunes**

1. Varistor de  $\text{TiO}_2$ . 2. Baixa tensão. 3. Propriedades  
elétricas. I. Antunes, Augusto Celso. II. Universidade  
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e  
Ciência de Materiais. IV.T.

**CDD: 541.34**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho à minha querida esposa e à minha adorável filha que pela sabedoria, força e beleza de seus caracteres conseguiram contribuir com a paciência e compreensão necessárias para que este trabalho se concretizasse.

## VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Eletricista com ênfase em Eletrônica e Telecomunicações pelo antigo CEFET-PR, atual UTFPR (2002).

Produção científica:

- FOLLADOR, R. G.; ANTUNES, A. C.; ANDRADE, A. V. C. de; ANTUNES, S. R. M. Varistores do Sistema  $TiO_2.Cr_2O_3.Nb_2O_5$ . Resumo enviado para a 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006;
- FOLLADOR, R. G.; ANTUNES, A. C.; ANDRADE, A. V. C. de; ANTUNES, S. R. M. Electric Influence of  $Nb_2O_5$  in  $TiO_2-Cr_2O_3$  Varistor System. Resumo enviado para o VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), 2006;
- FOLLADOR, R. G.; ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M. Obtenção de varistores de  $SnO_2$  pelo método dos precursores poliméricos In: XIII Encontro de Química da Região Sul, Florianópolis, 2005.

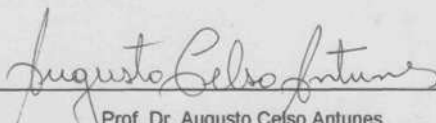
**TERMO DE APROVAÇÃO**

**RICARDO GUIDO FOLLADOR NETO**

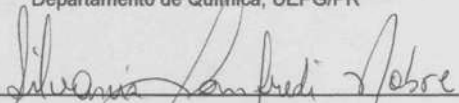
**INFLUÊNCIA DO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> NO COMPORTAMENTO VARISTOR DO SISTEMA  
TiO<sub>2</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

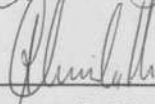
Orientador:



Prof. Dr. Augusto Celso Antunes  
Departamento de Química, UEPG/PR



Prof. Dr. Silyvania Lanfredi Nobre  
Departamento de Física, Química e Biologia UNESP/SP



Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelato  
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço de todo o meu coração a todas as pessoas que de forma direta ou indireta contribuíram para que a realização deste estudo fosse possível.

Aos meus pais, irmãos e sobrinhos, que em nossos poucos momentos de descontração renovavam minhas energias para mais tarde gastá-la nos laboratórios.

Aos professores e técnicos responsáveis pelos laboratórios do LIMAC pelos incontáveis momentos de discussões teóricas, de palavras de apoio, e de distração.

Aos funcionários do CIPP pelos diversos copos e cafezinhos emprestados.

Aos funcionários da segurança da UEPG por constante e prontamente atenderem quando solicitados a abrir o cadeado da porta de acesso aos laboratórios do LIMAC nos feriados e finais de semana, mesmo em dias chuvosos.

Aos colegas de mestrado pelo franco apoio e sincera amizade.

A todos os amigos que, sem nenhuma exceção, souberam respeitar minha ausência em nossas amizades.

## RESUMO

Neste trabalho investigou-se a influência do dopante  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no comportamento varistor do sistema ternário  $(99,50-x)\%\text{TiO}_2.(0,05)\%\text{Cr}_2\text{O}_3.(x)\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ , onde as concentrações dopantes utilizadas foram  $x=\{0,10\%; 0,15\%; 0,20\%; 0,25\%\}$  em mol. O processamento empregado foi o método convencional de misturas de óxidos. Os reagentes foram submetidos ao moinho de bolas em meio alcoólico para mistura por três horas, prensados isostaticamente em 210MPa e sinterizados a 1400°C por duas horas em atmosfera ambiente com taxa de resfriamento de 5°C/min, resultando em elevada densificação das pastilhas. As medidas elétricas, realizadas em corrente contínua a diferentes temperaturas, mostraram para a menor concentração de dopante os valores  $E_R=4,41\text{V/cm}$  e  $\alpha=4,6$ , e para a maior  $E_R=9,71\text{V/cm}$  e  $\alpha=15,3$ . Pode-se observar também alterações da barreira de potencial, cuja altura aumentou e largura diminuiu à medida que a concentração de dopante foi aumentada. Contudo, para  $x=0,25\%$  obteve-se uma redução significativa na altura da barreira de potencial e na tensão de ruptura por barreira. A tendência de aumento de volume da cela unitária com o aumento de dopante, que foi interrompida pela amostra com 0,25%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , foi outro indício que levou à idéia de que possivelmente estaria havendo uma segregação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nos contornos de grão, ou ainda que a diminuição do tamanho médio de grão estaria possivelmente diluindo a concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nos contornos de grão. O cálculo preciso dos volumes de cela unitária se realizou pelo refinamento dos difratogramas de raios-X pelo método de Rietveld, que apesar de não ter revelado outras fases senão a do dióxido de titânio com estrutura do tipo rutilo, forneceu os parâmetros de rede com bastante precisão. Através de micrografias geradas por M.E.V. mediu-se os tamanhos médios de grão que ficaram dentro da faixa de 7 a 16 $\mu\text{m}$ , tendo os tamanhos maiores ocorrido para as menores concentrações de dopantes e sendo acompanhados de maior porosidade e menor uniformidade nas formas de grãos.



## THE INFLUENCE OF Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> IN TiO<sub>2</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CERAMIC VARISTOR BEHAVIOR

### ABSTRACT

The aim of this paper is to analyse the doping influence by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the varistor system behaviour (99,50-x)%TiO<sub>2</sub>·(0,05)%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(x)%Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, when x={0,10%; 0,15%; 0,20%; 0,25%} mol. Powder processing techniques were used to prepare the varistors. Ball milling process were used to mix the reagents in a alcoholic media. Then they were isostatically pressed at 210MPa and then sintered in air at 1400°C for two hours at 5°C cooling rate, which produced pellets with high densification. Electric data, which was obtained by continued currents at different temperatures, showed for lower concentration x=0,10% the values E<sub>R</sub>=4,41V/cm and α=4,6, and for the higher concentration x=0,25% E<sub>R</sub>=9,71V/cm and α=15,3. Furthermore, it was possible to see changes on the barrier potential, from which its height became higher and its width became slimmer as the doping element concentration was increased. As opposed to the experiment described above, for x=0,25%, significant reduction on potential barrier height and on barrier breakdown voltage was observed. More over, the tendency of unit cell volume, which growth with higher doping element concentration, was broken for x=0,25% composition. These facts left us to think that could be happening little Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> segregations to grain boundaries, or the reduction in the average grains sizes for this composition could be reducing the concentrations of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at grain boundaries. The Rietveld method was used to refine the X-ray data, which supplied lattice parameters with great accuracy. This method did not enable us to find other phases apart from rutile titanium dioxide. The M.E.V. micrographs were used to measure the average grains sizes, and it was found average grains sizes between 7 and 16µm. Moreover, it was possible to notice that larger grains occurred with bigger doping element concentrations chaperoned by greater porosity and lower grains form uniformity.

## PUBLICAÇÕES

- FOLLADOR, R. G.; ANTUNES, A. C.; ANDRADE, A. V. C. de; ANTUNES, S. R. M. Varistores do Sistema  $TiO_2.Cr_2O_3.Nb_2O_5$ . Resumo enviado para a 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química;

- FOLLADOR, R. G.; ANTUNES, A. C.; ANDRADE, A. V. C. de; ANTUNES, S. R. M. Electric Influence of  $Nb_2O_5$  in  $TiO_2-Cr_2O_3$  Varistor System. Resumo enviado para o VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat);

- FOLLADOR, R. G.; ANTUNES, A. C.; ANTUNES, S. R. M. Obtenção de varistores de  $SnO_2$  pelo método dos precursores poliméricos In: XIII Encontro de Química da Região Sul, Florianópolis, 2005.

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

TERMO DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS .....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
PUBLICAÇÕES .....	v
SUMÁRIO .....	vi
ÍNDICE DE TABELAS .....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Estruturas de Banda de Energia .....	5
2.2 Condução Elétrica em Semicondutores .....	6
2.3 Semicondutores .....	8
2.3.1 Semicondutores Intrínsecos .....	8
2.3.2 Semicondutores Extrínsecos Tipo n .....	10
2.3.3 Semicondutores Extrínsecos Tipo p .....	12
2.3.4 Semicondutores e a Temperatura .....	13
2.4 Comportamento Varistor .....	14
2.4.1 Curva Característica do Varistor .....	16
2.4.2 Mecanismo de Condução .....	19
2.5 Varistores de $TiO_2$ .....	22
2.5.1 Aspectos Estruturais .....	24
2.5.2 Defeitos Estruturais no Sistema $TiO_2$ - $Nb_2O_5$ - $Cr_2O_3$ .....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	28

3.1	Processamento .....	29
3.1.1	Composição Química .....	30
3.1.2	Mistura e Moagem .....	31
3.1.3	Secagem .....	31
3.1.4	Desaglomeração .....	31
3.1.5	Conformação .....	32
3.1.6	Sinterização .....	32
3.2	Análise e Caracterização .....	33
3.2.1	Medidas Elétricas de Tensão e Corrente Contínuas .....	33
3.2.2	Caracterização Microestrutural .....	35
3.2.2.1	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.) .....	35
3.2.2.2	Determinação do Tamanho Médio de Grão .....	35
3.2.2.3	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (E.D.S.) .....	36
3.2.2.4	Análise por Difratomia de Raios-X .....	36
3.2.2.5	Refinamentos pelo Método de Rietveld .....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	38
4.1	Sinterização .....	39
4.2	Refinamentos pelo Método de Rietveld .....	40
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.) .....	46
4.4	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (E.D.S.) .....	50
4.5	Medidas Elétricas .....	52
5	CONCLUSÕES .....	64
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Coeficiente não linear e tensão de ruptura de alguns sistemas varistores a base de dióxido de titânio .....	23
Tabela 3.1 Matérias-primas, seus graus de pureza e fornecedores .....	30
Tabela 3.2 Quantidade em massa de cada óxido nas composições .....	30
Tabela 4.1 Densidades após a sinterização .....	39
Tabela 4.2 Parâmetros de rede obtidos no refinamento de Rietveld .....	43
Tabela 4.3 Índices $R^2$ obtidos no refinamento de Rietveld .....	45
Tabela 4.4 Tamanhos médios de grão, erros e desvios padrões .....	47
Tabela 4.5 Tamanhos médios de grão em cada amostra em função da proporção atômica aproximada entre nióbio e titânio .....	48
Tabela 4.6 Composição atômica obtida por E.D.S. da amostra Nb25 .....	50
Tabela 4.7 Tensões de ruptura e coeficientes de não linearidade .....	53
Tabela 4.8 Tensão de ruptura por barreira de potencial em cada amostra .....	55
Tabela 4.9 Coeficientes das curvas lineares de $\ln J \times \sqrt{E}$ da amostra Nb10 ..	59
Tabela 4.10 Coeficientes das curvas lineares de $\ln J \times \sqrt{E}$ da amostra Nb15	59
Tabela 4.11 Coeficientes das curvas lineares de $\ln J \times \sqrt{E}$ da amostra Nb20	59
Tabela 4.12 Coeficientes das curvas lineares de $\ln J \times \sqrt{E}$ da amostra Nb25	59
Tabela 4.13 Altura ( $\phi$ ) e largura ( $\omega$ ) de barreira, e o parâmetro $\beta$ .....	62

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Curva tensão x corrente para um varistor ideal .....	3
Figura 2.2 Circuito elétrico protegido por varistor ideal operando: (a) sem sobretensão; (b) com sobretensão .....	4
Figura 2.3 Divisão dos níveis de energia e bandas de energia para átomos de carbono: (a) isolados e não sofrendo subdivisão de orbitais; (b) num cristal de diamante .....	5
Figura 2.4 Bandas de energia típica de um semiconductor puro em 0K .....	6
Figura 2.5 Diagrama da função Fermi-Dirac em zero, 300 e 2500K .....	7
Figura 2.6 (a) Elétron sendo promovido à banda de condução; (b) Par elétron-lacuna em movimento pelo cristal .....	9
Figura 2.7 Estrutura de bandas de energia para um semiconductor extrínseco tipo n com elétron excitado .....	11
Figura 2.8 Estrutura de bandas de energia para um semiconductor extrínseco tipo p com elétron excitado .....	12
Figura 2.9 (a) Voltagem versus tempo filtrada por conjunto de componentes resistivos e capacitivos; (b) Voltagem e corrente versus tempo no mesmo circuito do item a filtrada por um varistor GE-MOV® (metal oxide varistor da General Electric) .....	14
Figura 2.10 Exemplo de barreira de potencial intergranular não submetida a potencial elétrico externo. Largura $\omega$ , e altura $\phi_B$ . Os sinais “+” representam cargas positivas, e os sinais “-” cargas negativas .....	15
Figura 2.11 Ilustração do comportamento elétrico varistor através do gráfico campo elétrico externo aplicado (E) versus densidade de corrente obtida (J). Região: (I) Ôhmica; (II) Pré-ruptura; (III) Ruptura; (IV) Pós-ruptura .....	16
Figura 2.12 Ilustração da microestrutura do varistor: (a) real; (b) ideal .....	18
Figura 2.13 Modelo de barreira potencial Pole–Frenkel com campo aplicado inferior ao de ruptura .....	22
Figura 2.14 Condução pela barreira potencial Pole–Frenkel com campo superior ao de ruptura. Mesmo modelo para o tunelamento.....	22

Figura 2.15 Destaque dos elementos químicos já utilizados como dopantes, na forma de óxidos, em sistemas varistores à base de $\text{TiO}_2$ .....	23
Figura 2.16 Cella unitária do dióxido de titânio de estrutura tipo rutilo .....	24
Figura 2.17 Repetição do arranjo espacial dos octaedros $(\text{TiO}_6)^{8-}$ na estrutura tipo rutilo .....	25
Figura 2.18 Modelo de defeitos atômicos proposto para explicar a formação de barreira de potencial no contorno de grão do $\text{TiO}_2$ .....	27
Figura 3.1 Relação entre os três componentes fundamentais da Ciência e Engenharia de Materiais .....	28
Figura 3.2 Diagrama para o processamento empregado .....	29
Figura 4.1 Fotografia de duas pastilhas de mesma composição: antes (com 13mm de diâmetro) e após da sinterização .....	39
Figura 4.2 Gráfico do refinamento pelo Método de Rietveld para a amostra $\text{TiO}_2$ pura .....	40
Figura 4.3 Gráfico do refinamento pelo Método de Rietveld para a amostra Nb10 .....	41
Figura 4.4 Gráfico do refinamento pelo Método de Rietveld para a amostra Nb15 .....	41
Figura 4.5 Gráfico do refinamento pelo Método de Rietveld para a amostra Nb20 .....	42
Figura 4.6 Gráfico do refinamento pelo Método de Rietveld para a amostra Nb25 .....	42
Figura 4.7 Volume da cela unitária calculada pelo refinamento de Rietveld ...	44
Figura 4.8 Diagramas de fases binários: (a) $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ; (b) $\text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ..	45
Figura 4.9 Micrografias obtidas por M.E.V. com barra de aumento de comprimento 10 $\mu\text{m}$ . Composições: (a) Nb10, (b) Nb15, (c) Nb20, (d) Nb25 ...	46
Figura 4.10 Tamanho médio de grão em função da quantidade de dopante ..	47
Figura 4.11 Imagens obtidas na análise por M.E.V.: (a) imagem a partir de elétrons retro espalhados, obtida a partir da micrografia (b); (b) Micrografia com barra de aumento de comprimento 5 $\mu\text{m}$ .....	49
Figura 4.12 Contagem da análise por E.D.S. para uma mostra Nb25 .....	50

Figura 4.13 Presenças atômicas na amostra de composição Nb25: (a) titânio; (b) nióbio; (c) região micrografada com um aumento de 3000 vezes .....	51
Figura 4.14 Gráfico do campo elétrico $E(V/cm)$ aplicado pela densidade de corrente $J(mA/cm^2)$ obtida, em temperatura ambiente .....	52
Figura 4.15 Gráfico da condutividade elétrica em função da voltagem aplicada, em temperatura ambiente .....	52
Figura 4.16 Gráfico da tensão de ruptura (eixo esquerdo) e coeficiente de não linearidade (eixo direito) em função da concentração de dopante .....	54
Figura 4.17 Gráfico da tensão média de ruptura por barreira em função da concentração de dopante .....	56
Figura 4.18 Região linear do gráfico do $\ln J$ em função de $\sqrt{E}$ , para amostra Nb10 com suas respectivas curvas lineares .....	57
Figura 4.19 Região linear do gráfico do $\ln J$ em função de $\sqrt{E}$ , para amostra Nb15 com suas respectivas curvas lineares .....	57
Figura 4.20 Região linear do gráfico do $\ln J$ em função de $\sqrt{E}$ , para amostra Nb20 com suas respectivas curvas lineares .....	58
Figura 4.21 Região linear do gráfico do $\ln J$ em função de $\sqrt{E}$ , para amostra Nb25 com suas respectivas curvas lineares .....	58
Figura 4.22 Curva linear das ordenadas de $\ln J$ quando $\sqrt{E}$ é nulo, para as temperaturas de 18°C, 53°C, 71°C e 125°C para a amostra Nb10 .....	60
Figura 4.23 Curva linear das ordenadas de $\ln J$ quando $\sqrt{E}$ é nulo, para as temperaturas de 18°C, 100°C e 125°C para a amostra Nb15 .....	60
Figura 4.24 Curva linear das ordenadas de $\ln J$ quando $\sqrt{E}$ é nulo, para as temperaturas de 20°C, 76°C, 100°C e 125°C para a amostra Nb20 .....	61
Figura 4.25 Curva linear das ordenadas de $\ln J$ quando $\sqrt{E}$ é nulo, para as temperaturas de 30°C, 53°C, 100°C e 124°C para a amostra Nb20 .....	61



## 1 INTRODUÇÃO

No estudo, realizado pelo Grupo de Eletricidade Atmosférica (Elat) do Instituto Nacional de Pesquisas (INPE), “INPE avalia prejuízos causados por raios” [1], é divulgado que nosso país sofre um prejuízo anual de R\$1bilhão por ano devido às sobretensões oriundas à ocorrência de raios. Mais da metade destes prejuízos atinge as empresas do setor elétrico, um décimo deles atinge as telecomunicações, outro décimo as empresas seguradoras e empresas de eletro-eletrônicos, e o restante distribuídos entre diversos outros setores produtivos do país. Contabilizando estes valores com a média anual de raios em território brasileiro chegou-se ao cálculo de que cada raio custa R\$10,00 à nossa nação.

Estes prejuízos não atingem apenas a rede elétrica de alimentação, mas também os circuitos elétricos dos aparelhos alimentados (equipamentos de uso industrial, comercial e residencial). Por sua vez, o uso cada vez mais freqüente destes aparelhos não resistivos intensifica a produção de harmônicos de corrente e tensão nas redes elétricas de baixa tensão ocasionando a produção de sobretensões. Some-se a isto o fato de que o próprio funcionamento dos aparelhos eletrônicos, a eletricidade estática de objetos ou pessoas próximas são capazes de induzir sobretensões, e se tem uma idéia da grande quantidade de fontes de sobretensão. É muito provável que os custos com sobretensão em nosso país ultrapassem a cifra de R\$1bilhão.

Didaticamente pode-se dividir o problema em três regiões físicas de ocorrência: nas redes de alta e média tensão, na rede de baixa e dentro dos aparelhos eletro-eletrônicos. Para a proteção de sobretensões das linhas e equipamentos que compõem as redes de alta, média e baixa tensão, inclusive as edificações, são utilizados os princípios físicos da Gaiola de Faraday e do Pára-raio de Franklin, sendo que, de uma maneira geral, em seus circuitos são colocados varistores de óxido de zinco. Internamente aos aparelhos eletro-eletrônicos são usados varistores, diodos zeners, tiristores e conjuntos de resistores e capacitores.

Zeners e tiristores são componentes que possuem baixa capacidade de absorção de energia e mecanismo de ação protetora sustentado por única barreira. Os varistores são componentes constituídos de materiais cerâmicos policristalinos [2], que além de possuírem grande capacidade de absorção energética, têm mecanismo de proteção produzido por várias barreiras ao longo do material.

Dois processos são empregados na produção industrial de varistores para baixa tensão. Um pelo processamento não convencional [3], e outro, mais barato, pelo método convencional utilizando óxido de zinco e outros óxidos como dopantes. Estes possuem uma tensão de 2,6 a 3,2V por barreira [4], o que restringe seu uso em pequenas tensões.

Um material cerâmico que apresenta potencial como varistor de baixa tensão é o  $TiO_2$ , visto os baixos valores de tensão por barreira encontrados na literatura. Foram encontrados artigos [4,15,30,31,34-50] a respeito de varistores de  $TiO_2$  dopados com os seguintes óxidos: alumínio, antimônio, bário, bismuto, cálcio, cério, chumbo, cromo, escândio, estrôncio, európio, gadolínio, ítrio, manganês, nióbio, samário, selênio, silício e tântalo. Contudo a seguinte composição chamou a atenção pelos bons resultados obtidos:  $TiO_2(99,90\%mol)$   $Cr_2O_3(0,05\%mol)$   $Nb_2O_5(0,05\%mol)$ .

Utilizando-se então deste ternário, sem alterar as variáveis de processamento, foram objetivos deste trabalho:

- desenvolver conhecimentos na obtenção e no comportamento elétrico de sistemas varistores de baixa tensão;
- produzir pelo método convencional, pastilhas varistoras do ternário com diferentes concentrações de  $Nb_2O_5$  (0,10%, 0,15%, 0,20% e 0,25% em mol);
- caracterizar a microestrutura de cada composição por intermédio de microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X e refinamento pelo método de Rietveld;
- realizar medidas elétricas em tensão contínua para obter tensões de ruptura, coeficientes de não linearidade, alturas e larguras de barreira de potencial;
- analisar a influência do  $Nb_2O_5$  no comportamento elétrico do ternário.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Os materiais cuja relação entre corrente e tensão é linear são denominados de resistores lineares ou ôhmicos. Por outro lado, os materiais onde esta relação é não linear, são denominados resistores variáveis, resistores não ôhmicos ou apenas varistores (“variable resistors”) [5].

A relação tensão corrente para um varistor ideal é dada pela figura 2.1.

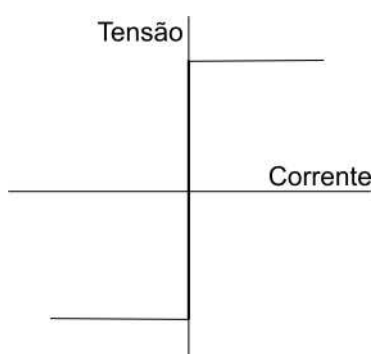


Figura 2.1 Curva tensão x corrente para um varistor ideal.

O varistor ideal se apresenta como um resistor de resistência elétrica variável, tendendo ao infinito ( $R \rightarrow \infty$ ) para baixas tensões, e se anulando para tensões acima de certo valor.

O cotovelo, tanto da polarização direta como da polarização reversa, indica esta mudança. Tanto maior a aproximação de um sistema varistor desta curva (maior não linearidade), melhor será a proteção exercida.

Os varistores apresentam a finalidade de proteger linhas de transmissão e circuitos elétricos de sobretensões [6], visando oferecer um caminho de baixa resistência elétrica.

Abaixo de um determinado valor de tensão, característica do varistor, o caminho que ele oferece é de alta resistência elétrica e a corrente que passa por ele é de pequena intensidade [7].

Porém, ultrapassando este limite (sobretensão) a resistência do varistor irá diminuir drasticamente, de modo que a maior parte da corrente elétrica é por ele drenada, ficando o circuito protegido dos excessos de tensão, figura 2.2.

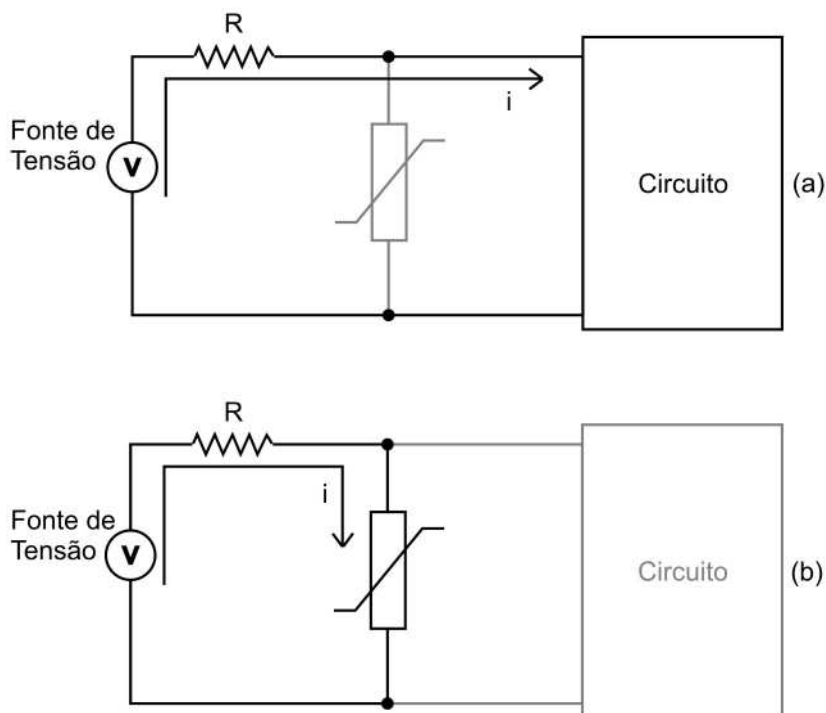


Figura 2.2 Circuito elétrico protegido por varistor ideal operando: (a) sem sobretensão; (b) com sobretensão.

Tal comportamento elétrico é obtido através de método de processamento adequado, que visa à obtenção de um material policristalino de baixa porosidade, cujas propriedades microestruturais podem ser potencializadas pela adição de dopantes, que também objetivam através da produção de defeitos de rede, conferir acentuada diferença entre as condutividades do interior de grão e do contorno, propriedade esta importante para o comportamento varistor de uma cerâmica policristalina. Além disto, é fundamental a criação de barreiras de potencial elétrico nas regiões de fronteiras entre os grãos, cuja interação com o campo aplicado confere o comportamento não linear entre a tensão aplicada e a corrente gerada [8].

## 2.1 Estruturas de Bandas de Energia

Técnicas de difração de raios-X, e outros métodos indicam que a maioria dos semicondutores são cristalinos. A proximidade atômica nestas redes faz com que os orbitais (estados de energia discretos de cada átomo individual e isolado) sofram acoplamento, resultando em faixas ou bandas de estados energéticos permitidos, figura 2.3. Cada banda formada possui uma grande quantidade de estados permitidos, sendo que bandas adjacentes podem estar separadas por uma faixa de estados proibidos ou banda proibida [9].

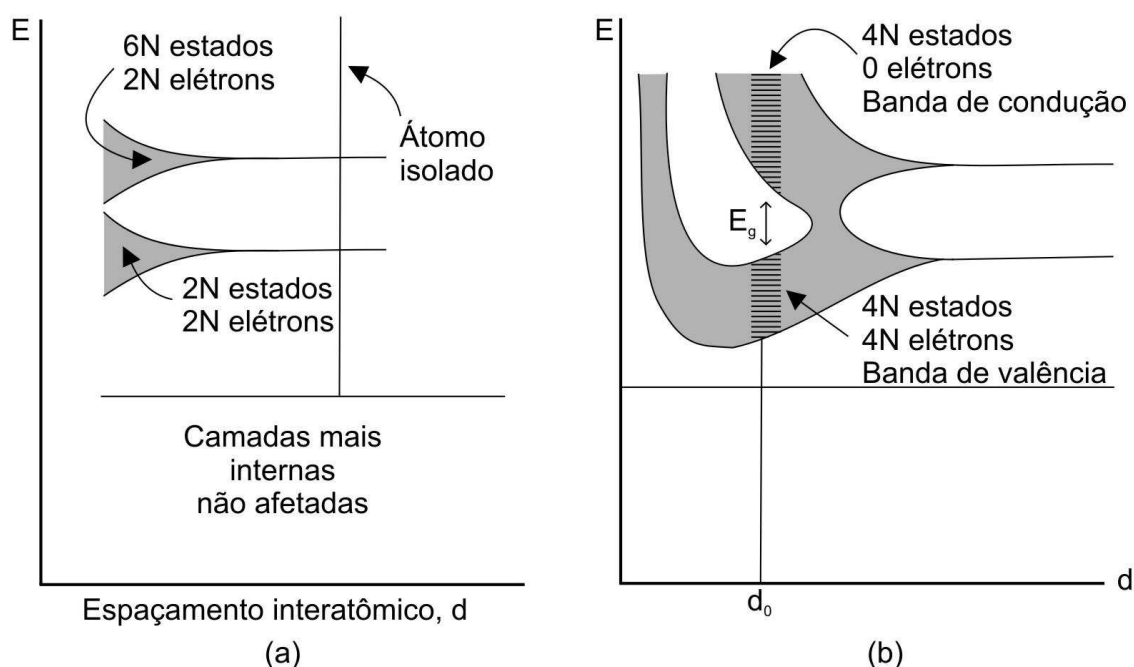


Figura 2.3 Divisão dos níveis e bandas de energia para átomos de carbono: (a) isolados e não sofrendo subdivisão de orbitais; (b) num cristal de diamante. [9]

A extensão desta divisão depende da separação interatômica, começando pelos orbitais mais externos passando a afetar os mais internos, à medida que o espaçamento interatômico diminui. Considerando-se  $N$  átomos próximos, suas bandas “s” se subdividirão em  $2N$  estados, as bandas “p” em  $6N$  e assim por diante.

A figura 2.3 (b) mostra que para uma separação interatômica de valor  $d_0$  (separação de equilíbrio), os elétrons deixam de pertencer aos átomos isolados e passam a pertencer ao cristal como um todo. Esta figura dá origem a uma importante estrutura representativa dos níveis energéticos eletrônicos de um cristal, chamada de “estrutura de bandas de energia” [10].

A figura 2.4 mostra uma estrutura de bandas de energia para um material semiconductor puro no zero absoluto [10], cuja peculiaridade é a banda de valência preenchida, logo acima uma banda proibida, cuja largura ( $E_g$ ) pode variar bastante de um material para outro, dependendo de sua constituição química, e finalmente a banda de condução vazia.

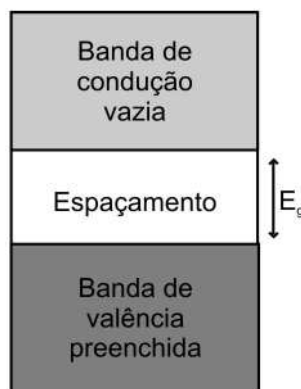


Figura 2.4 Bandas de energia típica de um semiconductor puro em 0K [10].

## 2.2 Condução elétrica nos semicondutores

A ocorrência do fenômeno da condução, através de um material semiconductor é condicionada a dois fatos: existência de um campo elétrico aplicado através do material, elétrons na banda de condução e elétrons na banda de valência. Acima do zero absoluto sempre existirá alguma probabilidade de que estados da banda de condução estejam ocupados, e os elétrons ao ocupar estes estados passam a dispor de uma enormidade de

estados acima (mais energéticos) permitidos e livres, podendo então serem acelerados pelo campo aplicado e se movimentar através do material.

Há elétrons que saltam da banda de condução para a banda de valência, e outros que fazem o contrário. Estes últimos, chamados de elétrons livres e que estabilizavam ligações interatômicas, devem absorver energia suficiente para realizar o salto da banda de valência, passando pela banda proibida até a banda de condução [10].

À medida que elétrons são promovidos para a banda de condução eles deixam na banda de valência lacunas, que podem ser entendidas como cargas positivas que também participam da condução. Nos materiais semicondutores são importantes ambas as correntes, a eletrônica e a de lacunas.

A função Fermi-Dirac especifica a probabilidade de ocupação de um estado de energia  $E$  (eV) em função da temperatura, representada na figura 2.5.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/(k \cdot T)}} \quad (2.1)$$

onde:  $k$  é a constante de Boltzmann (eV/K),  $T$  a temperatura (K), e  $E_f$  o nível de Fermi (eV).

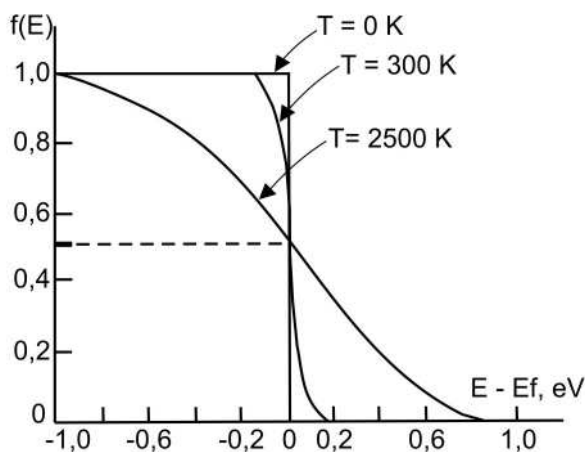


Figura 2.5 Diagrama da função Fermi-Dirac em zero, 300 e 2500K. [9]

Se o nível de Fermi é o nível energético abaixo do qual 100% dos estados estão ocupados no zero absoluto, então nos semicondutores próximos a zero kelvin ele se situa entre o topo da banda de valência e a base da banda

de condução. Assim, à medida que a temperatura sobe aumenta-se a probabilidade de que estados na banda de condução (com energia superior ao nível de Fermi) sejam ocupados por um elétron. Em outras palavras, o aumento de temperatura de um semicondutor possibilita o aumento da densidade de elétrons livres e lacunas.

## 2.3 Semicondutores

Os materiais semicondutores possuem uma energia de espaçamento entre as bandas de valência e condução, que se situa dentro de uma faixa de valores (da ordem de 3eV), que torna exequível a promoção, através de energia térmica, de quantidades significativas de elétrons para as bandas de condução. Assim, estes materiais podem disponibilizar números apreciáveis de elétrons livres capazes de constituir correntes elétricas controladas. Este fato contribui para que esta classe de material possua inúmeras aplicações tecnológicas.

No intuito de potencializar e controlar suas propriedades elétricas, aos materiais semicondutores são adicionados dopantes (átomos de valência diferente daqueles presentes na matriz semicondutora hospedeira), adequadamente em quantidades controladas [11].

A introdução de dopantes ao material semicondutor produz duas alterações de ordem fundamental na estrutura de bandas de energia dentro da banda proibida: a criação de estados eletrônicos permitidos para ocupação e o deslocamento do nível de Fermi para cima ou para baixo.

### 2.3.1 Semicondutores Intrínsecos

Um semicondutor é dito intrínseco quando a ele não foram adicionados dopantes e, portanto, em sua banda proibida não existem estados eletrônicos possíveis de ocupação. Assim, para que um elétron próximo do topo da banda



de valência atinja a banda de condução, ele deve absorver energia suficiente para saltar a banda proibida [12].

Num semiconductor intrínseco, para cada elétron livre corresponde um buraco na banda de valência, ou seja, a concentração de elétrons livres ( $n$ ) é igual à concentração de lacunas ( $p$ ). A figura 2.6 mostra a promoção de um elétron à banda de condução.

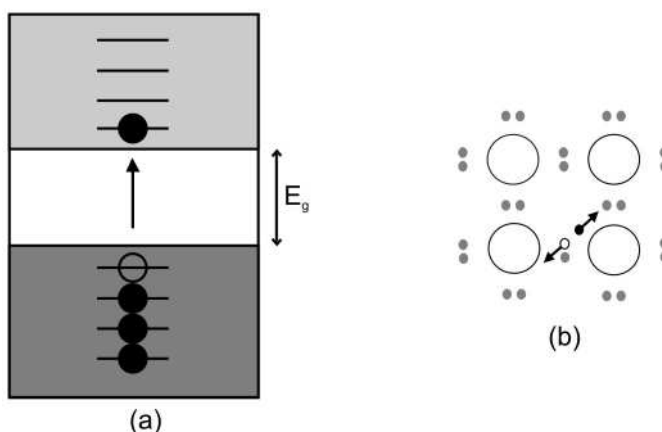


Figura 2.6 (a) Elétron sendo promovido à banda de condução; (b) Par elétron - lacuna em movimento pelo cristal [10]

Tanto os elétrons livres como as lacunas são portadores de carga que contribuem para a produção de corrente elétrica, cuja intensidade estará associada à condutividade elétrica ( $\sigma$ ) oferecida pelo material. Neste caso tem-se:

$$\sigma = n \cdot |e| \cdot \mu_n + p \cdot |e| \cdot \mu_p \quad (2.2)$$

onde:  $\mu$  representa a mobilidade,  $n$  a concentração de elétrons livres ( $m^{-3}$ ) e  $p$  a concentração de lacunas ( $m^{-3}$ ).

Mas como  $n = p$ , então a equação 2.3 indica que a condutividade dos semicondutores intrínsecos é dependente da concentração de elétrons livres  $n$ , que por sua vez é dependente da temperatura:

$$\sigma = n \cdot |e| \cdot (\mu_n + \mu_p) = p \cdot |e| \cdot (\mu_n + \mu_p) \quad (2.3)$$

Dado que a concentração de lacunas (**p**) e de elétrons livres (**n**) podem ser calculadas por [13]:

$$p = N_V \cdot e^{-(E_F - E_V)/k.T} \quad (2.4)$$

$$n = N_C \cdot e^{-(E_C - E_F)/k.T} \quad (2.5)$$

onde: **N<sub>C</sub>** e **N<sub>V</sub>** são proporcionais à raiz quadrada da temperatura absoluta **T**.

Obtém-se então da igualdade das equações 2.4 e 2.5, considerando **N<sub>C</sub>=N<sub>V</sub>**, que o nível de Fermi para um semiconductor intrínseco situa-se no centro da banda proibida:

$$E_f = \frac{E_C + E_V}{2} \quad (2.6)$$

onde **E<sub>C</sub>** é o estado menos energético na banda de condução, e **E<sub>V</sub>** o mais energético na de valência.

### 2.3.2 Semicondutores Extrínsecos Tipo n

Um semiconductor extrínseco tipo n é obtido quando a um semiconductor puro são adicionados átomos de valência superior ao cátion da rede hospedeira. Estes átomos dopantes, adicionados em quantidades pequenas, porém controladas, possuem um ou mais elétrons que não participam das ligações químicas, mas permanecem ligados à carga dopante extra. Estes átomos são chamados de doadores.

Contudo, a ligação entre estes “elétrons extras” e seu doador é fraca e, portanto suficientemente fácil de ser desfeita, para que na temperatura ambiente ele se torne um elétron livre.

Isto corresponde à introdução de um estado de energia (**E<sub>D</sub>**) na banda proibida muito próximo da banda de condução, como indica a figura 2.7. Estes níveis não sofrem subdivisões como aqueles oriundos de átomos hospedeiros, pois a quantidade de dopantes é muito pequena e conseqüentemente os doadores estão muito separados [13].

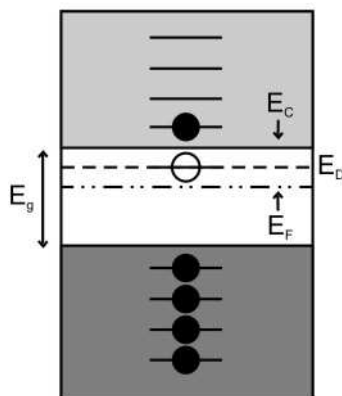


Figura 2.7 Estrutura de bandas de energia para um semicondutor extrínseco tipo n com elétron excitado [10].

A densidade de elétrons livres continua sendo dada pela equação 2.5,  $n = N_C \cdot e^{-(E_C - E_F) / k \cdot T}$ . Porém, com uma diferença, o nível de Fermi é afetado, sofrendo elevação dentro da banda proibida.

Para semicondutores intrínsecos ele se situa no meio da banda proibida, porém lembrando que  $n \approx N_D$  (concentração de doadores) e desenvolvendo a equação 2.5, obtém-se no caso de semicondutores extrínsecos tipo n que:

$$E_f = E_C - k \cdot T \cdot \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (2.7)$$

Este deslocamento no nível de Fermi em direção à banda de condução e a existência de estados permitidos na banda proibida próximos da base da banda de condução, aumentam a probabilidade de que estados nesta banda estejam preenchidos.

Portanto, este tipo de dopagem é capaz de promover um aumento na concentração de elétrons livres e diminuição na concentração de lacunas e, portanto, tornando os elétrons livres os portadores majoritários e reduzindo a equação 2.2 a:

$$\sigma = n \cdot |e| \cdot \mu_n \quad (2.8)$$

onde:  $n \approx N_D$  (concentração de doadores).

### 2.3.3 Semicondutores Extrínsecos Tipo p

Um semicondutor extrínseco tipo p é obtido quando a um semicondutor puro são adicionados átomos de valência inferior ao cátion da rede hospedeira. Estes átomos dopantes, adicionados em quantidades pequenas, porém controladas, devido às ligações químicas incompletas, criam uma ou mais lacunas que podem ser preenchidas por elétrons. Estes átomos são chamados de aceitadores.

Uma lacuna pode escapar facilmente do aceitador, se capturar um elétron de uma ligação vizinha na banda de valência. Este elétron ao abandonar sua ligação, gera uma nova lacuna que pode ser preenchida por outro elétron. Assim, o movimento das lacunas constitui uma corrente elétrica.

Esta dopagem corresponde à introdução de um estado na banda proibida muito próximo da banda de valência, como indica a figura 2.8 [13].

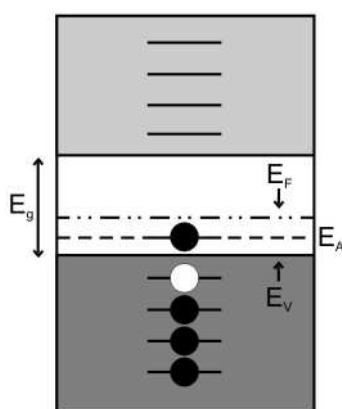


Figura 2.8 Estrutura de bandas de energia para um semicondutor extrínseco tipo p com elétron excitado [10].

A densidade de lacunas continua sendo dada pela equação 2.4,  $p = N_V \cdot e^{-(E_F - E_V) / k.T}$ . Porém, com uma diferença, o nível de Fermi é afetado sofrendo um rebaixamento dentro da banda proibida.

Para semicondutores intrínsecos ele se situa no meio da banda proibida, porém lembrando que  $p \approx N_A$  (concentração de aceitadores) e desenvolvendo a equação 2.4, obtém-se para os semicondutores extrínsecos tipo p que:

$$E_F = E_V + k \cdot T \cdot \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (2.09)$$

Este deslocamento no nível de Fermi em direção à banda de valência e a existência de estados permitidos na banda proibida próximos do topo da banda de valência, diminuem a probabilidade de que estados nesta banda estejam preenchidos. Portanto, este tipo de dopagem é capaz de provocar uma diminuição na concentração de elétrons livres, tornando as lacunas portadoras majoritárias de carga do material. Assim a equação 2.2 fica reduzida a:

$$\sigma = p \cdot |e| \cdot \mu_p \quad (2.10)$$

onde:  $p \approx N_A$  (concentração de aceitadores).

#### 2.3.4 Semicondutores e a Temperatura

De acordo com a função de Fermi-Dirac, à medida que a temperatura de um semicondutor extrínseco se eleva, a densidade de elétrons livres e lacunas são incrementadas. Isto explica sua melhora na condutividade com o aumento de temperatura.

No caso de um semicondutor extrínseco do tipo p, onde as lacunas são introduzidas no cristal pelos aceitadores sempre adicionados em pequeníssimas quantidades, o aumento da temperatura aumentará a densidade de lacunas. Porém, com o aumento contínuo da temperatura ocorrerá a exaustão deste processo e os acréscimos na condução passam a ser controlados pela geração de pares elétrons–lacunas intrínsecos do cristal.

Analogamente, a produção de elétrons livres num semicondutor extrínseco tipo n a partir dos doadores se exaurirá. A partir deste momento ele passará a exibir um comportamento intrínseco.

Para ambos os casos, o nível de Fermi irá sucessivamente se aproximando da região central da banda proibida, de tal maneira que, mais

próximo da região central, menos extrínseco o comportamento do semiconductor [13].

## 2.4 Comportamento Varistor

A proteção varistora é exercida por diversas barreiras e seu consumo de energia é bastante pequeno devido à sua elevada resistência elétrica abaixo da tensão de ruptura. Em relação às associações de resistores com capacitores, os varistores podem substituí-los reduzindo as dimensões do circuito, seus custos de produção, e produzindo uma proteção mais eficiente, figura 2.9.

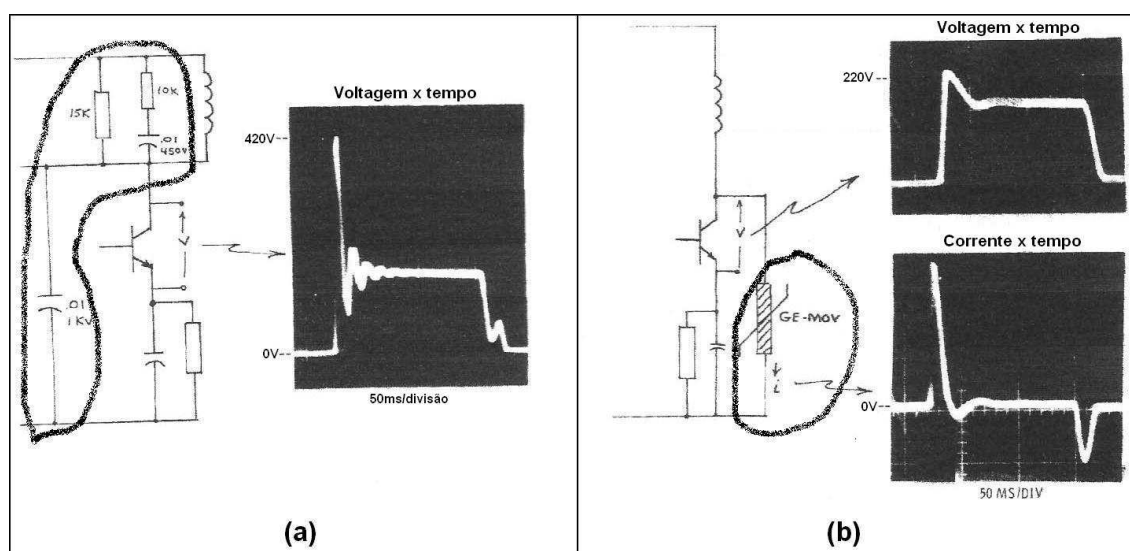


Figura 2.9 (a) Voltagem versus tempo filtrada por conjunto de componentes resistivos e capacitivos; (b) Voltagem e corrente versus tempo no mesmo circuito do item (a) filtrada por um varistor GE-MOV® (*metal oxide varistor* da General Electric) [14].

No caso ilustrado pela figura anterior, o pico de tensão de 420V foi reduzido para 220V devido a ação varistora, cuja condução é mostrada na parte (b) da figura 2.9.

Para capacitar determinado material policristalino a manifestar o comportamento varistor é necessário produzir diferentes condutividades entre o interior do grão (baixa) e o seu contorno (alta) [15], quanto maior esta diferença melhor será o varistor.

A ação varistora se dá pela queda abrupta da resistência elétrica resultante do material acima de certo valor de tensão aplicada. Considerando o interior do grão e o seu contorno associados em série, diversos autores têm especulado que esta queda de resistência se dá nos contornos de grão [16]. Neste sentido, tem-se proposto um modelo teórico de defeitos atômicos responsáveis pela criação destas distribuições espaciais de cargas (chamadas de camadas de depleção). Nestas regiões estas camadas criam barreiras de potencial que constituem importantíssimo fenômeno no estudo do comportamento varistor de materiais cerâmicos.

Estas barreiras de potencial constituem-se numa dupla camada de depleção em torno da região de contato de grãos, cuja distribuição espacial de cargas elétricas é fruto de diferentes átomos ali fixados durante a sinterização, figura 2.10.

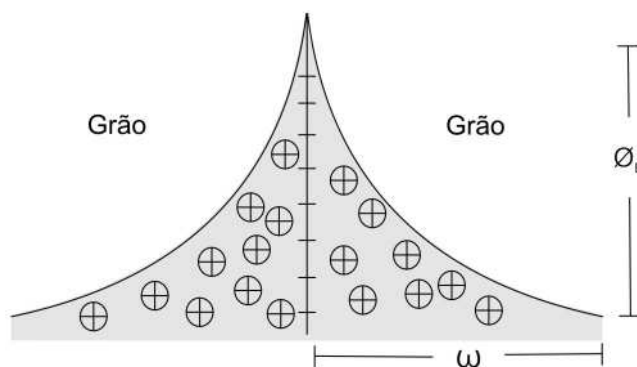


Figura 2.10 Exemplo de barreira de potencial intergranular não submetida a potencial elétrico externo. Largura  $\omega$ , e altura  $\phi_B$ . Os sinais “+” representam cargas positivas, e os sinais “-” cargas negativas [17].

Pelo modelo da mecânica clássica, elétrons em movimento de condução só conseguirão ultrapassar esta barreira se conseguirem vencer sua altura, que

naturalmente pode ser alterada pela existência de um potencial externo aplicado, que também distorce os níveis ( $E_V$ ,  $E_F$  e  $E_C$ ) de energia das bandas.

Porém, a mecânica quântica através da equação de Schrödinger, prevê que para barreiras muito finas existe grande probabilidade de que um elétron penetre pela barreira “atravessando-a internamente” sem encontrar resistência elétrica significativa. Este fenômeno é chamado de tunelamento e também é de sumo interesse para o estudo do comportamento varistor de materiais cerâmicos [18].

#### 2.4.1 Curva Característica do Varistor

A relação tensão – corrente é de fundamental importância para o estudo do comportamento varistor, sendo esta dependência dividida em quatro regiões como indica a figura 2.11, para um varistor de alta não linearidade.

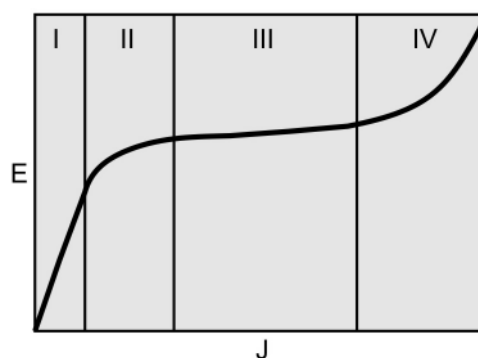


Figura 2.11 Ilustração do comportamento elétrico varistor através do gráfico campo elétrico externo aplicado ( $E$ ) versus densidade de corrente obtida ( $J$ ). Região: (I) Ôhmica; (II) de Pré-ruptura; (III) de Ruptura; (IV) Pós-ruptura [19].

Na região I, ou ôhmica [19], o campo aplicado é de baixa intensidade e as distorções das barreiras de potencial, ainda que pequenas, auxiliam na condução termiônica através do contorno. Devido à baixa condutividade baixas



densidades de corrente serão obtidas, porém sempre lineares em relação ao campo:

$$E = J \cdot \sigma^{-1} \quad (2.11)$$

Na região II, ou de pré-ruptura [19], a progressiva intensificação do campo elétrico deforma a barreira de potencial de maneira a favorecer a emissão termiônica e, ainda que provável e timidamente, o tunelamento. Portanto, inicia-se o aumento da não linearidade medida pelo coeficiente  $\alpha$  ( $\alpha=1$ , ôhmico), e o aumento da condutividade do varistor. Esta região marca a transição entre a região ôhmica e a de ruptura.

A região III, ou de ruptura [20], não sofre alteração devido à temperatura e provavelmente o campo atinge intensidade suficiente para que a condução pelos contornos de grão ocorra quase que exclusivamente por tunelamento, ocasionando um aumento drástico na condutividade. Graças a isto, pequenos acréscimos no campo produzem grandes acréscimos na densidade de corrente, trazendo então o comportamento elétrico não linear. A intensidade de campo a partir do qual é produzido tal comportamento, é definida como campo elétrico de ruptura,  $E_R$ , e é determinada em torno de  $J = 1 \text{ mA/cm}^2$ .

Este aumento na condutividade é reversível, ou em outras palavras, a diminuição da intensidade do campo aplicado produz redução na condutividade.

A não linearidade típica desta região é empiricamente dada por [21]:

$$J = C \cdot E^\alpha \quad (2.12)$$

onde: **C** é uma constante relacionada à microestrutura do varistor, e  $\alpha$  o coeficiente de não linearidade, indicativo da qualidade do varistor.

Este coeficiente é determinado por:

$$\alpha = \frac{\text{Ln}J_2 - \text{Ln}J_1}{\text{Ln}E_2 - \text{Ln}E_1} \quad (2.13)$$

Tipicamente os índices 1 e 2 indicam respectivamente valores tomados em torno de  $1 \text{ mA/cm}^2$  e  $10 \text{ mA/cm}^2$ , respectivamente.

Na região IV, ou de pós-ruptura, onde ocorrem elevadas densidades de corrente, a contínua intensificação do campo externo gradativamente leva à diminuição da não linearidade, atingindo por fim comportamento ôhmico.

Apesar de semelhante à região I, a resistividade é controlada pelo interior do grão, com resistividade milhares de vezes menor que a do contorno.

Além do coeficiente de não linearidade, outro parâmetro importante do varistor é a tensão de ruptura. Esta tensão irá fornecer a faixa de aplicação do varistor que pode ser de baixa, média ou alta tensão [22].

Apesar de complexa, a microestrutura de um varistor pode ser representada por um conjunto de monocristais condutores em contato [23], como indica a figura 2.12.

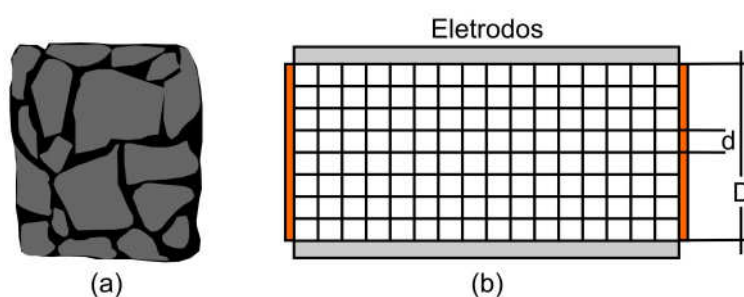


Figura 2.12 Ilustração da microestrutura do varistor: (a) real; (b) ideal [23].

Se cada contorno de grão (barreira) possui uma tensão de ruptura  $v_b$ , volts, a tensão de ruptura do varistor é igual a [24]:

$$V_r = E_R \cdot D = \frac{v_b}{\bar{d}} \cdot D \quad (2.14)$$

onde:  $V_r$  é a tensão de ruptura,  $E_R$  o campo de ruptura,  $D$  a distância entre os eletrodos ou espessura do varistor,  $v_b$  é a tensão de ruptura por barreira de potencial, e  $\bar{d}$  o tamanho médio de grão.

A obtenção de diferentes tensões de ruptura para uma mesma composição química varistora pode ser realizada pela escolha dos dopantes, controle da reologia inicial do pó, prensagem, tempo e temperatura de sinterização [25], pois este controle do processamento possibilita o controle do tamanho grão médio final e da tensão  $v_b$ . Outra maneira de obter efeito semelhante é o ajuste adequado da espessura  $D$  da pastilha varistora.

No que se refere à composição química de varistores de baixa tensão, eles contêm aditivos que visam auxiliar no crescimento dos grãos, para que se obtenha um menor número de grãos por unidade de comprimento, e barreiras de potencial individuais com baixa tensão de ruptura. Por exemplo, são comuns os estudos sobre varistores de baixa tensão, que indicam tensões de rupturas por barreira muito mais baixas que os 3V de muitos varistores de zinco comerciais destinados para proteção em alta tensão.

#### 2.4.2 Mecanismo de Condução

A ação varistora é fundamentalmente realizada pelas barreiras de potencial criadas nas regiões intergranulares. A passagem de elétrons através destas regiões pode ser facilitada pela ação da temperatura e do campo elétrico externo.

Para baixos valores do campo elétrico externo aplicado, a condução eletrônica é do tipo termiônica, onde a densidade de corrente depende exponencialmente da temperatura pela equação:

$$J = J_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k \cdot T}} \quad (2.15)$$

onde:  $J_0$  é uma constante,  $E_a$  é a energia de ativação para o salto eletrônico pela barreira,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

A influência do campo externo nos contornos de grão pode ser considerada por intermédio de dois modelos teóricos, quais sejam: barreiras tipo Schottky e tipo Pole–Frenkel. Para ambos os modelos se consideram a existência de uma dupla camada de depleção nas regiões intergranulares próximo ao contorno. A intensificação do campo aplicado diminui a altura da barreira, favorecendo a condução pela diminuição da energia de ativação eletrônica ( $E_a$ ). A principal diferença está na consideração da espessura da região intergranular [23].

No modelo Schottky esta espessura é desconsiderada e os elétrons são ativados e passam num único movimento sobre a barreira de potencial. Contudo, a influência da temperatura é mais significativa que o campo, como mostra a equação 2.16 que modela este tipo de emissão [26].

$$J_s = A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-(\phi - \beta \cdot \sqrt{E})}{k \cdot T}} \quad (2.16)$$

onde:  $A^*$  é a constante de Richardson,  $\phi$  a altura da barreira de potencial,  $E$  o campo externo aplicado.

O parâmetro  $\beta$  é inversamente proporcional à raiz quadrada da largura da barreira de potencial  $\omega$ :

$$\beta = \left[ \left( \frac{1}{n \cdot \omega} \right) \cdot \left( \frac{K \cdot 2 \cdot e^3}{\epsilon} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

onde:  $n$  é a densidade linear de grãos (razão entre a espessura da pastilha varistora e o tamanho médio de grão),  $e$  é a carga elementar,  $K$  a constante eletrostática do vácuo e  $\epsilon$  a permissividade relativa do material.

No modelo Pole–Frenkel, a espessura dos contornos apesar de bastante fina, não é desconsiderada e os elétrons participantes da condução são primeiramente transferidos para o contorno. Neste, a existência de defeitos interfaciais e átomos que atuam como aceitadores provêm estados eletrônicos chamados de armadilhas. Estas armadilhas recebem estes elétrons que ali permanecem alguns instantes e então são ativados através da barreira, sendo transferidos para o grão vizinho. Analogamente ao modelo Schottky o campo externo pode favorecer a condução termiônica, pois ao distorcer a barreira de potencial situada no grão receptor dos elétrons armadilhados, a energia de ativação deste salto é diminuída.

Neste modelo, apesar da influência térmica, a densidade de corrente é mais dependente da ação do campo aplicado, o que é indicado pela equação 2.18.

$$J = c \cdot E \cdot e^{\frac{-(\phi - 2\beta \cdot \sqrt{E})}{k \cdot T}} \quad (2.18)$$

onde:  $c$  é uma constante do material, e os demais são os mesmos descritos na equação 2.16.

Porém, a partir de certo valor do campo externo, acima da tensão de ruptura, a emissão termiônica não explica os resultados obtidos. Para explicar este comportamento e a alta não linearidade encontrada na região de ruptura da curva varistora, considera-se a ocorrência do efeito de tunelamento.

Considerando que o campo externo seja suficientemente intenso para tornar a região intergranular fortemente dopada do tipo p [27],  $N_A > N_V$ , pela equação 2.09, conclui-se que  $E_F < E_V$ , ou seja, o nível de Fermi se encontra dentro da banda de valência. Raciocínio análogo conduz à conclusão de que na região de depleção intragranular o nível de Fermi se encontra na banda de condução.

Esta deformação da barreira de potencial alinha energeticamente estados da banda de valência, preenchidos da região do contorno de grão (armadilhas), com estados aceitadores vazios na banda de condução do grão à frente. Os elétrons armadilhados têm agora grande probabilidade de passar para estes estados vazios e, portanto tunelam entre estes estados de mesma energia passando adiante para o interior do grão vizinho.

A condução por tunelamento pode ser expressa por:

$$I = K \cdot e^{-\frac{\delta}{E}} \quad (2.19)$$

onde:  $K$  é uma constante,  $E$  o campo aplicado e  $\delta$  dado por:

$$\delta = \frac{4\sqrt{2}}{3} \cdot \sqrt{\frac{m \cdot e \cdot \phi^3}{h}} \quad (2.20)$$

onde:  $m$  é a massa do elétron,  $h$  a constante de Planck,  $e$  a carga elementar e  $\phi$  a altura da barreira de potencial.

O modelo de barreira tipo Pole–Frenkel e o tunelamento não desconsideram a espessura da região de contorno de grão, a despeito de sua pequena dimensão. A existência de estados eletrônicos nestas regiões [28] gera o intercâmbio eletrônico entre os grãos adjacentes que se traduz em condução.

Em ambos os casos, a intensidade do campo elétrico externo aplicado desencadeia o fenômeno da condução pela deformação da barreira de potencial, figuras 2.13 e 2.14.

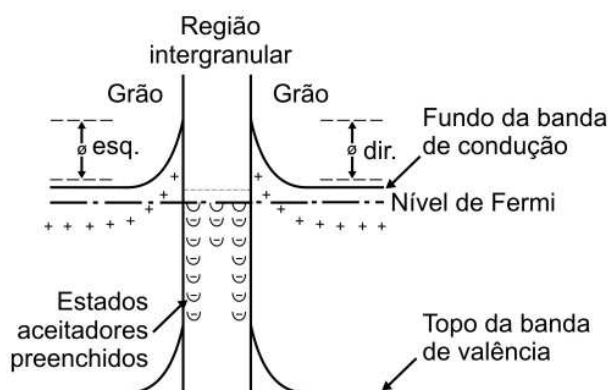


Figura 2.13 Modelo de barreira de potencial Pole–Frenkel com campo aplicado inferior ao de ruptura. Physical Ceramics, Kinger, 1997.

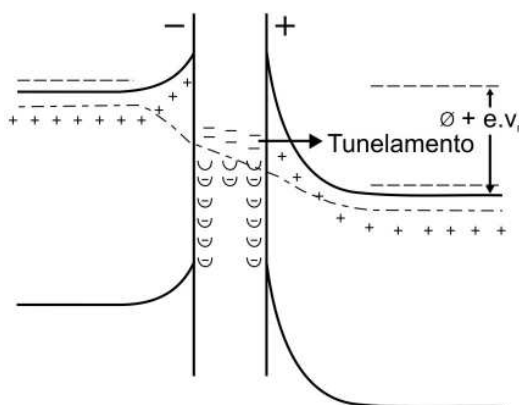


Figura 2.14 Condução pela barreira de potencial Pole–Frenkel com campo superior ao de ruptura. Mesmo modelo para o tunelamento. Physical Ceramics, Kinger, 1997.

## 2.5 Varistores de $\text{TiO}_2$

Um dos materiais cerâmicos que apresenta potencial de aplicabilidade tecnológica como varistor de baixa tensão é o  $\text{TiO}_2$ . Ele é um semiconductor de banda larga (aproximadamente  $E_g = 3\text{eV}$ ) [29] e quando processado afim de obtenção de comportamento varistor, torna-se extrínseco tipo n.

O primeiro estudo sobre varistores de  $TiO_2$  foi publicado em 1981 por Yan e Rhodes [30]. Utilizando como dopantes  $Nb_2O_5$  e  $BaO$  e atmosfera oxidante no resfriamento, obtiveram coeficiente de não linearidade  $\alpha$  entre 3 e 7. Desde então se tem estudado sistemas varistores a base de  $TiO_2$ .

Sobre estes sistemas, foram encontrados na literatura [4,15,30,31,34-50] estudos sobre o efeito de dopagem realizada com óxidos de alumínio, antimônio, bário, bismuto, cálcio, cério, chumbo, cromo, escândio, estrôncio, európio, gadolínio, ítrio, manganês, nióbio, samário, selênio, silício e tântalo, figura 2.15.

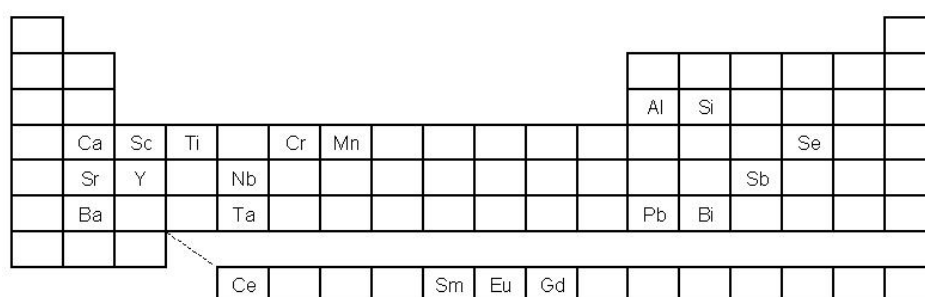


Figura 2.15 Destaque dos elementos químicos já utilizados como dopantes, na forma de óxidos, em sistemas varistores à base de  $TiO_2$ .

A tabela 2.1 mostra os valores de  $\alpha$  e de tensão de ruptura para algumas composições varistoras a base de  $TiO_2$ .

Tabela 2.1 Coeficiente não linear e tensão de ruptura de alguns sistemas varistores a base de dióxido de titânio.

Sistema	$\alpha$	$E_r$ (V/cm)
$TiO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 - BaO$	9	800
$TiO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 - Mn_2O_3 - BaO$	13	730
$TiO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 - SrCO_3$	5,5	700
$TiO_2 - Nb_2O_5 - BaO$	3	184
$TiO_2 - Nb_2O_5 - CeO_2 - SiO_2 - CaO$	3,8	13
$TiO_2 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$	12	10

Pianaro et al. [31] empregando o processamento cerâmico convencional, produziram uma cerâmica varistora de baixa tensão à base de  $\text{TiO}_2$  dopada com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Para uma concentração de 0,05% em mol de cada dopante, conseguiram um coeficiente de não linearidade igual a 12 e campo de ruptura 10V/cm. Os pós foram misturados em moinho de bola em meio alcoólico, a prensagem foi isostática a 210Mpa, a sinterização foi realizada a 1400°C durante duas horas e resfriada a 10°C/min sem atmosfera oxidante.

### 2.5.1 Aspectos estruturais

O  $\text{TiO}_2$  ocorre em três formas cristalinas: rutilo, anatásio e brookita. Sendo a razão entre os raios iônicos ( $r_{\text{Ti}^{4+}}=0,068\text{nm}$ ) / ( $r_{\text{O}^{2-}}=0,140\text{nm}$ ) igual a 0,486 e tendo números de coordenação 6:3 (Ti:O), a disposição atômica de compostos  $\text{MO}_2$  (M = metal) deve ser octaédrica em cela do tipo tetragonal.

A cela unitária do rutilo está representada na figura 2.16.

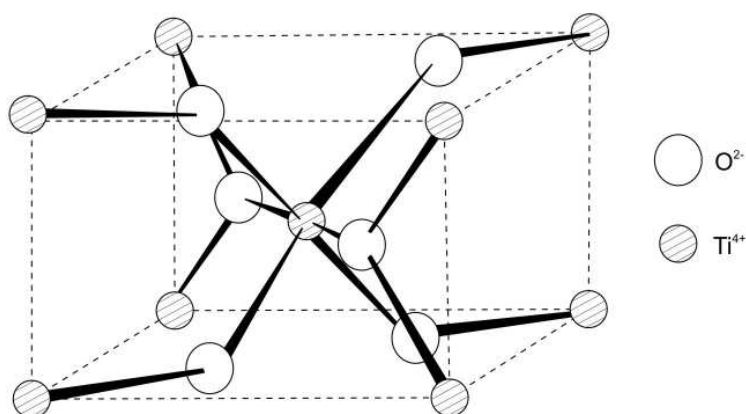


Figura 2.16 Cella unitária do dióxido de titânio de estrutura tipo rutilo. Fundamentos da Química Inorgânica, Lee, 1974.



O número de átomos por cela é calculado pela equação 2.21.

$$1.\text{Ti} + 2.\text{O} + 8.\frac{1}{8}\text{Ti} + 4.\frac{1}{2}\text{O} = 6\text{at./cel.} \quad (2.21)$$

Na figura 2.16 considerando o titânio do canto inferior esquerdo do fundo como origem dos eixos cartesianos, a aresta do fundo, a direção do eixo y e a lateral do eixo x, as posições dos íons de oxigênio da face inferior são: (0,667 0,333 0,000) e (0,333 0,667 0,000); oxigênios interiores: (0,204 0,204 0,500) e (0,796 0,796 0,500); e oxigênios da face superior: (0,667 0,333 1,000) e (0,333 0,667 1,000). Onde as coordenadas seguem o padrão (x y z) em frações dos parâmetros de rede (a b c).

A repetição deste arranjo no cristal se faz por intermédio do compartilhamento de arestas (duas por octaedro) e de oxigênios dos cumes (dois por octaedro) com outros octaedros de celas adjacentes, figura 2.17.

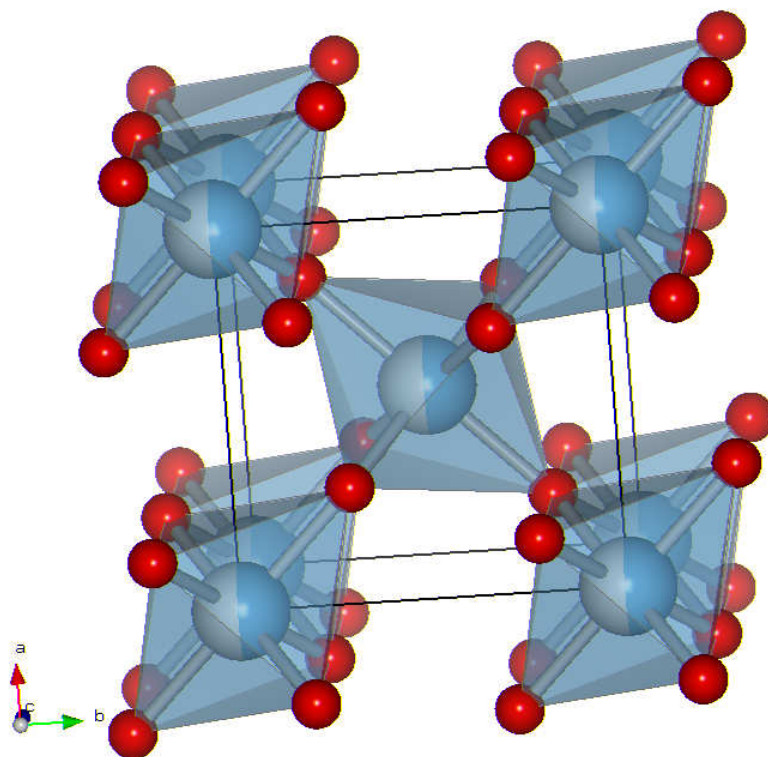
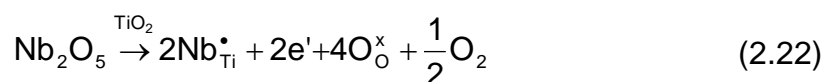


Figura 2.17 Arranjo espacial dos octaedros  $(\text{TiO}_6)^{8-}$  na estrutura tipo rutílio.

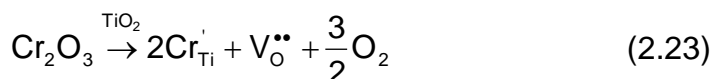
### 2.5.2 Defeitos Estruturais no Sistema $\text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

O comportamento varistor do  $\text{TiO}_2$  pode ser explicado pela introdução de defeitos na rede cristalina, responsáveis pela formação de uma barreira de potencial tipo Schottky nos contornos de grão.

A adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em pequenas quantidades gera um aumento da condutividade do interior de grão, devido ao desenvolvimento de concentrações de elétrons livres iguais às de nióbio na rede. Esta reação está representada pela equação 2.22 onde é usada a notação de Kröger e Vink [32].

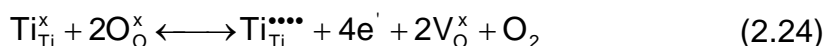


A adição de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mostra-se importante na formação da barreira de potencial desenvolvendo fundamental influência na não linearidade do varistor de  $\text{TiO}_2$ . A introdução dos íons  $\text{Cr}^{+3}$  ocorre de acordo com a reação:



Em analogia ao modelo proposto por Gupta de defeitos atômicos para o varistor de  $\text{ZnO}$ , a formação da barreira de potencial no varistor de  $\text{TiO}_2$  dopado com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é influenciada por defeitos extrínsecos, equações 2.22 e 2.23, e também por defeitos intrínsecos.

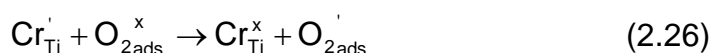
Estes defeitos intrínsecos ocorrem de acordo com a reação:



O aumento da pressão parcial de oxigênio fruto da produção destes defeitos, pode favorecer adsorção de oxigênio nos contornos.

Ainda que, mesmo sem aditivos, o  $\text{TiO}_2$  apresente altos níveis de densificação, a dopagem com  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  além de favorecer este processo,

leva aos grãos do  $\text{TiO}_2$  um contraste fundamental para o seu comportamento varistor através da produção de alta condutividade no interior (equação 2.22) e baixa no contorno (equações 2.25 e 2.26).



A presença do íon  $\text{Cr}^{3+}$  no contorno baixa a condutividade do sistema. Além disto, a presença adequada de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  diminui a altura da barreira de potencial e aumenta a não linearidade.

Através destas considerações, propôs-se um modelo de defeitos atômicos para a formação de barreira de potencial nos contornos de grão da cerâmica varistora  $\text{TiO}_2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  de acordo com a figura 2.18 [26, 35, 38].

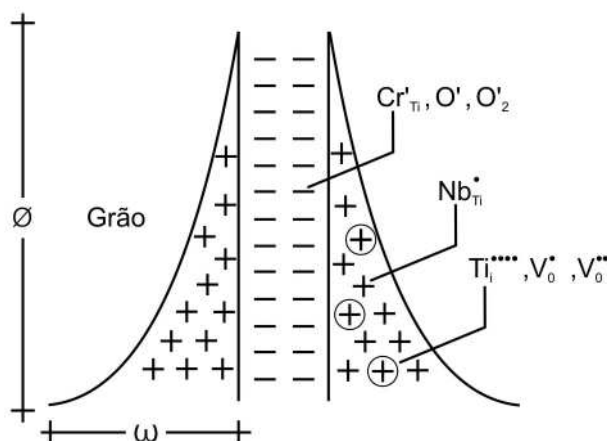


Figura 2.18 Modelo de defeitos atômicos proposto para explicar a formação de barreira de potencial no contorno de grão do  $\text{TiO}_2$  dopado [26, 35, 38].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para conseguir que um determinado material apresente uma determinada propriedade, é necessário que ele possua uma estrutura adequada, criada através de um correto processamento. É este, portanto o responsável pela(s) propriedade(s) adquirida(s) pelo material processado, como está ilustrado na figura 3.1.

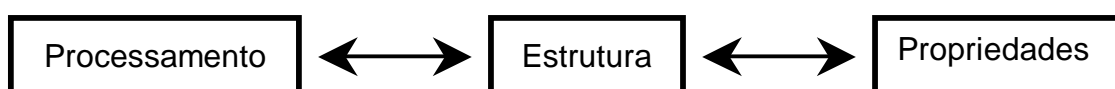


Figura 3.1 Relação entre os três componentes fundamentais da Ciência e Engenharia de Materiais.

Um exemplo de como diferentes microestruturas, obtidas por diferentes processamentos, implicam em propriedades diferentes é citado a seguir. Uma amostra de óxido de alumínio monocristalino (safira) é transparente, se a amostra for policristalina não porosa será translúcido, e se possuir 5% de porosidade será opaca [10].

### 3.1 Processamento

Empregou-se o processamento cerâmico convencional, conhecido como Mistura de Óxidos cujas etapas estão ilustradas na figura 3.2.

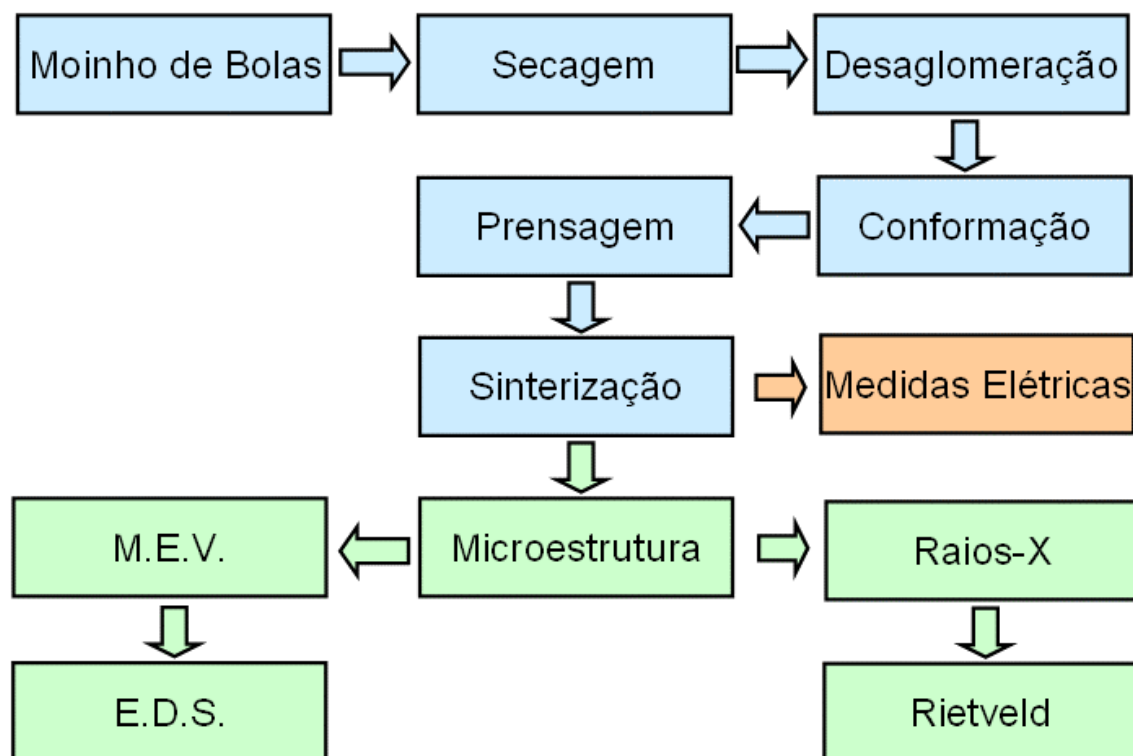


Figura 3.2 Diagrama para o processamento empregado.

### 3.1.1 Composição Química

Os óxidos utilizados estão indicados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Matérias-primas, seus graus de pureza e fornecedores.

Óxido	Fornecedor	Grau de Pureza
TiO <sub>2</sub>	Cromoline	99,5%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CBMM	99,9%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Vetec	99,8%

Os nomes de cada composição e suas constituições percentuais em mol estão listados a seguir:

- a) **Nb10**: TiO<sub>2</sub> 99,85% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,05% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,10%
- b) **Nb15**: TiO<sub>2</sub> 99,80% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,05% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,15%
- c) **Nb20**: TiO<sub>2</sub> 99,75% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,05% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,20%
- d) **Nb25**: TiO<sub>2</sub> 99,70% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,05% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,25%

A tabela 3.2 indica as quantidades em massa dos óxidos em cada composição, calculadas para que se obtenham 15g de pó por composição aproximadamente.

Tabela 3.2 Quantidade em massa de cada óxido nas composições.

Composto	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
g / mol	79,87	152,00	265,82	Denominações
Massa (g)	14,9133	0,0142	0,0497	Nb10
	14,8932	0,0142	0,0745	Nb15
	14,8984	0,0142	0,0993	Nb20
	14,8750	0,0142	0,1242	Nb25

### 3.1.2 Mistura e Moagem

As misturas foram colocadas em potes de polietileno de alta densidade (NALGENE) de capacidade 250 mL cada. Bolas de zircônia ( $ZrO_2$ ) de elevada dureza foram colocadas nos potes até que se preenchesse 1/3 do volume, e acrescentado álcool isopropílico P.A. (SYNTH) em quantidade suficiente para cobrir estas bolas.

Estes potes foram deixados na máquina gira-moinho com velocidade controlável por um tempo de 3 horas. Para evitar que a carga dos potes adquira movimento centrifugante, o moinho deve girar com frequência entre 50 e 90% da crítica. Este valor pode ser obtido pela equação 3.1, onde D é o diâmetro do moinho, d o diâmetro da bola, ambos em metros, e  $N_c$  a frequência crítica em r.p.m.:

$$N_c = 42,3 / ( D - d )^{1/2} = \quad (3.1)$$

### 3.1.3 Secagem

A secagem foi iniciada despejando-se o conteúdo do jarro através de uma peneira de náilon comum num pirex aquecido pouco acima de 100°C. A seguir o pirex foi deixado em estufa a 60°C por 24 horas.

### 3.1.4 Desaglomeração

A desaglomeração, sempre efetuada antes da conformação, foi efetuada com peneira malha 200 mesh (GRANUTESTE) equivalente à abertura nominal de malha de 150 $\mu$ m. A peneira era colocada sobre prato aquecido um pouco acima de 100°C, para que logo em seguida quantidades adequadas do pó fossem separadas para a conformação.

### 3.1.5 Conformação

As pastilhas foram conformadas de maneira uniaxial em discos cilíndricos de 13mm de diâmetro de massa em torno de 0,6g através da utilização de um molde de aço de base móvel em uma prensa eletrônica (Schimadzu AG1-10kN).

A fim de se elevar a densidade e evitar a laminação das pastilhas, todas as misturas foram submetidas a uma pressão de conformação adequada. Após esta etapa, as pastilhas foram submetidas a uma prensagem isostática de 210MPa. Este processo aumentou em média a densidade das pastilhas de 45% para 50%. Estas densidades foram calculadas tomando-se a altura, diâmetro e massa de cada pastilha, e finalmente comparando a densidade obtida com a densidade teórica ( $4,25\text{g/cm}^3$ ).

### 3.1.6 Sinterização

O patamar e tempo de sinterização utilizados foram os mesmos do trabalho desenvolvido por Pianaro et al [31],  $1400^\circ\text{C}$  por duas horas, realizada em barquinhas de alumina por intermédio de um forno tubular com atmosfera ambiente. A fim de evitar contaminações, tomou-se o cuidado de depositar no fundo de cada barquinha, uma camada de pó de mesma composição.

A despeito do procedimento comumente adotado de se cobrir as pastilhas com um pouco do pó de mesma composição, optou-se por não fazê-lo.

Em todas as sinterizações a corrente elétrica do forno foi controlada para que se conseguisse uma rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto. Após o patamar, o resfriamento era efetuado a uma taxa média de aproximadamente  $5^\circ\text{C}$  por minuto até  $700^\circ\text{C}$ , temperatura na qual o forno era desligado.



## 3.2 Análise e Caracterização

### 3.2.1 Medidas Elétricas de Tensão e Corrente Contínuas

Para obtenção da espessura desejada (um milímetro) e paralelismo das faces das pastilhas, foram utilizadas lixas d'água de granulometria 150. No processo de lixamento de cada pastilha, elas eram movimentadas contra a lixa sempre molhada, fazendo uma trajetória em forma de oito. Para eliminação de qualquer resíduo de partículas, as pastilhas foram limpas com acetona em ultra-som. Em seguida, postas a secar em estufa a aproximadamente 100°C por uma hora.

A fixação dos eletrodos foi realizada por bombardeamento iônico durante cinco minutos com ouro, durante cujo processo as pastilhas permaneceram mascaradas com reforço de fichário de material plástico. Os eletrodos ficaram com área de aproximadamente 36mm<sup>2</sup>.

O estabelecimento de tensão foi efetuado de forma pulsada por fonte de tensão regulável (Minipa 303) e as leituras de tensão e corrente em multímetros digitais (HP 34401A). As medidas foram realizadas nas temperaturas: ambiente, 50°C, 75°C, 100°C e 125°C. A leitura da corrente foi efetuada utilizando-se o método do segundo ponto e os acréscimos de tensão eram iniciados em 50mV até a intensidade de corrente de 0,360mA, a seguir 25mV até 3,6mA, e então 15mV até 12mA.

Dos gráficos, campo elétrico aplicado (Ln E em V/cm) versus densidade de corrente (Ln J em mA/cm<sup>2</sup>), obteve-se o campo elétrico de ruptura (E<sub>r</sub>) diretamente para J=1mA/cm<sup>2</sup>. De maneira análoga obteve-se o coeficiente de não linearidade (α) entre J=1mA/cm<sup>2</sup> e J=10mA/cm<sup>2</sup>.

Admitindo-se que a condução de corrente segue o modelo de emissões tipo Schottky, foi determinada a altura de barreira (φ<sub>b</sub>) e parâmetro β por intermédio da equação que rege este modelo:

$$J_s = A^* \cdot T^2 \cdot e^{\frac{-(\phi_b - \beta \cdot \sqrt{E})}{k \cdot T}} \quad (3.2)$$

onde:  $A^*$  é a constante de Richardson,  $T$  a temperatura absoluta,  $\phi$  a altura da barreira de potencial,  $E$  o campo externo aplicado,  $k$  a constante de Boltzmann, e  $\beta$  um parâmetro que é inversamente proporcional à raiz quadrada da largura da barreira de potencial  $\omega$ , dado por:

$$\beta = \left[ \left( \frac{1}{n \cdot \omega} \right) \cdot \left( \frac{K \cdot 2 \cdot e^3}{\epsilon} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

onde:  $n$  é a densidade linear de grãos (razão entre a espessura da pastilha varistora e o tamanho médio de grão),  $e$  é a carga elementar,  $K$  a constante eletrostática, e  $\epsilon$  a constante dielétrica do material.

Aplicando o logaritmo natural em ambos os membros da equação 3.2, tem-se:

$$\ln J = \ln A + 2 \cdot \ln T - \frac{\phi}{k \cdot T} + \frac{\beta \cdot \sqrt{E}}{k \cdot T} \quad (3.4)$$

A partir da equação 3.4 e plotando  $\ln J$  em função de  $\sqrt{E}$  determinou-se o  $\beta$  pelo coeficiente angular  $\beta/(k \cdot T)$ . Plotaram-se então os coeficientes lineares, que são os valores de  $\ln J$  para  $\sqrt{E}=0$ , para cada temperatura em função de  $1000/T$ , gerando-se um gráfico para cada amostra. Estes novos coeficientes angulares são iguais a 1000 vezes a altura da barreira de potencial ( $\phi$ ) pela constante de Boltzmann ( $k$ ).

Assim, para a determinação de tais parâmetros ( $\beta, \phi$ ) geraram-se em seqüência os seguintes gráficos:

- $\ln J$  por  $\sqrt{E}$ ;
- somente a parte linear de  $\ln J$  por  $\sqrt{E}$ ;
- curvas lineares para obtenção dos coeficientes lineares e angulares;
- e a partir destes coeficientes lineares foram gerados os gráficos  $\ln J$  por  $1000/T$ .

### 3.2.2 Caracterização Microestrutural

#### 3.2.2.1 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.)

O equipamento utilizado foi o microscópico eletrônico de varredura SSX-550 SHIMADZU, que analisou a superfície de amostras fraturadas possibilitando caracterização do tamanho de grão e porosidade.

Para tal, estas amostras foram embutidas em resina acrílica (AROTEC) e endurecidas com catalisador (AROTEC – líquido autopolimerizante A2). Após 24 horas de endurecimento as superfícies foram polidas com lixas de granulometrias 320, 400, 600 e 1200. Esta etapa foi desenvolvida de maneira que sempre entre uma lixa e outra, o sentido de lixamento era girado de 90°. As ranhuras deixadas pela lixa de granulometria 1200 foram eliminadas através de sucessivas utilizações de uma polidora automática (AROTEC – AROPOLIS) com pano de polimento e com suspensão de alumina de granulometria de 1 $\mu$ m e em seguida 0,3 $\mu$ m. Para eliminação de qualquer resíduo de partículas, as pastilhas foram limpas com acetona em ultra-som. Em seguida, postas a secar em estufa a aproximadamente 100°C por uma hora.

A seguir, realizou-se o tratamento térmico para a revelação do contorno, que consistiu em aquecer o forno até 1350°C, e introduzir as amostras polidas deixando-as permanecer na região central de queima do forno por 30 minutos. Por último, o depósito de uma fina camada de ouro por bombardeamento iônico durante dois minutos.

#### 3.2.2.2 Determinação do Tamanho Médio de Grão

Para determinação do tamanho médio de grão de materiais cerâmicos policristalinos é amplamente utilizada a equação sugerida no trabalho de Mendelson [33]:

$$D = \frac{1,558 \cdot L}{N} \quad (3.5)$$

onde: **D** é o tamanho médio de grão, **L** é o comprimento ( $\mu\text{m}$ ) da linha teste e **N** é o número de grãos interceptados pela linha teste.

### 3.2.2.3 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (E.D.S.)

Esta técnica se baseia na medida de raios-X característicos emitido de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X características são específicas do número atômico da amostra e os seus comprimentos de onda (ou sua energia), que podem identificar o elemento que está emitindo a radiação. A energia de uma linha particular aumenta lentamente com o número atômico do átomo emissor devido ao aumento de energia de ligação das camadas mais internas. O equipamento utilizado foi um SHIMADZU – modelo SSX 550.

### 3.2.2.4 Análise por Difractometria de Raios-X

As pastilhas sinterizadas foram moídas numa pedra côncava de ágata. O pó resultante foi peneirado em malha 325mesh (GRANUTESTE) e a seguir analisado pelo difratômetro de raios-X, SHIMADZU XRD 6000, com tubo de cobre com comprimento de onda  $1,5406\text{\AA}$ , com coleta de dados em modo *step scan* de passo  $0,2^\circ$ , tempo de 4s e intervalo de  $20^\circ$  a  $120^\circ$ . Depois os resultados da análise tratados pelo Método de Rietveld.

### 3.2.2.5 Refinamentos pelo Método de Rietveld

Este método utiliza um algoritmo computacional para analisar e refinar os dados obtidos na difração de raios-X. Estes dados possibilitam um grande número de análises, tais como: identificação de fases, análise quantitativa de fases, análise microestrutural, análise de ocupação de sítios por dopantes, análise de posições atômicas e distâncias interatômicas.

Este algoritmo recalcula um novo difratograma a partir daquele obtido na difração de raios-X, tentando torná-lo mais fiel à estrutura cristalina real observada.

Para cada um dos  $n$  pontos do difratograma, é calculada uma intensidade  $Y_i$  que é comparada com a observada. Este cálculo é refinado pelo método dos mínimos quadrados e pela variação de diversos parâmetros.

Além destes cálculos, o refinamento se desenvolve ajustando a forma do pico de difração por intermédio de uma equação chamada Função de Perfil. Não existindo larga distribuição de tamanho de cristalitos ou microdeformação, ela é capaz de servir de ajuste para um pico de Bragg. Contudo é comum ocorrerem assimetrias nos picos calculados, provavelmente devido a rugosidades superficiais, problemas de estrutura e orientações preferenciais.

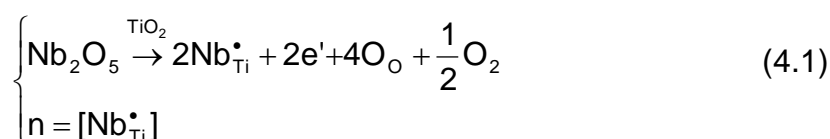
O processo de refinamento é efetuado por intermédio de ciclos que são interrompidos quando os parâmetros não variam mais. Porém sua convergência deve ser acompanhada por intermédio de alguns índices, calculados ao final de cada ciclo de refinamento.

O índice que avalia o quanto o refinamento se aproximou do difratograma observado é chamado de  $R$  ponderado ou  $R_{wp}$ , tanto menor seu valor melhor foi o refinamento. Há ainda um índice chamado de valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$  chamado de  $R_e$ , e cuja relação é chamada de *goodness of fit* ou simplesmente  $S = R_{wp} / R_e$ .

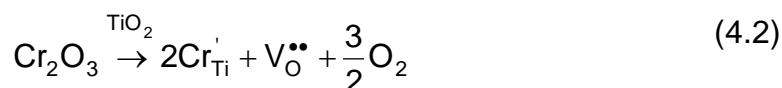
O refinamento foi executado considerando-se única fase (rutilo) com grupo espacial  $P4_2/mnm$ . Foram utilizados os programas RIETAN-2000 para os cálculos de refinamento e DIAMOND para geração de imagens.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em 1981 [30], foi descoberto que o dióxido de titânio podia ser utilizado para produção de varistores com voltagem de operação na faixa de um a 20V, a mesma faixa dos varistores de carbeto de silício, porém com maiores constantes de não linearidade, menores dimensões e resistividade. Nessa descoberta se relata que o  $\text{TiO}_2$  foi dopado com BaO, que durante o resfriamento após a sinterização segregou para a região intergranular, aumentando sua resistividade, e com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , cujo metal pentavalente com raio similar ao  $\text{Ti}^{4+}$  promoveu diminuição da resistividade, do interior de grão, que pode ser representada pela equação:



Em 1996 é publicado um estudo da influência do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no binário  $\text{TiO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [31] onde foi obtido um melhor coeficiente de não linearidade. Este resultado,  $\alpha = 12$ , com tensão de ruptura de 10V/cm foi obtido com 99,90% (em mol) de  $\text{TiO}_2$ , 0,05% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e 0,05% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A ação do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no contorno de grão foi então formulada pela seguinte equação:



Maiores concentrações de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (acima de 0,05% em mol) não levaram a comportamento varistor. A influência do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em sistemas varistores já havia sido estudada em dois outros sistemas, um a base de ZnO e outro de  $\text{SnO}_2$ . Em ambos os casos observou-se que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  atua no contorno de grão, e que em sistemas varistores de  $\text{SnO}_2$  quantidades acima de 0,05% em mol provocaram efeito deletério nas propriedades elétricas.

## 4.1 Sinterização

As densidades obtidas após a prensagem isostática foram de aproximadamente 50% para todas as pastilhas. Após a sinterização foi alcançada densificação média em torno de 99% em relação à teórica ( $4,25\text{g/cm}^3$ ), valores que estão resumidos na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Densidades após a sinterização.

	Nb10	Nb15	Nb20	Nb25
densidades	98,7%	98,7%	98,4%	99,5%

A figura 4.1 mostra uma fotografia de duas pastilhas de mesma composição, sendo a da direita já sinterizada.



Figura 4.1 Fotografia de duas pastilhas de mesma composição: antes (com 13mm de diâmetro) e após da sinterização.

Anteriormente já se ressaltou a variedade de óxidos utilizados como dopantes na obtenção de varistores de  $\text{TiO}_2$ . A literatura consultada pode ser dividida em três grupos em relação aos dopantes: um grupo sempre possui  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [4, 30, 31, 34-41], outro  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [15,42-49] e o terceiro, com único artigo,

WO<sub>3</sub> [50]. Dentro do grupo do nióbio não foi reportado nenhum resultado quanto à densidade obtida após a sinterização, porém era comum a observação que as pastilhas apresentavam sempre elevada densificação. No segundo grupo, quando reportada a densificação, foi em torno de 99%.

## 4.2 Refinamentos pelo Método de Rietveld

Os resultados dos difratogramas de Raios-X foram tratados pelo Método Rietveld e cujos difratogramas resultantes, figuras 4.2 a 4.6 a seguir, não evidenciaram outra fase senão o dióxido de titânio com estrutura tipo rutilo.

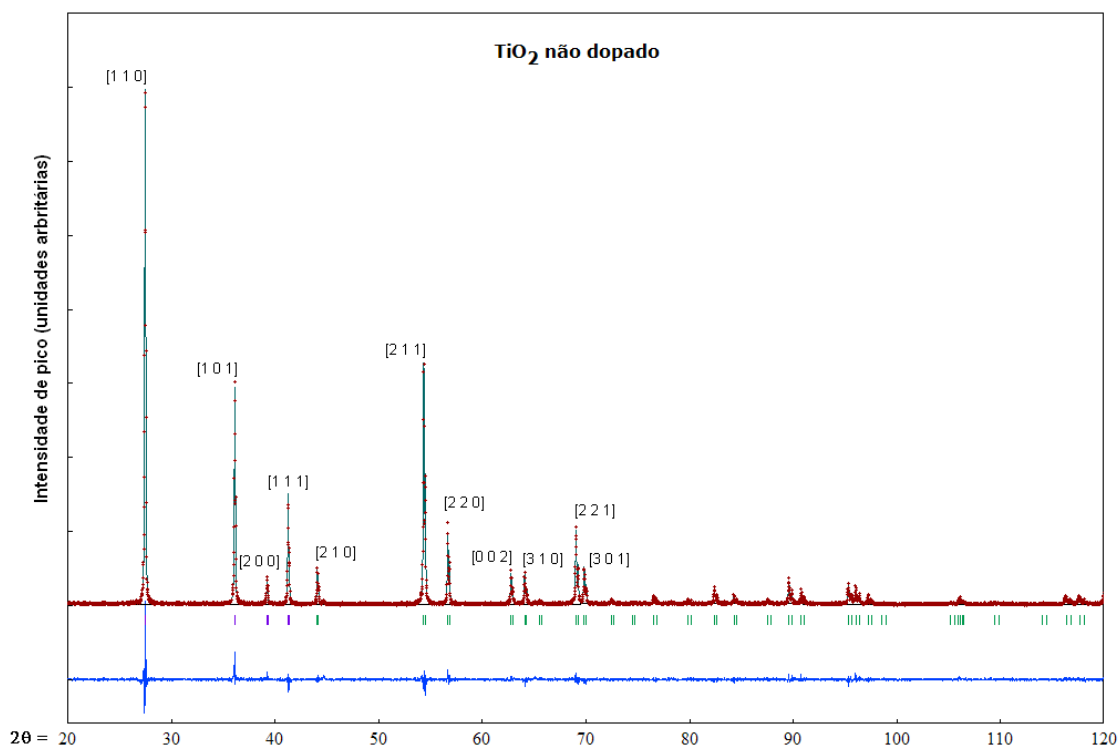


Figura 4.2 Gráfico do refinamento pelo Método de Rietveld para a amostra  $\text{TiO}_2$  pura. Linha superior: refinamento. Segmentos intermediários: picos de Bragg. Linha inferior: erro.



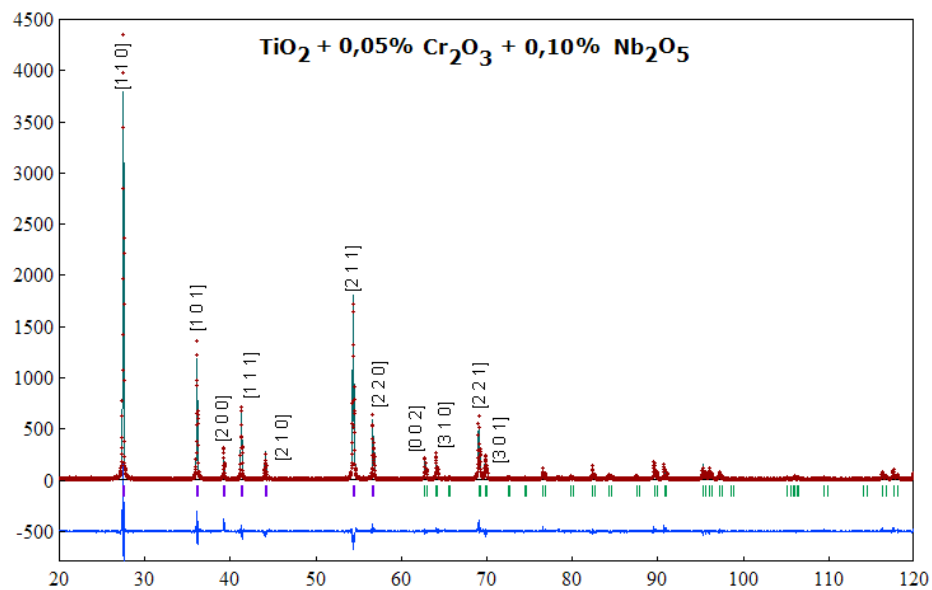


Figura 4.3 Gráfico do refinamento pelo Método de Rietveld para a amostra Nb10. Linha superior: refinamento. Segmentos intermediários: picos de Bragg. Linha inferior: erro.

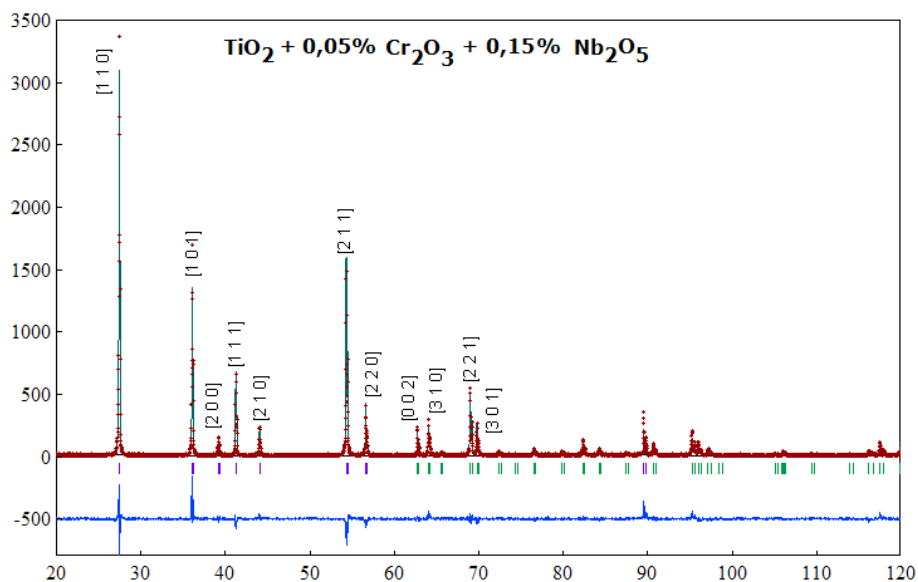


Figura 4.4 Gráfico do refinamento pelo Método de Rietveld para a amostra Nb15. Linha superior: refinamento. Segmentos intermediários: picos de Bragg. Linha inferior: erro.

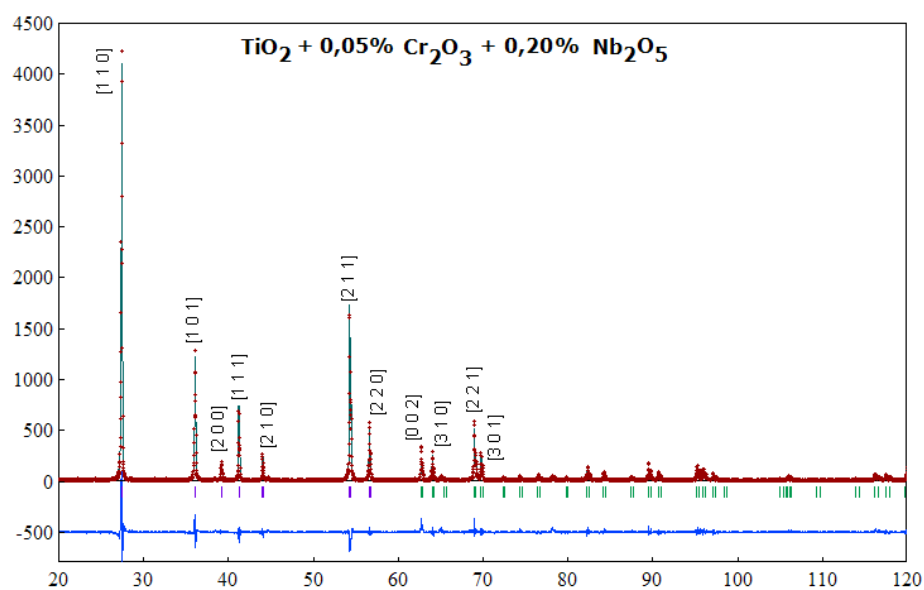


Figura 4.5 Gráfico do refinamento pelo Método de Rietveld para a amostra Nb20. Linha superior: refinamento. Segmentos intermediários: picos de Bragg. Linha inferior: erro.

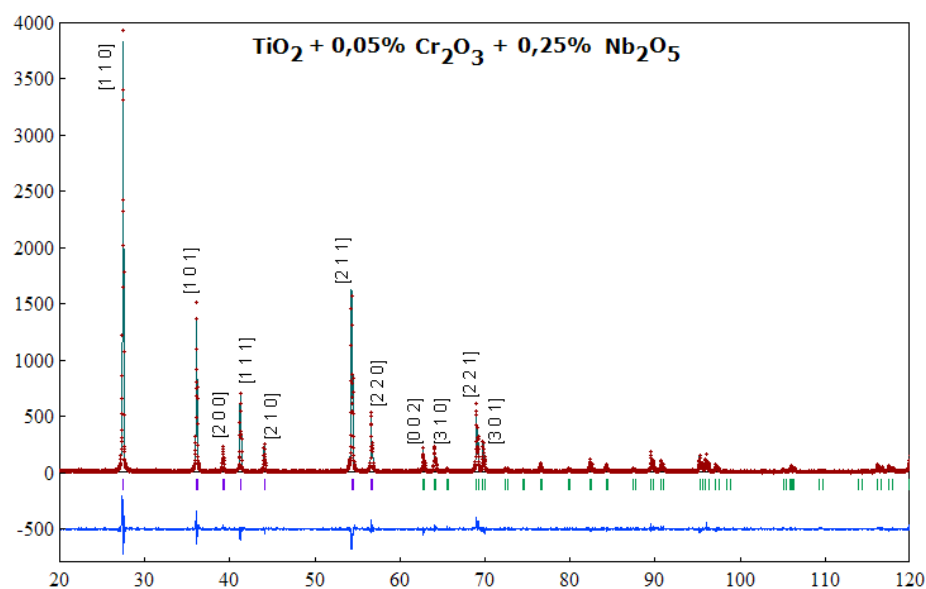


Figura 4.6 Gráfico do refinamento pelo Método de Rietveld para a amostra Nb25. Linha superior: refinamento. Segmentos intermediários: picos de Bragg. Linha inferior: erro.

A linha inferior de picos menos intensos nos difratogramas representa o erro cometido entre o refinamento e o difratograma não refinado. A partir do refinamento pelo Método de Rietveld, foi possível determinar parâmetros de rede, volumes, e informações a respeito do acompanhamento da convergência obtida no processo. Estas informações estão resumidas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Parâmetros de rede obtidos no refinamento de Rietveld.

	Puro	Nb10	Nb15	Nb20	Nb25
a = b (Å)	4,59131	4,59014	4,59331	4,59689	4,59283
erro	0,00009	0,00008	0,00008	0,00009	0,00009
c (Å)	2,95832	2,95723	2,95905	2,96094	2,95958
erro	0,00007	0,00007	0,00007	0,00008	0,00007
c/a	0,64433	0,64426	0,64421	0,64412	0,64439
V (Å <sup>3</sup> )	62,3484	62,3521	62,4703	62,5609	62,4802
erro	0,0023	0,0021	0,0022	0,0023	0,0022

Em recente artigo [51] relatam-se como parâmetros de rede para o dióxido de titânio puro de estrutura rutilo  $a=4,584$  Å e  $c=2,953$  e densidade  $4,240\text{g/cm}^3$ . No trabalho alvo desta dissertação, pela aplicação do refinamento por Rietveld, calculou a densidade do pó de dióxido de titânio em  $4,254169\text{g/cm}^3$ .

Com adições crescentes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  verificou-se um aumento no volume da cela unitária, entretanto na dopagem com 0,25% em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o volume da cela diminui. Estes resultados sugerem que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  entra de forma substitucional na rede do  $\text{TiO}_2$  (raios iônicos para os cátions com número de coordenação seis:  $\text{Ti}^{4+}=0,68\text{Å}$  e  $\text{Nb}^{5+}=0,70\text{Å}$ ) [52] para as concentrações menores (0,10% até 0,20% em mol) e na concentração de 0,25% em mol, parece que poderia estar ocorrendo uma retirada de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dos grãos de  $\text{TiO}_2$ , diminuindo, deste modo, o volume da cela unitária.

No gráfico 4.7 se percebe com maior clareza o comportamento inesperado da amostra Nb25 em relação ao volume das demais.

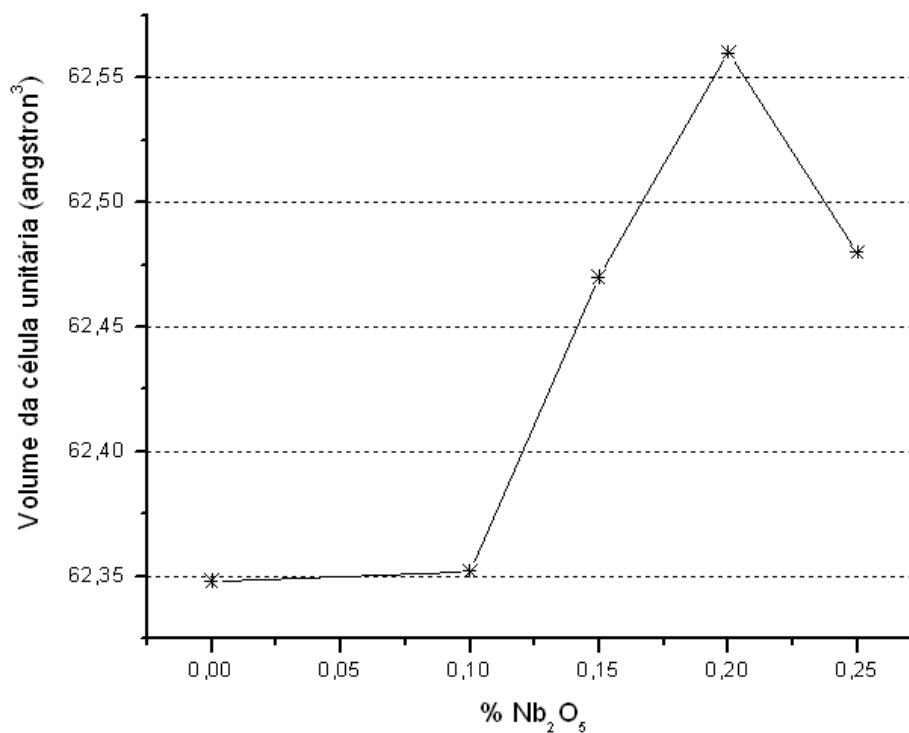


Figura 4.7 Volume da cela unitária calculada pelo refinamento de Rietveld.

Procurou-se por um diagrama de fases ternário dos óxidos utilizados neste trabalho, para que assim se pudesse identificar a ocorrência de uma possível precipitação de uma segunda fase que justificasse a redução de volume da cela unitária da composição Nb25 em relação à tendência das demais. Tal diagrama ternário não foi encontrado, porém em seu lugar foram encontrados dois diagramas binários com os óxidos de interesse. Um de TiO<sub>2</sub> com Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e outro de TiO<sub>2</sub> com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, apresentados na figura 4.8

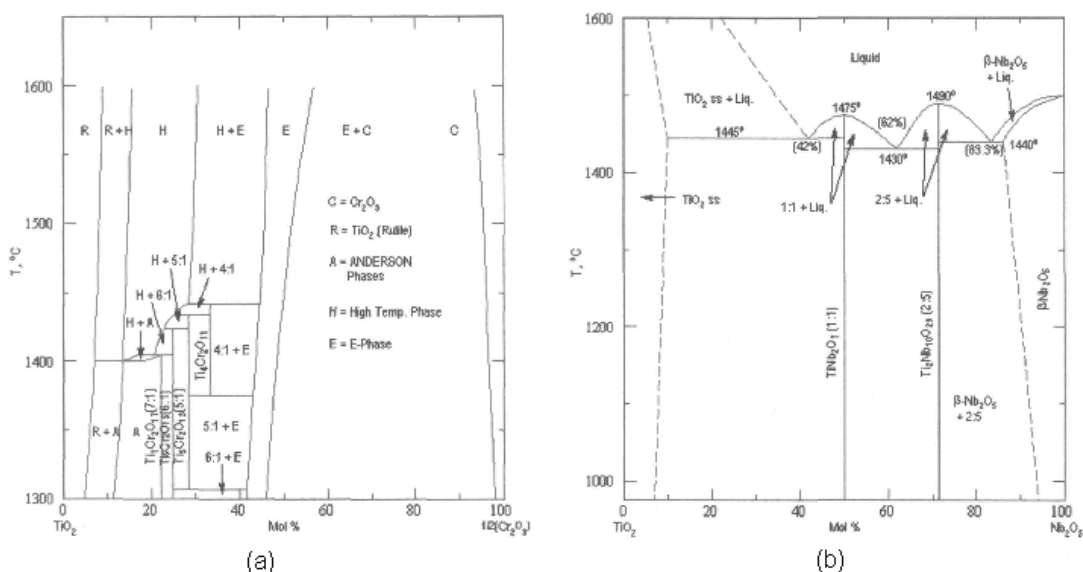


Figura 4.8 Diagramas de fases binários: (a)  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ; (b)  $\text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ .

A observação destes diagramas, nas regiões de pequeníssimas concentrações dos óxidos  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sugere que talvez não esteja ocorrendo precipitações de uma segunda fase. Talvez fosse necessária a utilização de uma maior variedade de dopagens, para que através de uma maior amostragem, obtivesse-se uma avaliação mais completa do comportamento do volume da cela unitária em cada composição.

A tabela 4.3 reúne os índices que avaliam a qualidade do refinamento, os chamados índices R's. Os valores de  $R_{wp}$  não foram iguais aos de  $R_e$  mas ficaram bastante próximos, o que pode ser visualizado pelos valores de S que quanto mais próximos de um, melhor foi o resultado obtido no refinamento. Os valores de  $R_B$  podem ser considerados como valores pequenos, indicando que a qualidade da estrutura cristalina obtida foi elevada.

Tabela 4.3 Índices R's obtidos no refinamento de Rietveld.

Composição	$R_{wp}$ (%)	$R_e$ (%)	S (%)	$R_B$ (%)
Puro	21,94	17,82	1,2309	6,03
Nb10	23,47	17,48	1,3429	7,59
Nb15	24,87	18,37	1,3537	10,33
Nb20	25,76	17,38	1,4828	10,12
Nb25	21,60	17,33	1,2463	6,77

### 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.)

Para a determinação do tamanho de grão foi utilizado o Método dos Interceptos descrito por Mendelson e as micrografias, da figura 4.9, obtidas por M.E.V.

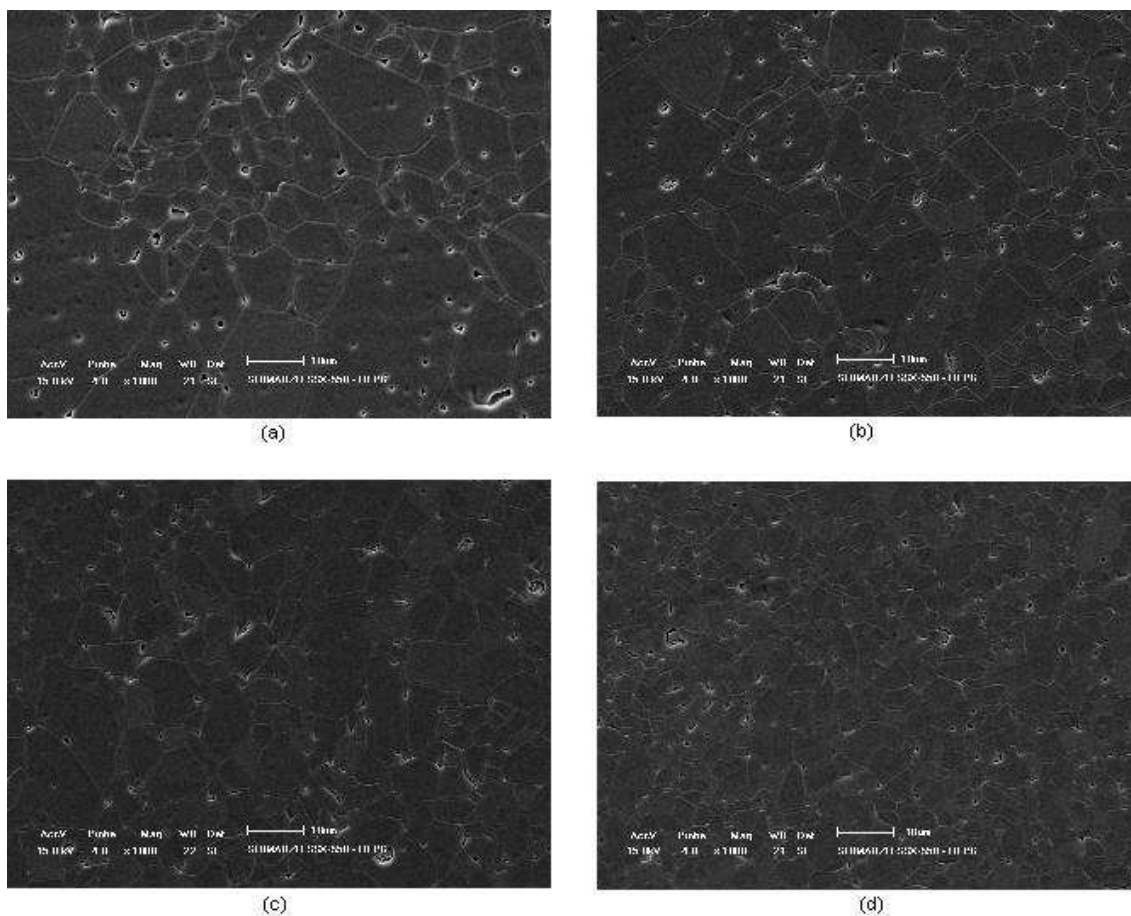


Figura 4.9 Micrografias obtidas por M.E.V. com barra de aumento de comprimento 10µm. Composições: (a) Nb10, (b) Nb15, (c) Nb20, (d) Nb25.

A partir destas micrografias pôde-se observar que para maiores quantidades do dopante existe redução da porosidade, em tamanho e quantidade. Este fato pode ser explicado se for admitido que o dopante esteja atuando como inibidor do crescimento de grão. Assim, em maiores quantidades

e desacelerando o crescimento dos grãos, evita-se o aprisionamento de poros aumentando a eficiência de sua eliminação durante a sinterização.

Da tabela 4.4 e da figura 4.10 pode-se estabelecer a seguinte correlação: tanto maior a proporção de óxido de nióbio, menor o tamanho médio de grão resultante. Ao que parece, a presença de óxido de nióbio nestas moderadas quantidades pode estar atuando como reguladora do tamanho de grão. Além disto, e de modo geral, tanto menor o tamanho médio de grão, menor o erro e o desvio padrão da medida. As micrografias já indicavam claramente regularidades crescentes no formato dos grãos com o acréscimo de dopante.

Tabela 4.4 Tamanhos médios de grão, erros e desvios padrões.

	Nb10	Nb15	Nb20	Nb25
Tamanho de médio de grão ( $\mu\text{m}$ )	15,5	12,3	9,4	7,1
Erro ( $\mu\text{m}$ )	1,2	1,3	1,2	0,6
Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )	4,8	6,0	5,4	2,9

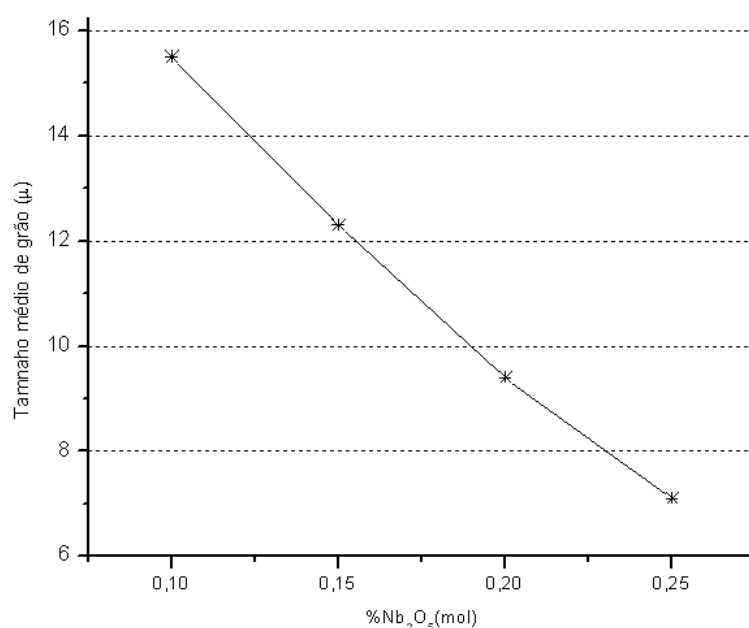


Figura 4.10 Tamanho médio de grão em função da quantidade de dopante.

No estudo realizado sobre o sistema  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (99,90%-0,05%-0,05% em mol, respectivamente) [31] pôde-se observar na micrografia apresentada, que os grãos também mostraram formatos variados, porém não havendo referência aos seus tamanhos médio de grão. Situação esta que prevaleceu na literatura consultada, excetuando-se dois artigos [40, 41]. Em ambos os casos o binário  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , com proporções atômicas Nb:Ti de 0,0025 e 0,0050, respectivamente, e dopado de maneiras diversas, produziram pastilhas varistoras com tamanhos de grãos médios entre 1 e  $5\mu\text{m}$ , e 3,8 e  $5\mu\text{m}$ , respectivamente. No trabalho apresentado nesta dissertação, o tamanho médio de grão obtido em função desta mesma proporção atômica é apresentado na tabela 4.5 a seguir.

Tabela 4.5 Tamanhos médios de grão em cada amostra em função da proporção atômica aproximada entre nióbio e titânio.

	Nb10	Nb15	Nb20	Nb25
Nb / Ti $\approx$	0,0020	0,0030	0,0040	0,0050
Tamanho de médio de grão ( $\mu\text{m}$ )	15,5	12,3	9,4	7,1

Este acentuado crescimento de grão pode ter ocorrido devido:

- à presença de diferentes dopantes em relação a este trabalho e os outros dois citados anteriormente [40, 41]; ou
- diferentes reologias iniciais dos pós; ou
- o método de processamento empregado;
- certamente à temperatura de sinterização que neste trabalho foi  $50^\circ\text{C}$  maior.



O resultado do refinamento por Rietveld, em relação ao volume da cela unitária (Figura 4.7), leva à possibilidade de se acreditar na precipitação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em uma segunda fase, fato não totalmente refutado pela análise dos diagramas da figura 4.8. Contudo não se pode descartar a possibilidade de que pequena quantidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  esteja segregando no contorno de grão para a composição Nb25. Com o objetivo de obter maiores informações a respeito dos contornos de grão, gerou-se uma imagem com elétrons retro espalhados de uma amostra da composição Nb25, figura 4.11 a seguir.

A imagem 4.11.a revela algumas pequenas regiões de diferente coloração (mais clara) o que indica a existência de outra fase no material. Porém, quando comparada com a imagem 4.11.b, revelam-se estas regiões como parte constituinte da porosidade presente.

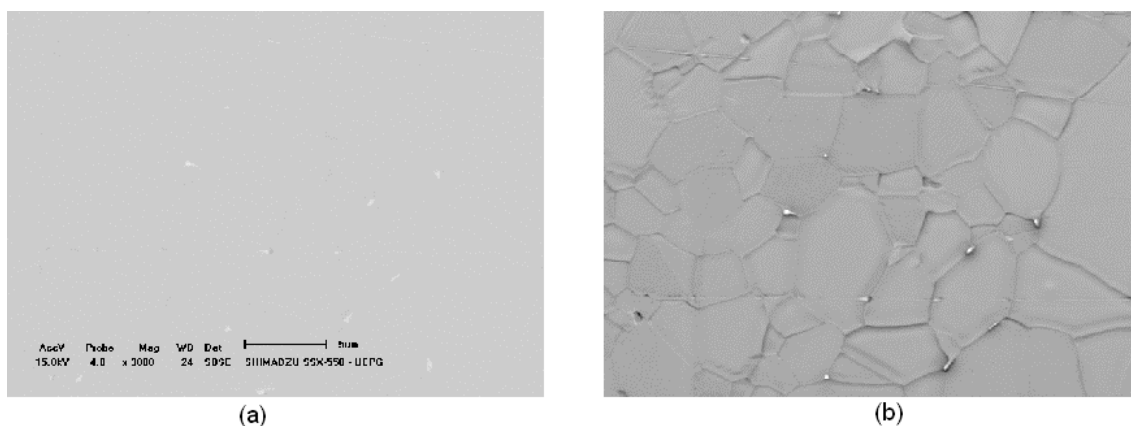


Figura 4.11 Imagens obtidas na análise por M.E.V.: (a) imagem a partir de elétrons retro espalhados, obtida a partir da micrografia (b); (b) Micrografia com barra de aumento de comprimento  $5\mu\text{m}$ .

#### 4.4 Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (E.D.S.)

Devido ao desvio no valor do volume calculado pelo refinamento Rietveld da amostra Nb25, utilizou-se a análise por E.D.S. para se obter mais informações a este respeito. Estes resultados, apresentados na figura 4.12, evidenciaram a presença dos átomos em maior quantidade na amostra: oxigênio, titânio e o dopante nióbio. Provavelmente não houve detecção de átomos de cromo devido à sua baixa quantidade na composição (cinco vezes menor do que o nióbio).

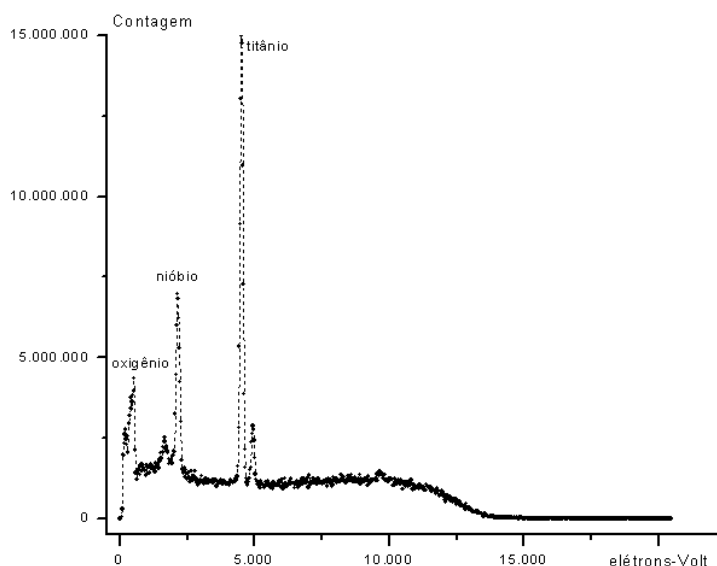


Figura 4.12 Contagem da análise por E.D.S. para uma mostra Nb25.

A análise forneceu os valores da tabela 4.6 onde figuram em relação a cada átomo a intensidade de pico da contagem na energia de ressonância principal, a porcentagem em massa e em átomos.

Tabela 4.6 Composição atômica obtida por E.D.S. da amostra Nb25.

Elemento	Intensidade de pico	% em massa	% em átomos
Oxigênio	3.342	34	63
Titânio	14.388	50	32
Nióbio	5.344	15	5

A porcentagem em átomos de nióbio calculada pela análise parece estar fora do que se deveria esperar. Considerando uma composição estequiométrica de **TiO<sub>2</sub>** 99,70% **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** 0,25% **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** 0,05%, para cada 10.000 moléculas devem existir 9.970 de TiO<sub>2</sub> e apenas 25 de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Assim deveriam existir 9970 átomos de titânio para cada 50 de nióbio, ou 997 para cinco e, portanto, aproximadamente 200 vezes mais átomos de titânio do que de nióbio.

A proporção entre átomos de titânio e nióbio calculada pela análise, tabela 4.6, é de 32 para cinco, ou seja, aproximadamente apenas seis vezes mais átomos de titânio do que de nióbio. Talvez esta diferença possa ser explicada pelo fato de que esta técnica de análise, E.D.S., se baseia na emissão de raios-X característicos emitidos por uma região microscópica da amostra bombardeada. Pois, sendo as linhas características dos raios-X específicas do número atômico, cuja intensidade aumenta lentamente com o número atômico emissor, o maior número atômico do nióbio poderia estar criando esta distorção.

A figura 4.13, outro resultado obtido pela análise por E.D.S., mostra a distribuição atômica em certa região de pastilha sinterizada com composição Nb25, onde pela homogênea distribuição dos átomos detectados não pôde evidenciar a hipótese de segregação de nióbio para os contornos.

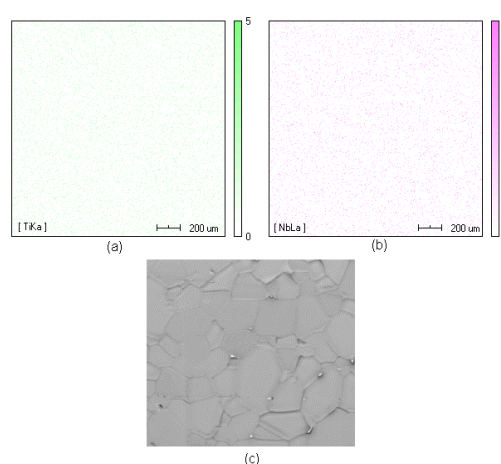


Figura 4.13 Presenças atômicas na amostra de composição Nb25: (a) titânio; (b) nióbio; (c) região micrografada com um aumento de 3000 vezes.

## 4.5 Medidas Eléctricas

Os resultados das medidas eléctricas efetuadas à temperatura ambiente (aproximadamente 20°C para todas as pastilhas), tensão aplicada e intensidade de corrente foram convertidos em campo eléctrico e densidade de corrente gerando a figura 4.14.

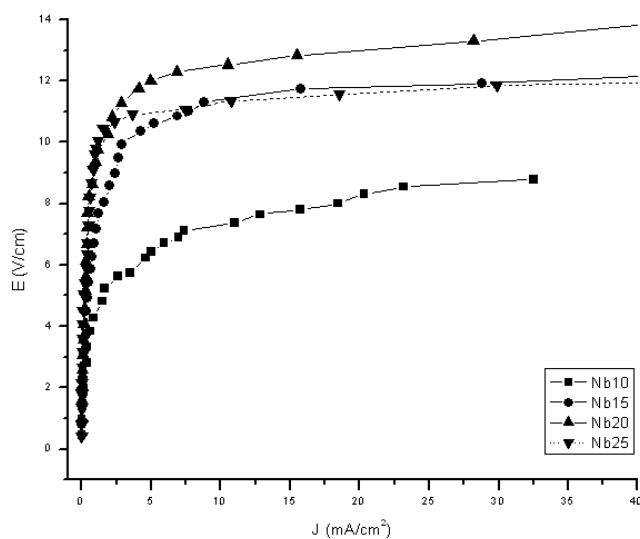


Figura 4.14 Gráfico do campo eléctrico  $E$  (V/cm) aplicado pela densidade de corrente  $J$  (mA/cm<sup>2</sup>) obtida, em temperatura ambiente.

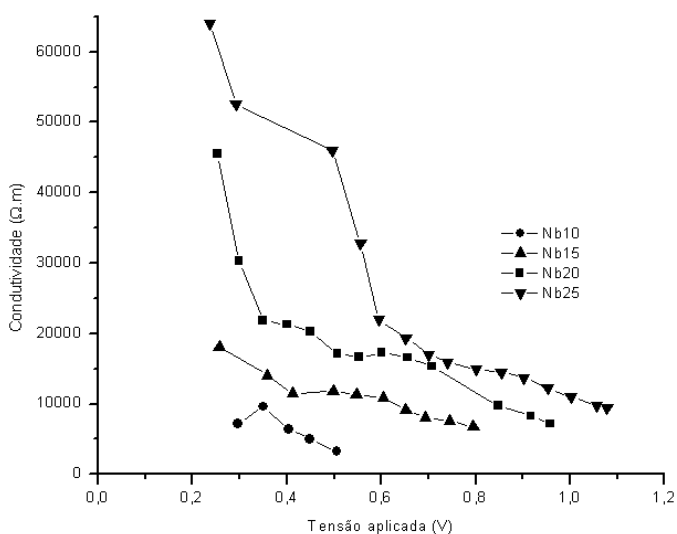


Figura 4.15 Gráfico da condutividade eléctrica em função da voltagem aplicada, em temperatura ambiente.

Como visto na figura 4.15, a condutividade aumenta progressivamente da amostra de menor para a de maior concentração de dopante. Este resultado poderia ser interpretado como fruto da maior presença de cátions de nióbio na rede, que aumentando a densidade de elétrons livres poderia justificar a intensificação da condutividade.

A partir do gráfico 4.14 foi possível obter a tensão de ruptura ( $E_r$ ) e o coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ) para as diversas composições, tabela 4.7.

Tabela 4.7 Tensões de ruptura e coeficientes de não linearidade.

	Nb10	Nb15	Nb20	Nb25
$E_r$ (V/cm)	4,41	7,02	9,37	9,71
$\alpha$	4,6	4,8	8,5	15,3

Concentrações maiores de  $Nb_2O_5$  produziram maiores valores não apenas da tensão de ruptura  $E_r$ , que ficaram numa faixa de quatro a 10V, mas também do coeficiente de não linearidade  $\alpha$ , com valores entre 4,6 e 15,3.

Conforme já discutido anteriormente, a presença de nióbio pode estar atuando como um inibidor do crescimento do tamanho de grão. Provavelmente este aumento da tensão de ruptura ( $E_r$ ) esteja associado ao aumento da concentração de nióbio, pois grãos menores implicarão em um maior número de barreiras.

Na literatura consultada, a composição com 99,90% (em mol) de  $TiO_2$ , 0,05% de  $Nb_2O_5$  e 0,05% de  $Cr_2O_3$  forneceu tensão de ruptura de 10V/cm, a mais baixa divulgada até então, sendo acompanhada de um coeficiente de não linearidade  $\alpha=12$  [31]. Já o maior coeficiente de não linearidade encontrado foi de  $\alpha=17$ , porém com uma tensão de ruptura de 1670V/cm [38]. A menor não linearidade obtida foi  $\alpha=1,6$  e a maior tensão de ruptura, 3080V/cm [39].

No presente trabalho, apesar da pastilha que mostrou a menor tensão de ruptura (4,41V/cm), ser acompanhada por baixo coeficiente de não linearidade ( $\alpha=4,6$ ), aquela com maior  $E_r$  (9,71V/cm), revelou uma das maiores

não linearidades ( $\alpha=15,3$ ) divulgadas na literatura em varistores de baixa tensão.

Do gráfico da figura 4.16 pode se tirar uma correlação percebida em inúmeros artigos científicos e já relatada pela tabela 4.7: o coeficiente de não linearidade aumenta com a tensão de ruptura.

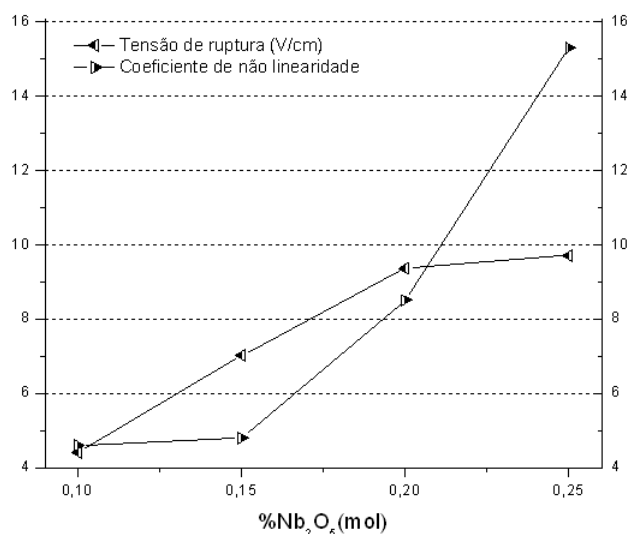


Figura 4.16 Gráfico da tensão de ruptura (eixo esquerdo) e coeficiente de não linearidade (eixo direito) em função da concentração de dopante.

Gupta et al. [54] relataram haver um valor máximo para o coeficiente de não linearidade  $\alpha$  dado pela equação 4.3 a seguir.

$$\alpha = \frac{\alpha_{\text{máx}}}{1 + \frac{1}{1 + \frac{R_{\text{cg}}}{R_{\text{ig}}}} (\alpha_{\text{máx}} - 1)} \quad (4.3)$$

onde:  $R_{\text{cg}}$  é a resistência no contorno de grão e  $R_{\text{ig}}$  a resistência no seu interior.

Por intermédio da equação 4.3 pode-se dizer que o aumento do coeficiente de não linearidade  $\alpha$  poderia estar indicando que as maiores concentrações de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estão aumentando o valor do quociente  $R_{\text{cg}}/R_{\text{ig}}$ .

O gráfico da figura 4.15, já mostrava que o aumento de nióbio na composição diminui a resistência da amostra. Considerando que a proporção de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não se altera e que os íons de cromo se fixam nos contornos dos grãos, e ainda que os íons de nióbio em reação substitucional aos átomos de titânio se fixam em sua maior parte na camada de depleção, o aumento da concentração de nióbio pode estar diminuindo a resistência elétrica do interior do grão, conforme sugerido pela equação 4.1.

A divisão da espessura da pastilha pelo tamanho médio de grão fornece aproximadamente o número de barreiras de potencial em série entre seus dois eletrodos. Dividindo a tensão de ruptura por este número se obtém a tensão média por barreira, cujos valores estão na tabela 4.8.

Tabela 4.8 Tensão de ruptura por barreira de potencial em cada amostra.

	Nb10	Nb15	Nb20	Nb25
Espessura (mm)	1,05	1,11	0,98	1,10
Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )	15,5	12,3	9,4	7,1
Número aproximado de barreiras	68	90	105	155
Tensão de ruptura (V/cm)	4,41	7,02	9,37	9,71
Tensão por barreira (mV/cm)	65,1	77,8	89,9	62,7

Conforme já discutido anteriormente, os acréscimos de dopante podem estar associados a tensões de ruptura maior, uma vez que sua presença talvez esteja inibindo o crescimento de grão. Assim, estas crescentes tensões podem estar sendo sustentadas pelo fato de existir um maior número de barreiras entre os eletrodos com maiores tensões de rupturas individuais, à medida que aumenta a presença do dopante, conforme indica a tabela 4.8. Dados os maiores valores de tensão por barreira calculados, pode-se pensar que provavelmente a presença do dopante está modificando a barreira de potencial. Porém a tensão de ruptura por barreira para a amostra Nb25 apresentou valor que destoou do conjunto. Novamente se tem um comportamento dissonante

desta composição em relação às demais. Mais uma vez, poderia se justificar este fato considerado que pequenas concentrações de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  estão segregando no contorno de grão. Contudo caberia considerar aqui também, que possivelmente este fato poderia ser fruto de uma compensação do aumento da dopagem pela diminuição do tamanho médio de grão para a amostra Nb25, pois desta maneira estaria havendo uma redução da concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nos contornos. As tensões de rupturas obtidas neste trabalho se equiparam às mais baixas encontradas na literatura [40] que se situam na faixa de 42 a 70mV.

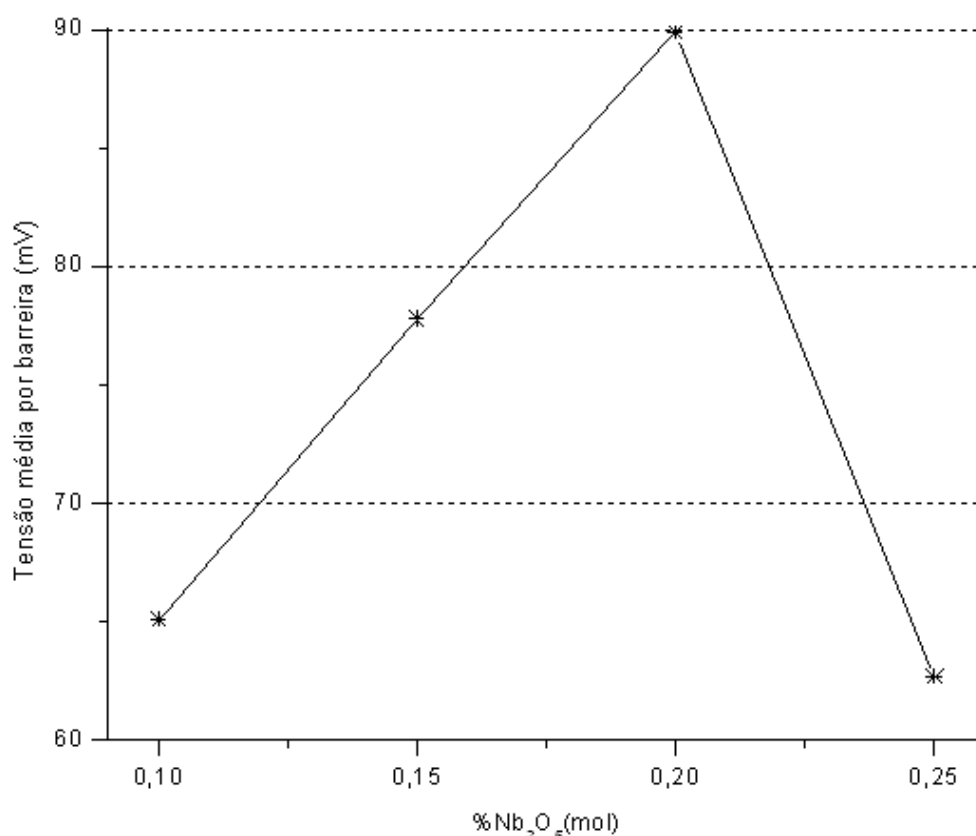


Figura 4.17 Gráfico da tensão média de ruptura por barreira em função da concentração de dopante.

A seguir, para cada amostra em cada temperatura as linearizações das regiões ôhmicas (lineares) dos gráficos de  $\ln J$  pela  $\sqrt{E}$ , figuras 4.18 a 4.21.



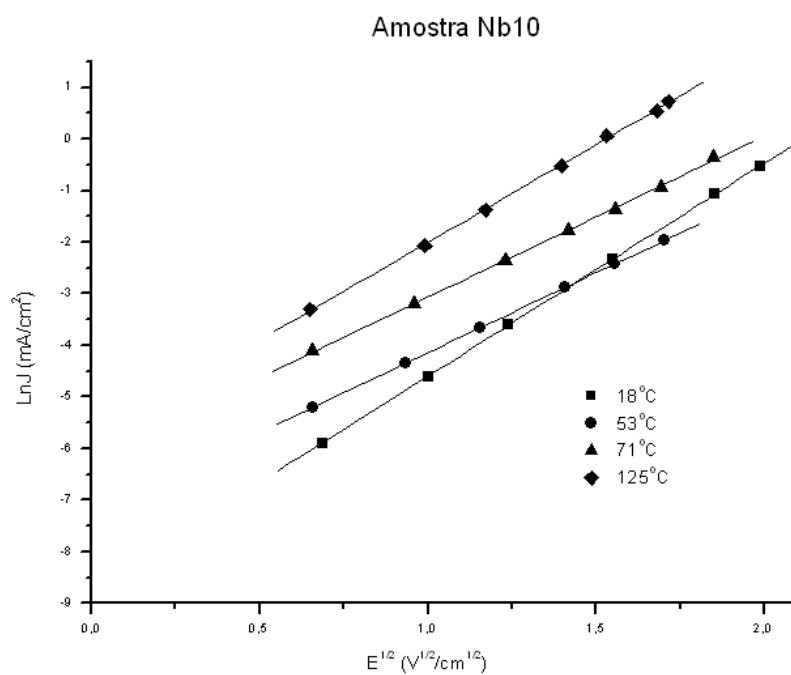


Figura 4.18 Região linear do gráfico do Ln J em função de  $\sqrt{E}$ , para amostra Nb10 com suas respectivas curvas lineares.

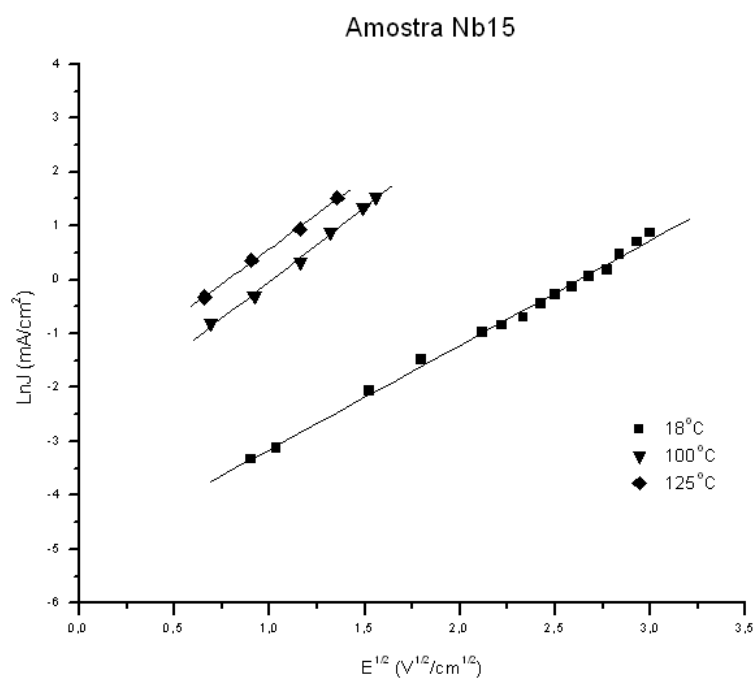


Figura 4.19 Região linear do gráfico do Ln J em função de  $\sqrt{E}$ , para amostra Nb15 com suas respectivas curvas lineares.

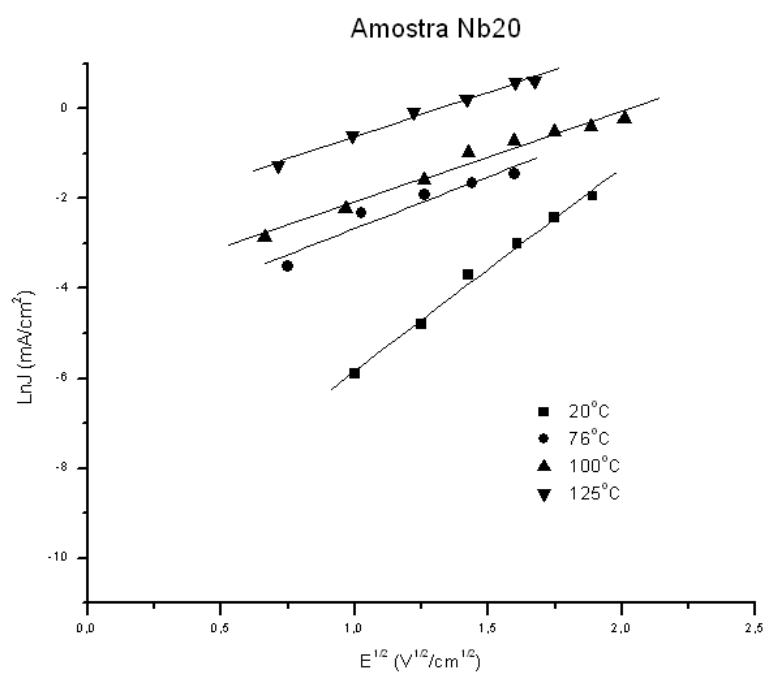


Figura 4.20 Região linear do gráfico do Ln J em função de  $\sqrt{E}$ , para amostra Nb20 com suas respectivas curvas lineares.

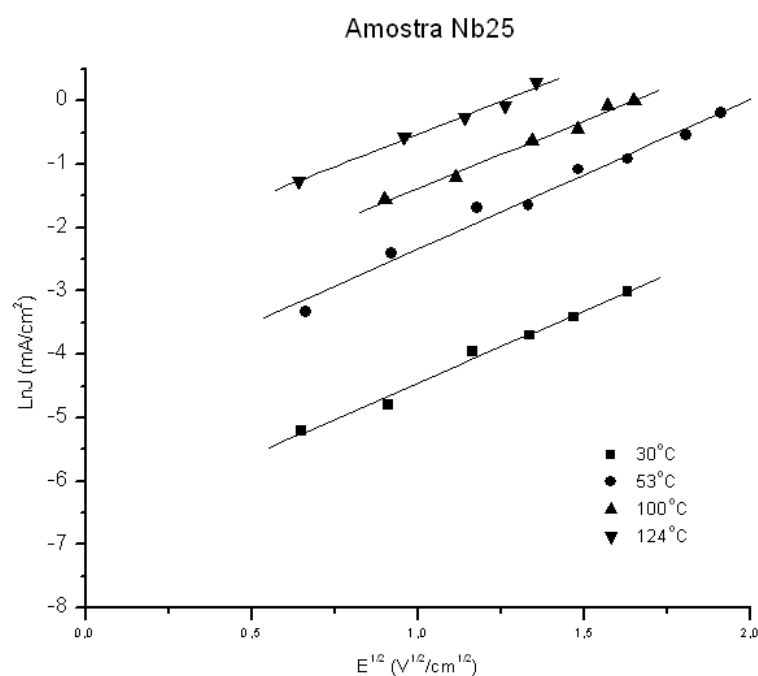


Figura 4.21 Região linear do gráfico do Ln J em função de  $\sqrt{E}$ , para amostra Nb25 com suas respectivas curvas lineares.

Os coeficientes angulares e lineares obtidos nos gráficos das figuras 4.18 a 4.21 estão ordenados nas tabelas a seguir enumeradas de 4.9 a 4.12.

Tabela 4.9 Coeficientes das curvas lineares de Ln J por  $\sqrt{E}$  da amostra Nb10.

	18°C	53°C	71°C	125°C
Coeficiente linear	-8,72003	-7,23338	-6,17779	-5,78462
Coeficiente angular	4,12573	3,09244	3,11349	3,78381

Tabela 4.10 Coeficientes das curvas lineares de Ln J por  $\sqrt{E}$  da amostra Nb15.

	18°C	100°C	125°C
Coeficiente linear	-5,09433	-2,78335	-2,01976
Coeficiente angular	1,94185	2,75449	2,59320

Tabela 4.11 Coeficientes das curvas lineares de Ln J por  $\sqrt{E}$  da amostra Nb20.

	20°C	76°C	100°C	125°C
Coeficiente linear	-10,34911	-4,98832	-4,08612	-2,59253
Coeficiente angular	4,52225	2,32388	2,01420	1,97678

Tabela 4.12 Coeficientes das curvas lineares de Ln J por  $\sqrt{E}$  da amostra Nb25.

	30°C	53°C	100°C	124°C
Coeficiente linear	-6,73310	-4,67981	-3,50569	-2,58116
Coeficiente angular	2,28486	2,34975	2,12694	2,05992

Tomando os coeficientes lineares das tabelas 4.9 a 4.12, que nada mais são que os valores de Ln J para cada temperatura quando  $\sqrt{E}$  é nulo [55],

geraram-se as linearizações dos gráficos de  $\ln J$  em função de  $1000/T$  para cada amostra, figura 4.22 a 4.25.

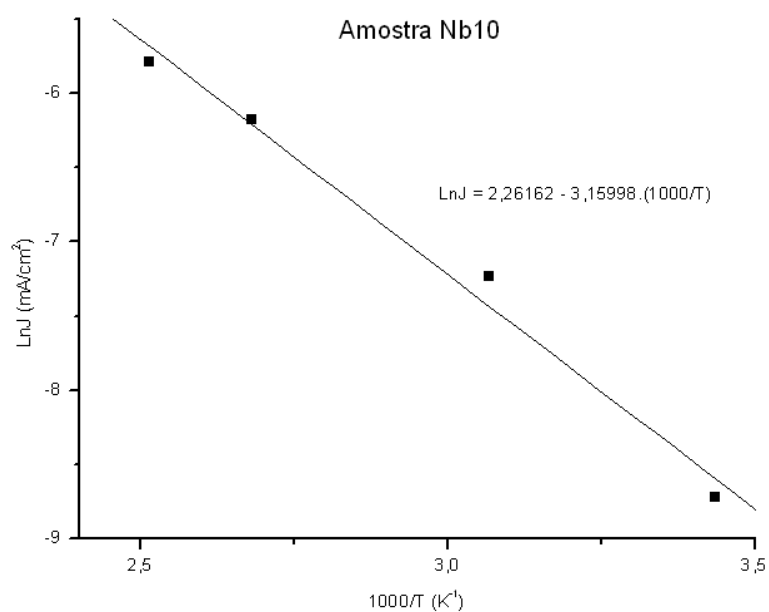


Figura 4.22 Curva linear das ordenadas de  $\ln J$  quando  $\sqrt{E}$  é nulo, para as temperaturas de 18°C, 53°C, 71°C e 125°C para a amostra Nb10.

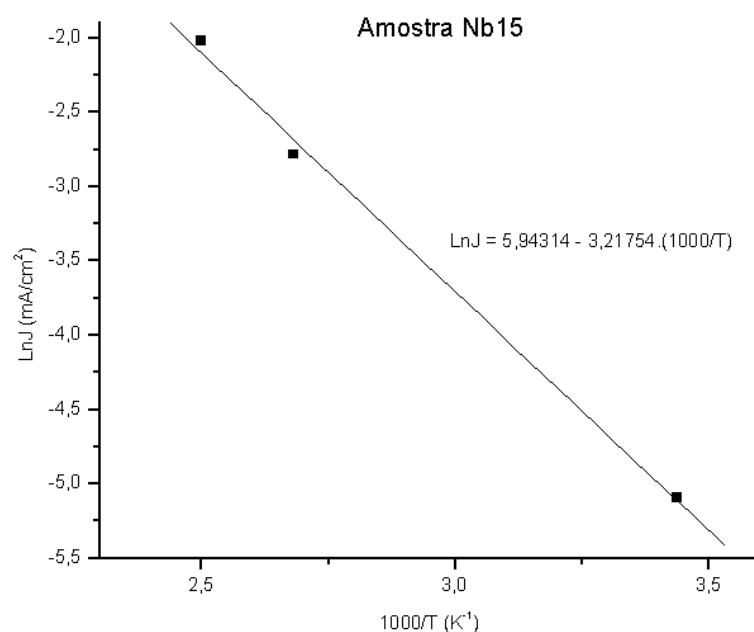


Figura 4.23 Curva linear das ordenadas de  $\ln J$  quando  $\sqrt{E}$  é nulo, para as temperaturas de 18°C, 100°C e 125°C para a amostra Nb15.

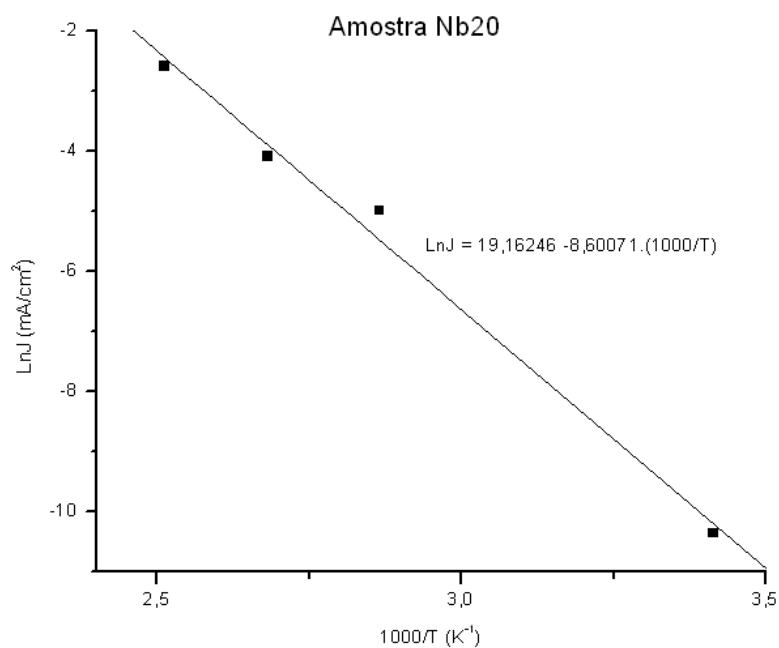


Figura 4.24 Curva linear das ordenadas de Ln J quando  $\sqrt{E}$  é nulo, para as temperaturas de 20°C, 76°C, 100°C e 125°C para a amostra Nb20.

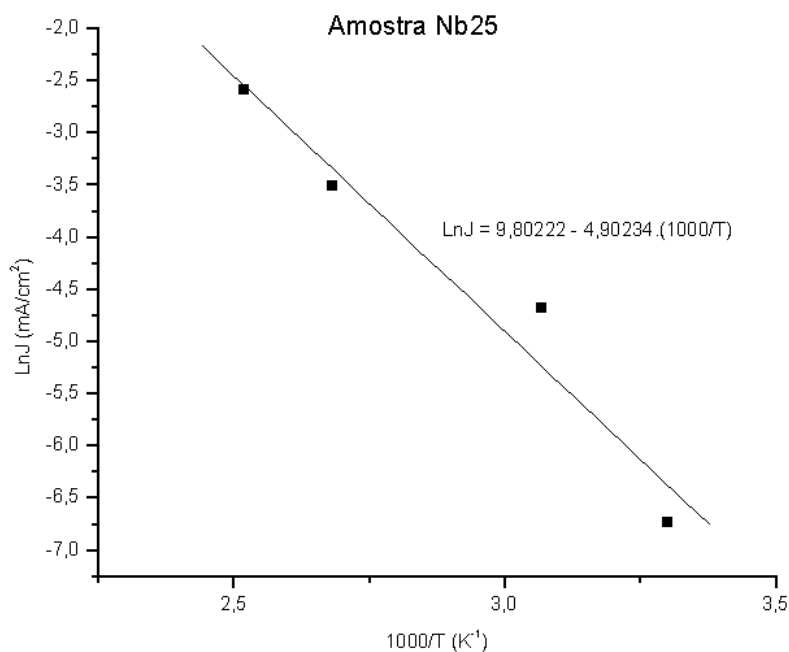


Figura 4.25 Curva linear das ordenadas de Ln J quando  $\sqrt{E}$  é nulo, para as temperaturas de 30°C, 53°C, 100°C e 124°C para a amostra Nb20.

A partir dos coeficientes angulares dos gráficos 4.22 a 4.25 determinaram-se a altura e a largura da barreira de potencial para cada composição, tabela 4.13.

Tabela 4.13 Altura ( $\phi$ ) e largura ( $\omega$ ) de barreira, e o parâmetro  $\beta$ .

	$\phi$ (meV)	$\beta$ (eV.V <sup>-1/2</sup> .cm <sup>1/2</sup> )	$\omega$ (10 <sup>-4</sup> Å)
Nb10	272	33,59	60
Nb15	277	75,39	8,5
Nb20	741	79,19	6,7
Nb25	422	66,12	6,4

De um modo geral, acréscimos de dopante se correlacionam a aumentos da altura da barreira de potencial, no coeficiente  $\beta$  e a diminuições na largura de barreira  $\omega$ . Contudo a amostra Nb25 mostra novamente comportamento diferenciado em relação à tendência das demais, em relação à altura de barreira e o coeficiente  $\beta$ . Isto poderia ser justificado se for considerada a existência de pequeníssima quantidade segregada de nióbio nos contornos de grão devido a um excesso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que pode estar diminuindo substancialmente a altura da barreira de potencial em comparação à amostra Nb20. Estes valores obtidos para altura de barreira de potencial  $\phi$  estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura, 200 a 660mV.

Dentro do escopo deste trabalho pode-se então dizer que o sistema ternário TiO<sub>2</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estudado apresentou uma densificação elevada. Apesar das porosidades visualizadas nas micrografias, as densidades médias relativas das pastilhas sinterizadas (calculadas por suas massas e dimensões) ficaram acima de 98%, sendo as amostras Nb25 as mais densas.

As micrografias obtidas por M.E.V. revelaram que a ocorrência destas porosidades está correlacionada à proporção inversa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presente, e ainda que para menores quantidades deste dopante, obteve-se um maior tamanho médio de grão, porém menor regularidade em seus formatos.

O refinamento do difratograma pelo método de Rietveld mostrou um desvio no valor do volume da cela unitária para a amostra Nb25 em relação à tendência das demais, apesar de não ter sido capaz de detectar a presença de uma segunda fase. Apesar do uso dos diagramas binários ter sido útil, a posse de um diagrama de fases do ternário estudado teria sido de grande valia.

Assim como a imagem micrografada obtida por elétrons retro espalhados que não revelou outras fases senão porosidades, foi a análise por E.D.S. Porém ela mostrou uma concentração de nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), pelo menos na região analisada, acima do esperado e uma homogênea distribuição de átomos de oxigênio, titânio e nióbio. Átomos de cromo não foram identificados, provavelmente por sua pequena quantidade.

A caracterização elétrica revelou condutividades, tensões de ruptura, coeficientes de não linearidade e alturas de barreiras de potencial crescentes com acréscimos do dopante, em relação à largura de barreira observou-se neste sentido sua diminuição. Todavia, a composição Nb25 em relação à altura de barreira posicionou-se intermediariamente entre as demais, apresentando tensão de ruptura por barreira com o menor valor dentre as amostras.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, apresentados e discutidos na seção anterior desta dissertação, trazem as seguintes conclusões quanto aos efeitos da dopagem com o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no binário  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ :

- o ternário, dentro das proporções utilizadas, apresentou sempre elevada densificação, em torno de 99% da densidade teórica;

- as micrografias obtidas por M.E.V. indicam que o dopante pode estar atuando como agente regulador do crescimento de grãos de  $\text{TiO}_2$ , desacelerando seu crescimento, reduzindo a porosidade no interior dos grãos e, provavelmente, homogeneizando seus formatos;

- pode estar ocorrendo segregações  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nos contornos de grão para a composição Nb25, o que justificaria as inesperadas mudanças no volume das celas unitárias e barreiras de potencial desta composição;

- os parâmetros de rede foram calculados por meio de refinamento dos difratogramas de raios-X, sendo observado uma grande precisão desses resultados;

- o aumento da concentração do dopante torna o grão de  $\text{TiO}_2$  mais condutivo pela diminuição da resistência elétrica do interior do grão cujo efeito foi melhorar o comportamento varistor, uma vez que tanto maior a relação  $R_{cg}/R_{ig}$  melhor será o varistor;

- concentrações crescentes do dopante agiram de modo a alterar a barreira de potencial no contorno de grão, sendo mais apropriada para a produção de efeito varistor a composição Nb25.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Estudar a ação de diferentes defloculantes sobre a compactação de idênticas composições;
- 2) Executar dilatometria para determinação de temperatura e tempo ideais de sinterização;
- 3) Fazer uma caracterização elétrica mais completa utilizando a espectroscopia de impedância para determinação de constantes de tempo, resistências, capacitâncias, e constantes dielétricas;
- 4) Levantamento mais completo da curva tensão versus corrente, inclusive da região de ruptura, e também estudo de degradação das propriedades varistoras;
- 5) Fazer um estudo da influência do óxido de cobalto neste sistema varistor, pois apesar da natural tendência a uma elevada densificação do dióxido de titânio, as micrografias indicaram certa porosidade que talvez pudessem, desta forma, ser eliminadas, como já observado em outro sistema varistor [56], e também, alterar a barreira de potencial entre os grãos de  $\text{TiO}_2$ , produzindo varistores com coeficientes de não linearidades mais elevados;
- 6) Levantamento de um diagrama de fases ternário para o sistema  $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ;
- 7) Realizar um estudo sobre aspectos relacionados com a moagem das pastilhas sinterizadas e suas influências na análise de difração de Raios-X, produzindo uma diminuição nos erros no refinamento pelo método de Rietveld;
- 8) Calcular tamanho de cristalitos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] "INPE avalia prejuízos causados por raios". Disponível na internet via [www.inpe.br/noticias](http://www.inpe.br/noticias). 15 de janeiro de 2007.
- [2] GUPTA, T. K. Application of Zinc Oxide Varistor. **Journal American Ceramic Society**, v.73, n.7, p. 1817, 1990.
- [3] MAXWELL, J.; CHAN, N.; TEMPLETON, A. A multilayer approach to transient voltage suppressors. [www.avxcorp.com](http://www.avxcorp.com). 30 de agosto de 2005.
- [4] CÁSSIA-SANTOS, M. R.; SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; BACELAR, W. K.; ORLANDI, M. O.; BARRADO, C. M.; GOMES, E.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Cerâmicas eletrônicas à base de SnO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v.47, p.303, 2001.
- [5] HARNDEN, J. D.; MARTZLOFF, F. D.; MORRIS, W. G. Metal oxide varistor: a new way to suppress transients. **Electronic**, v.9, p.91, 1972.
- [6] CLARKE, D. R. Varistors ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v.82, n.3, p.485, 1999.
- [7] ANTUNES, A. C. **Influência de Dopantes nas Características Varistoras do SnO<sub>2</sub>**, São Carlos, 1997. 136f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de São Carlos.
- [8] "Littelfuse Varistors – Basic Properties, Terminology and Theory". Disponível na internet via site [www.littelfuse.com](http://www.littelfuse.com). 08 de agosto de 2005.
- [9] MILLMAN, J.; HALKIAS, C. C., **Eletrônica: Dispositivos e Circuitos**, vol.1, 2ª ed. São Paulo: MacGraw-Hill, 1981. p. 2 - 4, 14 - 30, 73 - 74.
- [10] CALLISTER JR., W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 56-58, 417 - 430, 847.
- [11] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R., **Introduction to Ceramics**, 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. p. 86, 152 - 154, 190 - 193.
- [12] ANDERSON, J. C.; LEAVER, K. D.; RAWLINGS, R. D.; ALEXANDER, J. M. **Materials Science**, 4ª ed. New York: Chapman & Hall, 1990. p. 414 - 415, 429 - 437.

- [13] MILLMAN, J.; HALKIAS, C. C. **Eletrônica: Dispositivos e Circuitos**, vol.2, 1ª ed. São Paulo: MacGraw-Hill, 1981, p.775 - 791.
- [14] HARDEN, J. D.; MARTZLOFF, F. D. Ge-Mov® Varistor - The super alpha varistor. **General Electric TIS Report 72crd260**, December 1972.
- [15] MENG, F. Influence of sintering temperature on semi-conductivity and nonlinear electrical properties of TiO<sub>2</sub>-based varistor ceramics. **Materials Science and Engineering B**, v.117, p.77, 2005.
- [16] MENEGOTTO, G. F.; SOUZA, E. C. F.; ANTUNES, A. C.; PIANARO S. A.; ZARA, A. J.; ANTUNES, S. R. M. Estudo da degradação de varistores do sistema SnO<sub>2</sub>.CoO.Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2001.
- [17] PARIONA, M. M.; PITT, F. D.; PIANARO, S. A. Estudo Experimental e Simulação da Barreira de Potencial no Varistor de SnO<sub>2</sub>. **Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p.13401, 1999.
- [18] PIANARO, S. A; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; A new SnO<sub>2</sub>-based varistor. **Journal of Material Science Letters**, v.14, p.692, 1995.
- [19] LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. Zinc Oxide Varistors – A review. **American Ceramic Society Bulletin**, v.4, n.65, p.639, 1986.
- [20] HERVÊ, S. I. **Cerâmica Varistora de SnO<sub>2</sub> dopada com Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>**, Ponta Grossa, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- [21] MAHAM, G. D.; LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. Theory of conduction in ZnO varistors. **Journal of Applied of Physics**, v.50, n.4, p.2799, 1979.
- [22] LAGRANGE, A. **Electronic Ceramics**, Revised ed. London: Elsevier Applied Science, 1991, p.17 – 20.
- [23] LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. The physics of metal oxide varistor. **Journal of Applied Physics**, v.46, n.3, p.1332, 1975.
- [24] LONGO, E., BUENO, P. R.; CASSIA-SANTOS, M. R. de; LEITE E. R. Nature of the schottky-type barrier of highly dense SnO<sub>2</sub> systems displaying non-ohmic behaviour. **Journal of Applied Physics**, v.88, n.11, p.6545, 2000.

- [25] SANTOS, P. A. **A Importância do Tempo de Sinterização Sobre as Propriedades Elétricas de Varistores de SnO<sub>2</sub>**, Ponta Grossa, 2004. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa.
- [26] BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; VARELA, J. A. Investigation of the electrical properties of SnO<sub>2</sub> varistor system using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v.84, p.3700, 1998.
- [27] CASTRO, M. S.; ADÃO, C. M. Prebreakdown conduction in zinc oxide varistors: thermionic or tunnel currents and one-step or two-step conduction processes. **Applied Physics Letters**, v.63, n.8, p.1077, 1993.
- [28] GUPTA, T. H.; CARLSON, W. G. A grain / boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor. **Journal of Material Science**, v.20, p.3487, 1985.
- [29] MO, S.; GHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase and brookite. **The American Physical Society**, v.51, n.19, p.13023, 1995.
- [30] YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of TiO<sub>2</sub> varistors. **Applied Physics Letters**, v.40 (6), p.536, 1982.
- [31] PIANARO, S. A.; CAMARGO, E.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; LEITE, E. Caracterização microestrutural de um sistema varistor à base de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v.42, p.277, 1996.
- [32] KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Solid State Physics. **Academic Press Inc.**, New York, v.3, p.307, 1956.
- [33] MENDELSON, M. I. Average grain size in polycrystalline ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v.8, n.52, p.443, 1969.
- [34] CHENG, J.J.; WU, J.M.. Effect of Mn on the electrical properties of (Ba, Bi, Nb)-added TiO<sub>2</sub> ceramics prepared by sol-precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v.48, p.129, 1997.
- [35] BUENO, P. R.; CAMARGO, E.; LONGO, E.; LEITE, E.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the varistor behaviours of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Science Letters**, v.15, p.2048, 1996.

- [36] LI, J.; LUO, S.; YAO, W., TANG, Z.; ZONHGTAI, A. M. A. The effect of magnetized water on TiO<sub>2</sub> based varistors, **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, p.2605, 2004.
- [37] LI, J.; LUO, S.; YAO, W., TANG, Z.; ZONHGTAI, A. M. A. Role of second phase in (Nb, Ce, Si, Ca)-doped TiO<sub>2</sub> varistors ceramics. **Materials Letters**, v.57, p.3748, 2003.
- [38] WANG, J. F.; SU, W. B.; CHEN, Y. J.; ZHUANG, D. X. Effect of sinter temperature on the electrical properties of TiO<sub>2</sub> based capacitor-varistors. **Materials Letters**, v.57, p.1400, 2003.
- [39] SANTHOSH, P. N.; KHARAT, D. K.; DATE, S. K. Effect of strontium substitution in (Nb, Bi) doped TiO<sub>2</sub> varistors. **Materials Letters**, v.28, p.37, 1996.
- [40] TANG, Z.L.; MI, J.; ZHANG, Z.T.; ZHOU, Z.G. Effect of (Sm, Eu and Gd on Nb)-doped TiO<sub>2</sub> varistors. **Acta Physics**, v.21 (10), p.112, 2005.
- [41] KONG, L.; ZHANG, L.; YAO, X. TiO<sub>2</sub> Based varistors derived from powders prepared by a sol-gel process. **Materials Letters**, v.32, p.5, 1997.
- [42] LI, C.; WANG, X.; CHEN, H.; SU, W. Nonlinear electrical properties of Ta-doped titania capacitor-varistor ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v.74, p.187, 2002.
- [43] GAIKWAD, A. B.; NAVALE, S. C.; RAVI, V. TiO<sub>2</sub> ceramic varistor modified with tantalum and barium. **Materials Science and Engineering B**, v.123, p.50, 2005.
- [44] WANG, W. Y.; ZHANG, D. F.; XU, T.; LI, F.; ZHOU, T.; CHEN, X. L. Effect of temperature on nonlinear electrical behaviour and dielectric properties of (Ca, Ta)-doped TiO<sub>2</sub> ceramics. **Materials Research Bulletin**, v.37, p.1197, 2002.
- [45] SOUSA, V. C.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. The effect of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the electrical properties of TiO<sub>2</sub> varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v.22, p.1277, 2002.
- [46] SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; ORALNDI, M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. (Ta, Cr)-doped TiO<sub>2</sub> electroceramic systems. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.17, p.79, 2006.

- [47] SOUSA, V. C.; CASSIA-SANTOS, M. R.; BARRADO, C. M.; BOMIO, M. R. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Effect of atmosphere on the electrical properties of  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  varistor systems. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.15, p.665, 2004.
- [48] BOMIO, M. R. D.; SOUSA, V. C.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Nonlinear behavior of  $\text{TiO}_2\text{.TaO}_5\text{.MnO}_2$  material doped with BaO and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . **Materials Chemistry and Physics**, v.85, p. 96, 2004.
- [49] BOMIO, M. R. D.; SOUSA, V. C.; ORLANDI, M. O.; LEITE, E. R.; J. A.; LONGO, E. Importância do  $\text{TaO}_5$  nos varistores de  $\text{TiO}_2$  dopados com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e BaO. **Anais do 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p.15, 2003.
- [50] SU, W.B.; WANG, J.F.; CHEN, H.C.; WANG, W.X.; ZANG, G.Z.; LI, C.P. Novel  $\text{TiO}_2\text{.WO}_3$  varistor system. **Materials Science and Engineering B**, v.99, p. 461, 2003.
- [51] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v.48, p.53, 2003.
- [52] HUHEEY, J. E. Química Inorgânica; Principios de Estrutura y Reactividad, 2ª ed. México: Harla, 1981, p75.
- [53] PINO, A. del P. **Coloración del titânio mediante el tratamiento superficial de oxidación por laser**, Barcelona, 2003. 220f. Tese (Doutorado em Física) Universidade de Barcelona.
- [54] GUPTA, T. K., HOWER, P. L. A barrier model for ZnO varistors. **Journal of Applied Physics**, v.50, p.4847, 1979.
- [55] PIANARO, S. A. **Varistores de ZnO: Fatores Determinantes em suas Propriedades Elétricas**, São Carlos, 1990. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- [56] PIANARO, S. A. **Propriedades não Ôhmicas de Cerâmicas à base de  $\text{SnO}_2$** , São Carlos, 1995. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos.