

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

FLAVIA RAFAELA BUENO DA LUZ

**PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA ALFA HEMATITA (α -Fe₂O₃) DOPADA COM
ÓXIDO DE BISMUTO (Bi₂O₃)**

PONTA GROSSA

2020

FLAVIA RAFAELA BUENO DA LUZ

**PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA ALFA HEMATITA (α -Fe₂O₃) DOPADA COM
ÓXIDO DE BISMUTO (Bi₂O₃)**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

PONTA GROSSA

2020

L978 Luz, Flavia Rafaela Bueno da
Mecanismo de transporte elétrico da alfa hematita dopada / Flavia Rafaela
Bueno da Luz. Ponta Grossa, 2020.
93 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro.

1. Alfa hematita. 2. Óxido de bismuto. 3. Varistor. I. Pianaro, Sidnei Antonio.
II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de
Materiais. III.T.

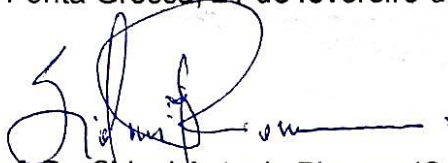
CDD: 620.11

FLAVIA RAFAELA BUENO DA LUZ

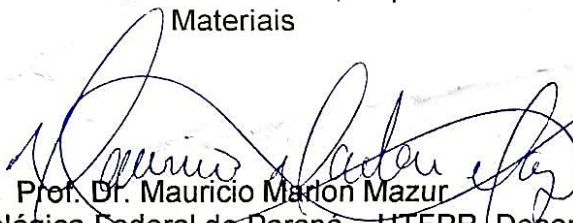
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA ALFA HEMATITA (α -Fe₂O₃) DOPADA COM
ÓXIDO DE BISMUTO (Bi₂O₃)

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre na Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 21 de fevereiro de 2020



Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro (Orientador)
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Departamento de Engenharia de
Materiais



Prof. Dr. Mauricio Marlon Mazur
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Departamento de
Tecnologia em Manutenção Industrial



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Departamento de Engenharia de
Materiais

Para meus pais, *Maria Andreia* e *Sedineu* pelo apoio, carinho e amor incondicional
A minha irmã *Ana Gabriela* e meus sobrinhos, *João Pedro* e *Flávio Henrique*
A *Caio*, meu marido pelo companheirismo, confiança e paciência
Vocês são TUDO para mim!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades e me suprir em todas as minhas necessidades.

Ao professor Dr. Sidnei Antonio Pianaro pela orientação, confiança, paciência, incentivo e por sua amizade e companheirismo durante a realização deste Mestrado.

Ao professor Dr. Alfredo Jose Zara, obrigada pela amizade, pela paciência nas explicações e por toda a sua contribuição neste trabalho.

Ao professor Ms. Selauco Vurobi Junior, que, cordialmente, se dispôs a compartilhar sua experiência e conhecimento sobre técnicas de metalografia, colaborando para a realização deste trabalho.

Aos funcionários, bolsistas e estagiários do C-Labmu, pela realização da microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo e de difração de raios X.

A Caio, uma pessoa maravilhosa que Deus colocou em minha vida, pelo incentivo, ajuda e compreensão nos momentos difíceis dessa trajetória.

Não poderia deixar de agradecer a toda minha família, por sempre estarem ao meu lado, pelas conversas e pelo apoio total.

A todos os envolvidos que direta ou indiretamente de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

RESUMO

Neste trabalho investigou-se a influência do dopante Bi_2O_3 nas propriedades elétricas varistoras do sistema binário $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. As concentrações utilizadas do dopante variaram em 0,5%, 1,0%, 1,5%, 1,8%, 2,0%, 2,5% e 3,0% em mol. O processamento empregado foi o método convencional de mistura de óxidos. Foram conformadas 5 amostras para cada composição a pressão de 4,5 MPa e, sinterizadas a 1280°C por 1 hora em atmosfera ambiente com patamar intermediário em 350°C por 1 hora. Após a sinterização verificou-se a densidade das amostras cerâmicas, com valor de 5,07 g/cm para o sistema de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura e 4,73 g/cm para o sistema com adição de 3,0% em mol de Bi_2O_3 . O estudo do comportamento varistor para os sistemas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ foi realizado em corrente contínua, em temperatura ambiente e, em função da temperatura (até 300°C). Observou-se que o teor do dopante altera o comportamento elétrico das amostras cerâmicas a base de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os parâmetros elétricos encontrados são de $\alpha = 1,45$, $E_r = 1102$ V/cm e 4,7 Vb V/cm para o sistema binário com 2,0% em mol, de $\alpha = 1,48$, $E_r = 1156$ V/cm e 5,0 Vb V/cm para o sistema binário com 2,5% em mol de Bi_2O_3 e, $\alpha = 1,62$, $E_r = 1143$ V/cm e 4,4 Vb V/cm com adição de 3,0 % em mol do dopante, visto que todos os sistemas binários apresentaram corrente de fuga (I_f) relativamente alta. Apenas para as concentrações acima de 2,0% em mol de Bi_2O_3 , a quantidade de dopante utilizada, passa a ser favorável para o comportamento não linear varistor. Esse efeito foi devido ao aumento na concentração da fase cristalina ferrita de bismuto (FeBiO_3), de baixa resistividade elétrica, caracterizada por DRX, juntamente com a análise de EDS acoplada ao FEG. Com os resultados obtidos das caracterizações, foi possível identificar que a fase FeBiO_3 , formada nas regiões de contornos de grão da microestrutura. Essa fase cristalina, foi considerada como o mecanismo de condução elétrica responsável pelo comportamento não linear, dos sistemas varistores binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, com grãos de caráter resistivo e contornos de grãos de caráter condutor.

Palavras-chave: varistores, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Bi_2O_3 , comportamento não linear.

ABSTRACT

In this work, the influence of the Bi_2O_3 dopant on the varistor electrical properties of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ binary system was investigated. The used concentrations of doping had varied in 0.5%, 1.0%, 1.5%, 1.8%, 2.0%, 2.5% and 3.0% by mol. The processing used was the conventional method of mixture of oxides. Five samples were formed for each composition at a pressure of 4.5 Mpa and sintered at 1280°C for 1 hour in ambient atmosphere with an intermediate level at 350 °C for 1 hour. After sintering, the densification of the ceramic samples was verified, with a value of 5.07 g/cm for the pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system and 4.78 g/cm for the system with the addition of 3.0% in mol of Bi_2O_3 . The study of varistor behavior properties for systems $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ was carried out in direct current, in the ambient temperature and, depending on the temperature (up to 300 °C). It was observed that the dopant content alters the electrical behavior of ceramic samples based on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The electrical parameters found are $\alpha = 1.45$, $E_r = 1102$ V/cm and 4,7 Vb V/cm for the binary system with 2.0% in mol of Bi_2O_3 , $\alpha = 1.48$, $E_r = 1156$ V/cm and 5,0 Vb V/cm for the binary system with 2.5% in mol of Bi_2O_3 and, $\alpha = 1.62$, $E_r = 1143$ V/cm and 4,4 Vb V/cm with the addition of 3.0% in mol of the dopant, since all binary systems had a relatively high leakage current (I_f). Only for concentrations above 2.0% in mol of Bi_2O_3 , the increase in the dopant concentration becomes favorable for the non-linear varistor behavior. This effect was due to the increase in the concentration of the bismuth ferrite crystalline phase (FeBiO_3), of low electrical resistivity, characterized by DRX, together with the analysis EDS coupled to the FEG. With the results obtained from the characterizations, it was possible to identify that the FeBiO_3 phase is formed in the grain boundary region of the microstructure. This crystalline phase was considered as the electrical conduction mechanism responsible for the nonlinear behavior of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ binary varistor systems, with resistive grain and conductive grain boundary.

Keywords: varistors, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Bi_2O_3 , nonlinear behavior.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de um circuito elétrico protegido por um varistor conectado em paralelo, operando: (a) sem sobretensão e (b) com sobretensão elétrica. R= resistência e i= corrente.	17
Figura 2. Ilustração da forma construtiva de um varistor cerâmico comercial	18
Figura 3. Representação esquemática da curva característica de um varistor	21
Figura 4. Representação do corte transversal de um bloco varistor de espessura D, indicando uma microestrutura de um varistor cerâmico com grãos pouco homogêneos.....	26
Figura 5. Curvas características de J x E de um varistor cerâmico à base de ZnO, evidenciando a maior dependência da corrente elétrica, na região de pré-ruptura, em relação a temperatura	27
Figura 6. Modelo da barreira de potencial do tipo Schottky para varistor cerâmico. E _c = banda de condução, E _f = energia de Fermi e E _v = banda de valência (+/- representam as cargas).....	29
Figura 7. Arranjo esquemático da rede magnética da hematita, abaixo da Transição de Morin (T _M).....	34
Figura 8. Representação da célula unitária da estrutura cristalina da alfa-hematita, onde as esferas vermelhas representam as posições dos átomos de ferro e as azuis indicam as posições dos átomos de oxigênio	35
Figura 9. Modelos das estruturas δ, β, α, γ do óxido de bismuto (Bi ₂ O ₃)	39
Figura 10. Fluxograma do procedimento experimental proposto para realização deste estudo. DRX: difração de raios X; medidas elétricas por CC: corrente contínua; FEG: microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.....	41
Figura 11. Ciclo térmico de sinterização dos sistemas α-Fe ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃	43
Figura 12. Gráficos de retração linear em função da temperatura para as amostras do sistema Fe ₂ O ₃ puro (a) e para as amostras dos sistemas dopados com Bi ₂ O ₃ (b) ...	49
Figura 13. Gráficos de taxa de retração linear em função da temperatura para as amostras do sistema Fe ₂ O ₃ puro (a) e para as amostras dos sistemas dopados com Bi ₂ O ₃ (b)	51
Figura 14. Difrátogramas de raios X (DRX) com picos característicos das fases de α-Fe ₂ O ₃ (H) e FeBiO ₃ (B) para os pós sinterizados dos sistemas Fe ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃ , em porcentagem molar (%)......	53
Figura 15. Diagrama de fases binário (Bi ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃).....	54

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra Fe ₂ O ₃ puro.....	57
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi0,5%.....	57
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi1,0%.....	58
Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi1,5%.....	58
Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi1,8%.....	59
Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi2,0%.....	59
Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi2,5%.....	60
Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi3,0%.....	60
Figura 24. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema Fe ₂ O ₃ puro, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando por contraste de peso atômico a microestrutura da hematita pura.	63
Figura 25. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi2,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando por contraste de peso atômico o acúmulo de Bi, nos contornos de grão da hematita.....	64
Figura 26. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando por contraste de peso atômico o acúmulo de Bi, nos contornos de grão da hematita.....	64
Figura 27. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando acúmulo de Bi nos contornos de grão da hematita.....	65
Figura 28. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi1,8%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando pontualmente o acúmulo de Bi nos contornos de grão da hematita.....	65
Figura 29. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando pontualmente o acúmulo de Bi nos contornos de grão da hematita.....	66

Figura 30. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi1,5%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando linearmente o acúmulo de Bi nos contornos de grão da hematita.....	66
Figura 31. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando linearmente a região do interior do grão de hematita.....	67
Figura 32. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando linearmente a região do contorno de grão e do interior do grão de hematita.....	67
Figura 33. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando linearmente a região do contorno de grão e do interior do grão de hematita.....	68
Figura 34. Gráfico do campo elétrico (E) em função da densidade de corrente (J) a temperatura ambiente das amostras de todos os sistemas α -Fe ₂ O ₃ Bi ₂ O ₃	69
Figura 35. Gráfico das curvas características ln E em função de ln J, a temperatura ambiente das amostras de todos os sistemas α -Fe ₂ O ₃ Bi ₂ O ₃	69
Figura 36. Gráfico de resistividade elétrica por concentração do dopante Bi ₂ O ₃ , a temperatura ambiente das amostras de todos os sistemas α -Fe ₂ O ₃ Bi ₂ O ₃	70
Figura 37. Gráficos das curvas características ln E em função de ln J, para os sistemas de Fe ₂ O ₃ puro (a), FeBi0,5% (b), FeBi1,0% (c), FeBi1,5% (d), FeBi1,8% (e), FeBi2,0% (f), FeBi2,5% (g) e FeBi3,0% (h), medidas em diferentes temperaturas (% em mol)...	73
Figura 38. Curvas características ln E em função de ln J para o sistema de FeBi1,0% (a), FeBi1,5% (b), FeBi1,8% (c), FeBi2,0% (d), FeBi2,5% (e) e FeBi3,0% (f), medidas em diferentes temperaturas (% em mol).....	74
Figura 39. Gráficos das curvas características de ln J em função de E ^{1/2} para o sistema FeBi1,0% (a), FeBi1,5% (b), FeBi1,8% (c), FeBi2,0% (d), FeBi2,5% (e) e FeBi3,0% (f), medidas em diferentes temperaturas (% em mol).....	78
Figura 40. Extrapolação dos pontos das curvas paralelas dos gráficos de ln J em função de E ^{1/2} para valores de E = 0, do sistema FeBi1,0% (a), FeBi1,5% (b), FeBi1,8% (c), FeBi2,0% (d), FeBi2,5% (e) e FeBi3,0% (f), medidas em diferentes temperaturas (% em mol).....	80
Figura 41. Gráfico de ln J em função de 1/T para o sistema FeBi1,0%, FeBi1,5%, FeBi1,8%, FeBi2,0%, FeBi2,5% e FeBi3,0%, em diferentes temperaturas (% em mol).....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dopagens esquiométricas calculadas em porcentagem molar dos sistemas.....	40
Tabela 2. Nomenclatura utilizada para os sistemas.	40
Tabela 3. Densidade aparente e relativa médias de cinco amostras para o sistema Fe_2O_3 puro e para os sistemas dopados com Bi_2O_3 , pós sinterização.....	55
Tabela 4. Tamanho médio de grão para as amostras dos sistemas sinterizados a 1280°C por 1 hora, obtidos por FEG utilizando a norma ASTM-E112 [75].	62
Tabela 5. Valores do campo elétrico de ruptura (E_r), coeficiente de não-linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b) obtidos a temperatura ambiente para os sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$	71
Tabela 6. Valores de campo elétrico de ruptura (E_r), coeficientes de não-linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b), obtidos em função da temperatura para os sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$	76
Tabela 7. Valores da altura da barreira de potencial (ϕ_b) e do parâmetro (β) para o modelo de emissão iônica do tipo Schottky.	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1	VARISTORES.....	16
3.2	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS VARISTORES.....	20
3.2.1	Curva característica de um varistor	21
3.2.2	Coeficiente de Não linearidade	24
3.2.3	Campo Elétrico de Ruptura ou Tensão de Ruptura	25
3.2.4	Corrente de Fuga.....	26
3.2.5	Barreira de Potencial	28
3.2.6	Mecanismos de condução na Barreira de Schottky.....	30
3.3	HEMATITA (α -Fe ₂ O ₃)	33
3.3.1	Propriedades elétricas da Hematita (α -Fe ₂ O ₃).....	35
3.4	ÓXIDO DE BISMUTO (Bi ₂ O ₃)	38
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	40
4.1	OBTENÇÃO DA COMPOSIÇÃO	40
4.2	PROCESSAMENTO	41
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	43
4.3.1	Caracterização Física	43
4.3.1.1	Dilatometria.....	43
4.3.1.2	Densidade de Arquimedes.....	44
4.3.1.3	Difração de Raios X.....	44
4.3.2	Caracterização Microestrutural	45
4.3.2.1	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo - FEG.....	45
4.3.3	Caracterização Elétrica.....	45
4.3.3.1	Medidas de corrente contínua em temperatura ambiente.....	46
4.3.3.2	Medidas de corrente contínua em função da temperatura.....	47

5	RESULTADO E DISCUSSÃO	49
5.1	DILATOMETRIA	49
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	52
5.3	DENSIDADE DOS SISTEMAS SINTERIZADOS.....	55
5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (FEG).....	56
5.5	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	68
5.5.1	Medidas de corrente contínua a temperatura ambiente.....	68
5.5.2	Medidas de corrente contínua em função da temperatura.....	73
6	CONCLUSÃO	85
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

Por apresentarem um alto potencial tecnológico, em diversos campos de aplicação, as eletrocerâmicas no decorrer dos últimos anos, se tornaram materiais de grande interesse da comunidade científica. Dentre as diversas aplicações tecnológicas envolvendo estas cerâmicas, os varistores, vem chamando muita atenção e ocupando um lugar em evidência dentro do mercado de cerâmicas eletrônicas [1].

Os varistores também conhecidos como “*Variable Resistor*” são dispositivos cerâmicos eletroeletrônicos, semicondutores, à base de óxidos metálicos, que tem como principal função a detecção e eliminação dos fenômenos transitórios de tensão e/ou sobretensão elétrica da rede, melhorando a confiabilidade de circuitos elétricos que são sensíveis ao aumento da tensão elétrica. A principal característica deste dispositivo cerâmico é o seu comportamento de tensão corrente não linear, ou seja, não ôhmico, que o faz atuar como isolante elétrico (resistor) em condições normais de funcionamento e ser um excelente condutor elétrico quando for submetido a uma determinada tensão da rede elétrica [2,3,4].

A demanda pelo desenvolvimento contínuo de sistemas elétricos e equipamentos eletroeletrônicos, cada vez mais sofisticados, eficientes e complexos, motivada pela expansão da indústria, desperta cada vez mais o interesse na pesquisa tecnológica de novos varistores cerâmicos. Paralelamente ao aumento em complexidade ocorre também o incremento na fragilidade ou susceptibilidade destes sistemas elétricos, frente aos fenômenos transitórios de tensão e/ou sobretensão elétrica da rede. Com isso, dado a crescente importância destes sistemas e equipamentos eletroeletrônicos, torna-se evidente a importância da utilização de dispositivos varistores para protegê-los contra estes fenômenos transitórios, que podem afetar tanto o seu desempenho quanto a sua integridade [1,5]. Em razão disso, existe uma necessidade constante de desenvolver novos dispositivos varistores cerâmicos de maior qualidade, maior eficiência energética, melhor resistência a degradação e melhor desempenho elétrico que possam atender a todas essas necessidades.

Pesquisadores, estão cada vez mais interessados em explorar as propriedades elétricas destes dispositivos, ligadas a adição de diferentes óxidos dopantes, buscando obter uma melhor compreensão dos fenômenos de interface que

regem o seu desenvolvimento. O entendimento da origem de seu comportamento elétrico não linear é essencial para garantir configurações precisas para aumentar o seu desempenho em uma ampla gama de aplicações tecnológicas, principalmente as de cunho comercial.

Para a obtenção de tal comportamento elétrico, é necessário a potencialização das propriedades microestruturais de sua matriz cerâmica, pela adição de diferentes óxidos dopantes, como bário (BaO), bismuto (Bi_2O_3), manganês (MnO_2), cobalto (CoO), cromo (CrO), antimônio (Sb_2O_3) entre outros, visando tentativas de melhorar e também de se obter novos sistemas varistores cerâmicos. No entanto, a seleção dos óxidos semicondutores da matriz, ou seja, a seleção dos óxidos cerâmicos de base dos varistores, ainda é um passo muito importante no processo de desenvolvimento destes dispositivos cerâmicos, uma vez que suas propriedades elétricas ainda são altamente dependentes das características microestruturais que os óxidos cerâmicos de base apresentam [1,3,4,5].

Dentro deste contexto, neste trabalho foi realizado, o desenvolvimento de um novo sistema varistor binário, utilizando-se como base o óxido cerâmico hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Este óxido, semicondutor, vem atraindo muita atenção ao longo dos anos, sendo utilizado em uma ampla gama de aplicações tecnológicas, decorrente de suas propriedades como alta resistência a corrosão, alta estabilidade térmica e não toxicidade, além de ser um composto cerâmico de grande abundância e baixo custo [6,7].

Na busca de obter o melhor entendimento possível sobre suas propriedades elétricas, como um potencial varistor cerâmico, foi utilizado como dopante o óxido de bismuto (Bi_2O_3). Utilizado para a dopagem de sistemas varistores baseados no ZnO pois, desempenha o papel fundamental na formação do comportamento não ôhmico (não linear), para esses sistemas varistores [8], sendo assim, o Bi_2O_3 é importante neste trabalho, para que o mecanismo de condução elétrica, característico dos dispositivos varistores seja então estabelecido na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o comportamento elétrico de sistemas binários a base de alfa-hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dopada com Bi_2O_3 , visando a obtenção de um novo sistema varistor com propriedades não-ôhmicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Avaliar as propriedades elétricas de coeficiente de não-linearidade (α) campo elétrico de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f), tensão por barreira (V_b), altura (ϕ_b) e largura (ω) da barreira de potencial das amostras dos sistemas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopada com Bi_2O_3 em corrente contínua;
- II. Relacionar a microestrutura e as propriedades elétricas em função das concentrações e natureza do dopante Bi_2O_3 .

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 VARISTORES

Varistor, resistor não-ôhmico, resistor variável ou ainda cerâmica varistora, são os nomes dados a um dispositivo eletrônico caracterizado por apresentar um comportamento elétrico fortemente não-ôhmico (não-linear), no qual a corrente elétrica (I) que o percorre não varia linearmente com a tensão aplicada (V) aos seus terminais [9].

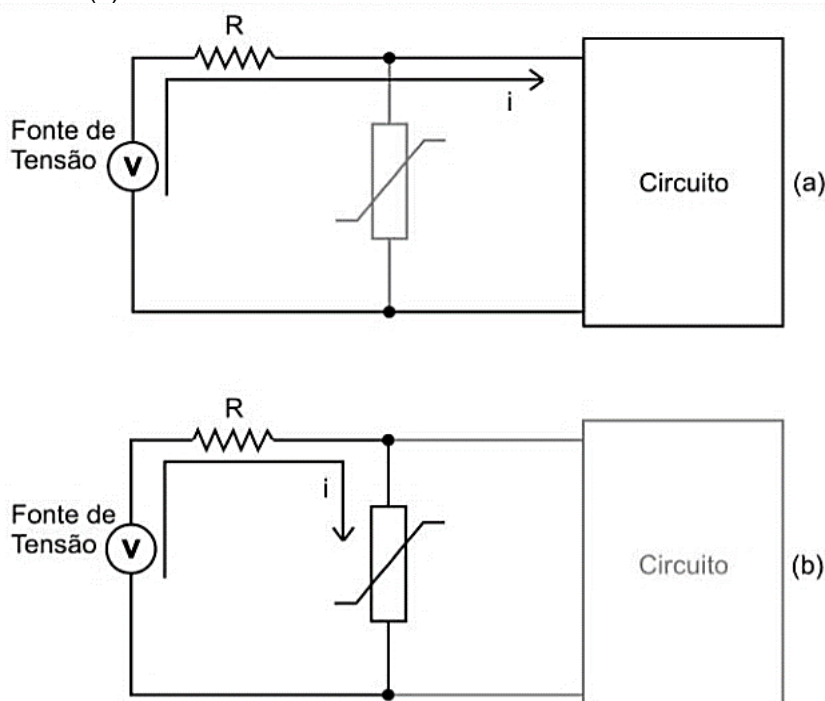
Estes dispositivos, são materiais cerâmicos densos semicondutores, usados em campos de corrente alternada (CA) ou em campos de corrente contínua (CC), cuja principal função consiste em restringir surtos ou sobretensões transitórias, repetidamente sem serem destruídos [4], protegendo e mantendo a integridade e o funcionamento de equipamentos, circuitos e componentes eletroeletrônicos sensíveis as variações de tensão. Desta forma, são uma importante opção tecnológica de proteção frente aos distúrbios de tensão elétrica nas mais diferentes linhas de aplicações, que vão desde a indústria de telefonia, computação, eletrônica, automobilística até as grandes redes de linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica, como os varistores nos para-raios [9].

As primeiras cerâmicas varistoras a serem desenvolvidas, surgiram no início da década de 1930, pela empresa americana *Bell System*, a partir de compactos de partículas de carbeto de silício (SiC) parcialmente sinterizados, com a finalidade de substituir os retificadores, à base de selênio, empregados na proteção de sistemas telefônicos contra surtos de tensão [10,11]. Anos depois, em 1968, no Japão, Matsuoka [8] desenvolveu um novo sistema varistor dopando o óxido de zinco (ZnO), componente principal, com Bi_2O_3 e outros óxidos metálicos, o que se tornou uma melhoria sucessiva. Este sistema varistor apresentava características particulares, tais como, alta capacidade de absorção de energia, excelente desempenho como supressor de transientes de tensão elétrica, reduzidas correntes de fuga, tempo de resposta inferior a 10^{-9} s, alta estabilidade em surtos repetitivos de tensão e baixos coeficientes de temperatura que determinaram o seu sucesso comercial em substituição aos varistores à base de SiC [8,12].

Funcionalmente, varistores são acoplados na linha de força em paralelo ao equipamento em circuitos elétrico-eletrônicos de baixas, médias ou altas tensões (da

ordem de volts até kilovolts), para protegê-los contra surtos de tensões elétricas geradas por descargas atmosféricas, manobras no sistema elétrico, derretimento de fusíveis ou descargas eletrostáticas acumuladas [2]. Então, ao aparecer uma sobretensão na rede, superior à tensão de uso do equipamento, o varistor fornece uma resposta instantânea comportando-se como condutor elétrico, diminuindo súbita e rapidamente sua resistência elétrica, dando vazão à corrente elétrica excessiva, que é então desviada em direção ao aterramento. Após o surto, a tensão elétrica retorna ao seu patamar normal de operação e o varistor retorna a operar como isolante elétrico, mantendo o equipamento ou circuito em condições normais de operação [1,5,13]. Neste caso, o varistor mais indicado será aquele que possui um campo elétrico de ruptura ou tensão de ruptura um pouco mais elevado que a tensão de uso do equipamento a ser protegido [13]. A Figura 1, indica um esquema de circuito elétrico contendo um varistor em paralelo para proteção contra surtos ou sobretensões transitórias.

Figura 1. Exemplo de um circuito elétrico protegido por um varistor conectado em paralelo, operando: (a) sem sobretensão e (b) com sobretensão elétrica. R = resistência e i = corrente.



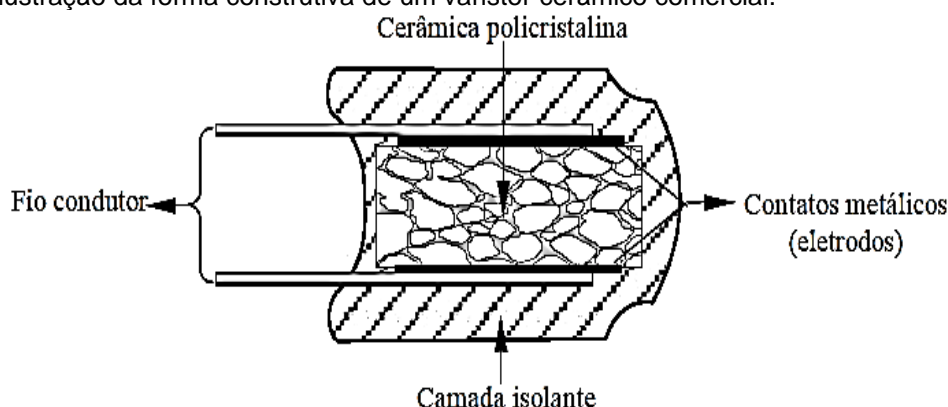
Fonte: FOLLADOR, R.G. **Influência do Nb_2O_5 no comportamento varistor do sistema $TiO_2-Cr_2O_3$** . 2007, 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007 [14].

Como características de boa qualidade e eficiência de proteção, estes dispositivos varistores cerâmicos devem possuir uma elevada capacidade de

absorção de energia elétrica e também um elevado coeficiente de não-linearidade (α), pois quanto maior o valor de α , maior será a eficiência destes materiais [3,15]. Para alguns varistores comerciais podem ser encontrados valores de coeficientes de não-linearidade que variam entre 5 a 50 [16]. Além destes, existem outros parâmetros importantes para a caracterização de um varistor ideal, como, elevada resistência a degradação, baixos valores de corrente de fuga, tensão de ruptura adequada frente a sua aplicação em baixa, média ou alta tensão, rápida resposta frente a transientes de tensão, uma vida útil longa e uma elevada resistividade elétrica na região do contorno de grão do material [5,3,15]. Na prática, geralmente, trabalha-se com um certo grau de compromisso entre estes vários parâmetros citados [5].

Conforme apresentado pela Figura 2, os dispositivos varistores, são confeccionados no formato de pastilhas, proveniente de pós cerâmicos policristalinos, com os eletrodos depositados nas faces, seguidos pelos terminais (fio condutor), e o dispositivo todo é revestido por um material polimérico isolante (epóxi) [1].

Figura 2. Ilustração da forma construtiva de um varistor cerâmico comercial.



Fonte: ALMEIDA, K.A. **Síntese e caracterização de eletro-cerâmicas não lineares baseadas em SnO₂**. 2003, 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2003 [17].

Diversos métodos podem ser aplicados na fabricação dos dispositivos varistores, mas em razão do baixo custo industrial associado, são comumente fabricados pelo método convencional de mistura de óxidos [3], a partir de óxidos metálicos semicondutores policristalinos, com propriedades não lineares, conformados e consolidados por sinterização a elevadas temperaturas para tal finalidade [18,19]. Estes sistemas varistores cerâmicos possuem como aspecto principal a presença de grãos, com morfologia irregular e tamanhos variados, interligados por uma interface, conhecida como contorno de grão, que é considerada

como fator determinante das suas propriedades varistoras [20]. Uma vez que a vantagem das cerâmicas varistoras sobre outros tipos de dispositivos protetores de sobretensão, deriva da natureza policristalina do material cerâmico, visto que a absorção de energia elétrica ocorrer essencialmente no contorno de grão distribuindo-se por todo o volume do material [2,13].

Desde a descoberta dos varistores de ZnO [8,12], pesquisadores vêm estudando novos materiais com o objetivo de se desenvolver sistemas varistores mais eficientes e de baixo custo. As pesquisas, buscam potencializar e aprimorar a obtenção de novos sistemas varistores com elevado coeficiente não ôhmico entre tensão corrente, dopando a microestrutura de óxidos cerâmicos de base, com diferentes elementos dopantes, (óxidos de metais ou semi-metais) [1,4,14,16,17]. A introdução de óxidos dopantes possibilita obter propriedades que não são encontradas no material intrínseco, promovendo modificações em suas propriedades microestruturais e elétricas. Estes dopantes, introduzem defeitos na rede cristalina do óxido de base capazes de conferir acentuada diferença entre a condutividade elétrica do interior do grão e do contorno de grão, o que melhora o desempenho elétrico dos varistores, tornando, desta forma, suas propriedades elétricas dependentes dos dopantes utilizados [21,22].

Nas últimas décadas, os varistores cerâmicos comerciais geralmente usados pelas indústrias são constituídos por óxido de zinco (ZnO), carbeto de silício (SiC) e por titanato de bário (BaTiO₃). Os varistores à base de SiC e BaTiO₃ possuem coeficientes de não-linearidade baixos (5 e 12), e são utilizados em sistemas elétricos de baixa tensão. Em contrapartida, os varistores de ZnO, com a adição de dopantes, apresentam valores de coeficientes de não-linearidade elevados, variando de 30 a 50, sendo desenvolvidos para aplicações em sistemas de proteção de alta e baixa tensão, tornando-se, até o momento, o tipo de varistor mais utilizado comercialmente [16,23]. Foi reportado na literatura o desenvolvimento de novos sistemas varistores à base de dióxido de titânio (TiO₂), titanato de estrôncio (SrTiO₃), trióxido de tungstênio (WO₃) e à base dióxido de estanho (SnO₂) dopados com diferentes óxidos metálicos e com propriedades elétricas não lineares [15,18,24,25,26]. Os varistores de TiO₂, em especial, são obtidos utilizando-se de diferentes dopantes tais, como óxido de nióbio, bário, estrôncio, tântalo entre outros, que favoreceram o seu comportamento não-linear, apresentando valores de coeficiente de não-linearidade entre 3 e 11, com

potencial aplicação em sistemas em que a baixa tensão é uma característica essencial [27,28]. Por outro lado, os varistores estudados à base de WO_3 , exibem um comportamento varistor intrínseco em consequência da presença das fases monoclinica e triclinica em sua estrutura [24], mas ao serem dopados utilizando-se o Na_2CO_3 e MnO_2 como agentes de dopagem, obtém-se varistores de baixa tensão com coeficiente não-linear máximo de 7 [26].

Dentre os óxidos cerâmicos de base mais estudados na literatura, o SnO_2 ainda se encontra como o maior candidato a substituição dos varistores à base de ZnO [15,29]. As cerâmicas à base de óxido de estanho, dopadas com CoO , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , e Ta_2O_5 , até o momento apresentaram propriedades varistoras muito semelhantes aos varistores de ZnO , com coeficientes de não-linearidade maiores que 40, valores de tensão de ruptura e tensão por barreira iguais aos dos varistores comerciais de óxido de zinco [29,30]. Estes sistemas, ainda em comparação com os varistores de ZnO necessitam de menores quantidade de dopantes para a obtenção de propriedades não-lineares equivalentes, possuindo uma microestrutura mais simples e homogênea, com menor custo associado a matéria-prima utilizada na sua fabricação e apresentando menores ciclos de tratamento térmico [31].

3.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS VARISTORES

O comportamento elétrico característico de um varistor cerâmico é obtido de sua relação não linear entre a tensão (V) aplicada e a corrente elétrica (I) gerada, a qual tem origem, devido a existência de uma barreira de potencial eletrostático do tipo Schottky, localizada na região de contorno de grão do varistor, formada por cargas interfaciais originadas por defeitos estruturais na rede cristalina gerados pela adição dos dopantes, segregados nos contornos, durante o processo de sinterização. A presença destas barreiras de potencial promove a cerâmica varistora grande capacidade de absorção de energia e o seu escoamento quando submetidos a surtos de tensão elétrica [32].

As propriedades elétricas dos varistores cerâmicos são observadas de acordo com a microestrutura do material e os mecanismos de condução entre os grãos, assim, é de fundamental importância a formação destas barreiras de potencial nas regiões de contorno de grão, cuja interação com o campo elétrico externo aplicado, acima de um valor crítico, confere aos varistores o comportamento elétrico não linear

entre a tensão corrente [14]. Dessa forma, quando um varistor torna-se condutor, ele não obedece a lei de Ohm, e sua relação não linear tensão x corrente ($V \times I$) passa a ser governada empiricamente pela Equação (1), sendo esta a forma mais adequada quando considerado a geometria e a forma construtiva deste dispositivo.

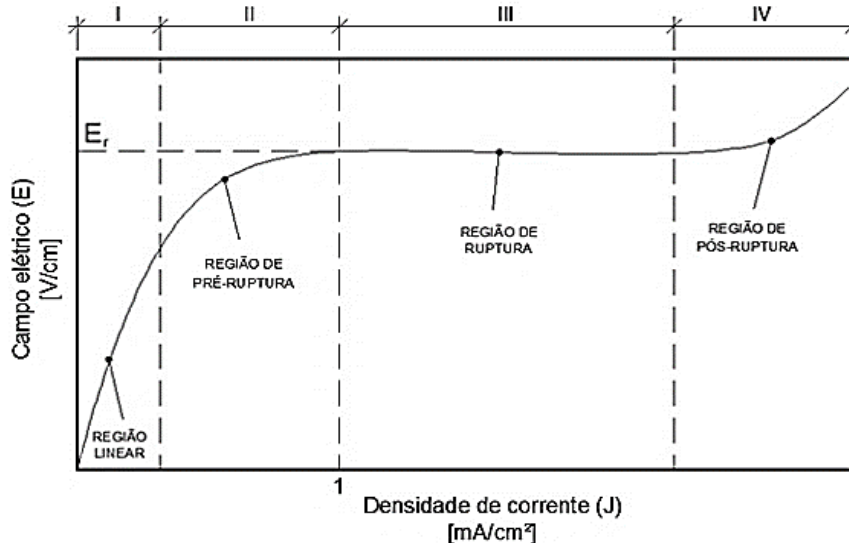
$$J = K.E^\alpha \quad (1)$$

Onde, (J) é a densidade de corrente, expressa em mA/cm², (K) é a constante dependente da microestrutura, relacionada com a resistência elétrica do material, (E) é o campo elétrico aplicado (V/cm) e α é um número adimensional que indica o grau de não linearidade, indicativo da qualidade do varistor cerâmico [20].

3.2.1 Curva característica de um varistor

Na Figura 3, é apresentado a curva característica da densidade de corrente J em função do campo elétrico aplicado E , típica de um sistema varistor e de grande importância para a compreensão de suas propriedades elétricas varistoras. Quanto maior a aproximação de um sistema varistor desta curva maior o seu grau de não-linearidade. Em outras palavras, a densidade de corrente pode atingir várias ordens de grandezas com pequenas variações do campo elétrico aplicado [33].

Figura 3. Representação esquemática da curva característica de um varistor.



Fonte: SCHMIDT, I. **Caracterização elétrica e microestrutural do TiO₂ dopado com Ta₂O₅ para aplicação como varistor de baixa tensão**. 2017, 163 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017 [1].

- I. A primeira região, denominada como região linear ou ôhmica, é caracterizada por baixas densidades de corrente ($J < 10^{-4} A.cm^{-2}$) onde a resposta elétrica do varistor, entre a relação da tensão e a corrente elétrica, é linear ($\alpha = 1$, ôhmico). Corresponde à região de atuação em que o varistor na ausência de surtos de tensão, trabalha como um isolante, sendo possível então se obter informações sobre a resistividade elétrica do material [1,15,32]. O motivo da passagem de baixa corrente elétrica pelo material, se deve a presença da barreira de potencial elétrico existente na região intergranular, a qual é responsável por impedir a passagem dos elétrons entre os grãos. Nesta região, a resistência do varistor é altamente dependente da temperatura e controlada pela resistividade dos contornos de grão, ou seja, pela eficiência das barreiras de potencial [20,34]. Portanto, nesse ponto, os varistores obedecem a lei de Ohm, Equação (2), em que (V) é a tensão aplicada, (R) a resistência do sistema e (I) é a corrente elétrica que passa pelo bloco varistor.

$$V = RI \quad (2)$$

- II. A região de pré-ruptura, é representada pela transição da região linear para a região não-linear do varistor, e possui condutividade altamente dependente da temperatura [35]. Nesta região a eficiência da barreira de potencial é muito importante, a medida que o campo elétrico vai aumentando, pode haver emissão termiônica e, ainda meio que lentamente, o tunelamento de elétrons da região linear para região não linear, por meio da barreira de potencial fenômeno o que dá origem ao que é chamado de corrente de fuga (I_f). Portanto, inicia-se o aumento da não linearidade medida pelo coeficiente α , e o aumento da condutividade do varistor. Um varistor ideal deve possuir uma barreira de potencial, alta e eficaz, que atue resistindo a passagem dos elétrons (portadores de carga) grão a grão quando um E menor que o campo elétrico de ruptura (E_r) for aplicado. Para campos elétricos maiores que o campo elétrico de ruptura, há uma deformação na barreira de potencial e os elétrons passam a se locomover através dos contornos promovendo uma corrente elétrica que é conduzida através da microestrutura do material [8,14,15,34,35].

Quanto maior for esta resistência temporária, menor será a corrente de fuga dos elétrons [34].

- III. A região de ruptura, é caracterizada por descrever o comportamento elétrico condutor entre a tensão e a corrente elétrica no varistor, e consideravelmente independente da temperatura. Nesta região a densidade de corrente aumenta abruptamente (J), para pequenas mudanças do campo elétrico (E) aplicado, trazendo o comportamento elétrico não linear ($\alpha > 1$) do dispositivo varistor cerâmico [34]. A elevação da tensão, é suficiente para o varistor passar de isolante para condutor. O ponto em que o campo elétrico gera este aumento brusco na densidade de corrente (J) é conhecido como campo elétrico de ruptura (E_r) e é por definição o ponto em que a densidade de corrente é de 1 mA/cm^2 . Esse aumento brusco da densidade de corrente, se deve a perda provisória da efetividade da barreira de potencial, fazendo com que os elétrons encontrem uma menor resistência na região de contorno de grão, favorecendo o mecanismo de condução intergranular da corrente elétrica [8,15,32,34,36]. Um ponto importante é que quando o campo elétrico é retirado, o varistor retorna novamente ao seu estado inicial com alto valor de resistência elétrica, recuperando suas características iniciais (isolante elétrico) [34]. Nesta região da curva varistora, o varistor está em regime de proteção do circuito elétrico contra uma sobretensão que esteja sendo aplicada. A não-linearidade típica desta região é empiricamente dada pela Equação (1).
- IV. A última região, conhecida também como região de pós-ruptura, é altamente afetada pela temperatura, e caracterizada por altas densidades de corrente ($J > 10^3 \text{ A/cm}^2$), sendo verificada somente para elevadas tensões elétricas. A dependência entre o campo elétrico aplicado e a densidade de corrente mostra o retorno do material ao comportamento linear, seguindo a lei de Ohm, assim como a primeira região da curva varistora representada na Figura 3. Nesta região de pós-ruptura há novamente uma barreira de potencial eletrostático, porém com resistividade elétrica totalmente controlada pelo interior do grão do material semiconductor [15,20,32]. Esta região é pouco estudada já que altas correntes elétricas produzidas podem degradar os dispositivos varistores pelo "efeito Joule".

3.2.2 Coeficiente de Não linearidade

O coeficiente de não linearidade α , é o fator mais importante do processo condutivo, pois expressa fisicamente o quanto o material se afasta da resposta ôhmica (linear), quando requisitado eletricamente. Ele está intrinsecamente relacionado com o nível de confiabilidade frente a proteção que um varistor irá oferecer, pois quanto maior o valor do seu coeficiente de não-linearidade α , maior a confiabilidade do dispositivo, isto é, melhor é a proteção oferecida ao equipamento [1].

O valor de α , pode ser obtido através de relações empíricas entre tensão (V) em função da corrente (I), dado pela Equação (3), ou densidade de corrente (J) em função do campo elétrico (E), dado pela Equações (1). Onde K , é uma constante relacionada com a microestrutura [37,38].

$$I = KV^\alpha \quad (3)$$

No entanto, levando em consideração as dimensões do varistor, o valor de α na prática é obtido por intermédio de uma regressão linear, em escala logarítmica, mediante pontos arbitrários obtidos da região de ruptura da curva $J \times E$ (ou da $V \times I$), a partir do ponto de referência $J = 1 \text{ mA/cm}^2$, conforme a relação apresentada pela Equação (4):

$$\alpha = \frac{\text{Log } J_2 - \text{Log } J_1}{\text{Log } E_2 - \text{Log } E_1} \quad (4)$$

Onde, α é estimado entre dois valores de densidade de corrente J_1 e J_2 ($J_2 > J_1$) e seus respectivos campos elétrico E_1 e E_2 , ou seja, entre dois pontos da curva ($J \times E$), tipicamente tomados entre 1 mA/cm^2 e 10 mA/cm^2 , os quais dependendo da aplicação à qual o varistor se destina, devem ser cuidadosamente escolhidos [1].

Uma característica do coeficiente de não linearidade é que seu valor α , está diretamente relacionado à contribuição de cada uma das barreiras de potencial eletricamente ativas que existem nos contornos de grão do varistor. Deste modo, ao passo que aumenta o número de contornos de grãos e/ou a eficiência de cada uma das barreiras de potencial, aumenta se também o valor de α [3]. O valor do coeficiente de não linearidade, pode sofrer também, a influência da composição química, do

tempo e da temperatura de sinterização (fatores que controlam o tamanho de grão do material cerâmico), do tempo e das taxas de resfriamento após a sinterização, e dos tratamentos térmicos pós-sinterização, como o recozimento [9].

3.2.3 Campo Elétrico de Ruptura ou Tensão de Ruptura

Outro parâmetro muito importante na caracterização dos varistores é o campo elétrico de ruptura (E_r). Ele fornece a tensão total que deve ser aplicada em um varistor para que ocorra a transição de isolante para condutor elétrico, conhecida também como tensão de ruptura dielétrica (V_r), que marca a transição da região de pré-ruptura para a região de ruptura da curva varistora. Deve-se ter o cuidado de escolher um varistor cerâmico que possua uma tensão de ruptura (V_r) ligeiramente maior que a tensão de operação do sistema em questão, que pode ser baixa, média ou alta tensão [1,5,33].

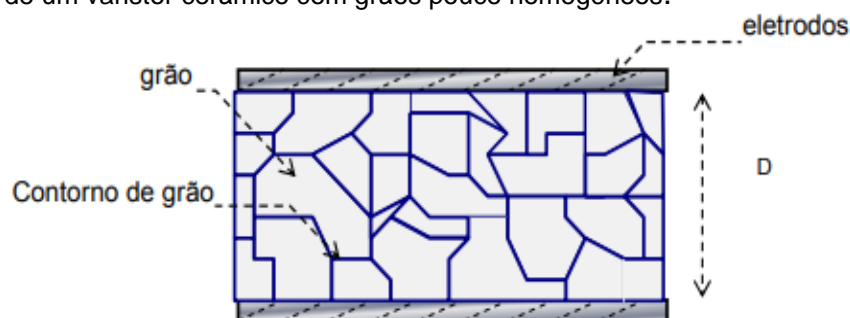
Alguns autores, convencionalmente definem o campo elétrico de ruptura como sendo o valor para o qual a densidade de corrente é 1 mA/cm^2 , mesmo que o processo de ruptura já tenha se iniciado antes desse valor [8,31]. De acordo com a Equação (5) o campo elétrico de ruptura pode ser determinado pela relação:

$$V_r = \bar{n} \cdot V_b \quad (5)$$

Onde, \bar{n} é o número médio de barreiras elétricas efetivas formadas na região do contorno de grão, e V_b é o valor da tensão exibida por barreiras, expressa por Volts/barreiras, e está associada a tensão necessária para vencer a resistência elétrica do contorno de grão [22,39].

A microestrutura de um varistor, apesar de complexa, pode ser idealizada por um conjunto de monocristais condutores em contato [36], com tamanho de grãos (d) distribuídos ao longo da espessura ou distância entre os eletrodos (D), como indicado na Figura 4 [15].

Figura 4. Representação do corte transversal de um bloco varistor de espessura D , indicando uma microestrutura de um varistor cerâmico com grãos pouco homogêneos.



Fonte: Irion H.S. **Cerâmica varistora à base de SnO₂ dopada com Pr₆O₁₁**. 2006, 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2006 [40].

Deste modo, considerando a microestrutura de um varistor ideal, o valor do número médio de barreiras elétricas efetivas \bar{n} é proporcional a D/d . Para uma espessura D , fixa do material é válida a seguinte relação apresentada na Equação (6) [22].

$$E_r = V_b \cdot D/\bar{d} \quad (6)$$

Esta equação mostra que o campo elétrico de ruptura (E_r) é uma propriedade volumétrica do varistor, neste caso, não é afetada pela geometria do dispositivo, mas para que se possa determiná-la é necessário que se saiba o tamanho médio de grão (\bar{d}) e a espessura do dispositivo. Dessa forma, para a obtenção de maiores valores de campo elétrico de ruptura para uma mesma composição varistora realiza-se o aumento da espessura do dispositivo ou a diminuição do tamanho de grão do material. Podendo ser feito, a partir de mudanças nas características de projeto, adição de diferentes elementos dopantes inibidores de crescimento de grão, controle da reologia inicial do pó, prensagem ou pelo controle de parâmetros de sinterização, tais como, tempo, temperatura, patamar e atmosfera [5,15,32].

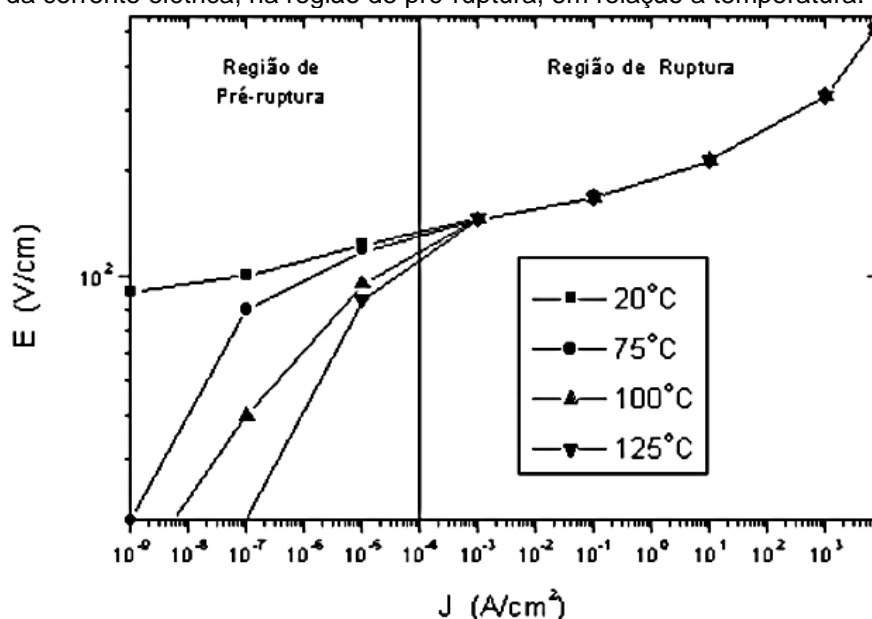
3.2.4 Corrente de Fuga

Para os sistemas varistores comerciais, a I_f é definida como a corrente que atravessa o dispositivo a uma tensão que é 80% do valor do campo elétrico de ruptura (E_r), Equação (6) [34]. Logo, a corrente de fuga é definida pela Equação (7), como sendo:

$$I_f = I_{0,8} \cdot E_r \quad (7)$$

A corrente de fuga (I_f) está diretamente relacionada com os mecanismos de degradação dos sistemas varistores. Com da corrente de fuga é possível determinar o quanto de perda de calor o varistor apresentará quando estiver em regime de operação, na região de pré-ruptura da curva varistora, do circuito elétrico no qual ele está inserido. Na região de pré-ruptura, o varistor cerâmico atua como um resistor, deixando passar apenas uma pequena corrente de fuga, na ordem de μA , à medida que se aumenta a temperatura sua densidade aumenta, logo, quanto maior o valor de I_f , maiores serão os problemas relativos à geração de calor e pior será o desempenho do dispositivo varistor [1,33]. A Figura 5, apresenta a relação da corrente de fuga com a temperatura.

Figura 5. Curvas características de $J \times E$ de um varistor cerâmico à base de ZnO, evidenciando a maior dependência da corrente elétrica, na região de pré-ruptura, em relação a temperatura.



Fonte: Adaptado de LAGRANGE, A. Present and Future of Zinc Oxide Varistors In: Electronic Ceramics, edited by STEELE, B. C. H., Elsevier Applied Science. p. 1-27. 1991 [41].

Na região de ruptura da curva varistora, os contornos de grão do varistor cerâmico tornam-se condutores, dissipando a energia contida nos pulsos transientes de tensão como calor para as vizinhanças. Porém, eles podem dissipar apenas uma quantidade relativamente pequena de energia recebida, na forma de calor. Dessa forma, os dispositivos varistores não são aplicáveis em circuitos elétricos que necessitam de dissipação contínua de energia elétrica [33]. Desse modo, nesta região,

a corrente de fuga é predominantemente resistiva, sendo responsável pelo aquecimento do varistor, mediante efeito joule. Em geral, o processo degradativo conduz a um aumento da dissipação de energia provocando uma elevação excessiva da temperatura e fuga térmica espontânea, comprometendo desta forma, o desempenho e a vida útil do varistor [5].

3.2.5 Barreira de Potencial

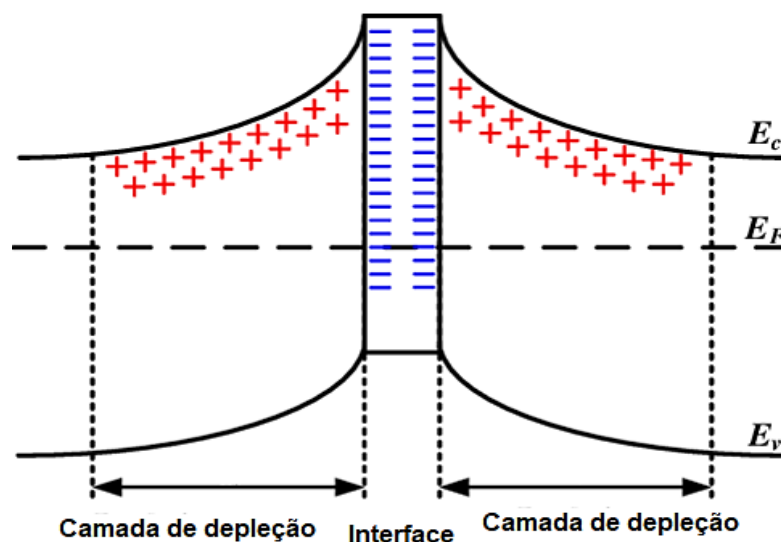
Para compreender e explicar o comportamento elétrico do material e sua ação como uma cerâmica varistora, é essencial o estudo da barreira de potencial formada na região intergranular. A origem desta barreira de potencial foi estudada inicialmente por alguns autores [32,42,43], na tentativa de elucidar os mecanismos responsáveis pelas características elétricas não-lineares apresentadas pelas cerâmicas varistoras à base de ZnO [20].

O fenômeno de formação da barreira de potencial para os sistemas varistores, ocorre durante a etapa de sinterização, onde o grão e o contorno de grão adquirem características diferenciadas. Em todos os modelos propostos têm-se que a região do contorno de grão desses materiais é caracterizada por apresentar uma estrutura cristalina periódica descontinuada extremamente rica em defeitos químicos e estruturais (intrínsecos e extrínsecos) ocasionados pela adição de dopantes, como Bi, Co, Pr, Sb, Mn e etc, que se difundem para esta região. A presença destes defeitos altera significativamente a energia da “band gap” e conseqüentemente a posição do nível de Fermi (E_f) da região do contorno de grão em relação ao interior do grão. Isto faz com que haja um acúmulo de estados eletrônicos, do tipo aceptor, nos contornos de grão, e do tipo doador, na superfície dos contornos, ambos com densidades diferentes de estados eletrônicos.

Quando os elétrons fluírem para as regiões de contorno de grão serão aprisionados pelos defeitos elevando o nível de Fermi a atingir um equilíbrio em todo o material. Os elétrons aprisionados irão atuar como uma camada de carga negativa no contorno do grão, deixando para trás uma camada de vazios positivamente carregados em ambos os lados do contorno. Assim, o contorno torna-se eletricamente ativo, como resultado do aprisionamento de elétrons como cargas negativas nos estados eletrônicos aceptores localizados no *gap*, na interface de grãos adjacentes, compensados pela origem de uma camada de depleção com densidade de cargas

positivas em ambos os lados dos contornos de grão, formando assim duas barreiras opostas do tipo Schottky [20,32,42]. Esta polarização gera uma diferença de potencial elétrico, dando origem a barreira de potencial, tal como, mostrado na Figura 6.

Figura 6. Modelo da barreira de potencial do tipo Schottky para varistor cerâmico. E_c = banda de condução, E_f = energia de Fermi e E_v = banda de valência (+/- representam as cargas).



Estado de Equilíbrio

Fonte: Adaptado de LI, Zhonglei; Yang, Zhuoran; Du, Boxue. **Surface Charge Transport Characteristics of ZnO / Silicone Rubber Composites under Impulse Superimposed on DC Voltage**. IEEE, [s. l.], n. December, 2017 [43].

No modelo teórico de dupla barreira do tipo Schottky da Figura 6, proposto para os semicondutores com propriedades varistoras, faz-se necessário a existência de um contorno de elevada resistividade elétrica associado a um grão de elevada condutividade elétrica [45,46]. Tal modelo é adequado para explicar a formação da barreira de potencial, e de extrema importância para a compreensão dos fenômenos físico-químicos responsáveis pela origem das propriedades elétricas características dos varistores [1,20]. Pode-se observar que a barreira de potencial do tipo Schottky é constituída por uma dupla camada de depleção próximo da região intergranular (rica em defeitos atômicos), formadas por uma densidade de sítios doadores de cargas elétricas positivas, sob a superfície do contorno, que ocorrem em virtude do aprisionamento de elétrons com cargas elétricas negativas nos contornos de grãos também sobre a superfície do contorno de grão [20].

Os elétrons em condução conseguiram conduzir corrente elétrica através do material se ultrapassarem a barreira de potencial formada na região do contorno de grão, vencendo a sua altura, que naturalmente pode ser alterada pela existência de

um potencial elétrico externo aplicado [14,29]. A altura da barreira de potencial é representada por ϕ_b e está diretamente relacionada com a tensão aplicada. Quando a tensão aplicada excede o campo elétrico de ruptura do varistor, aumentando a condutividade do grão, a altura da barreira de potencial diminuirá por meio do próprio fluxo de elétrons através dela e neste momento o sistema passa de resistor para condutor, com súbito aumento da corrente elétrica, resultando num elevado grau de não-linearidade. Caso a condutividade seja muito elevada nesta região, um colapso total da barreira pode acontecer [20,47]. Por outro lado, a condutividade do grão é muito baixa, a barreira de potencial não existe, pois, a formação da barreira de potencial solicita uma diferença entre o nível de Fermi do grão e do contorno de grão, com isso o nível de Fermi também será pequeno e os estados presentes no “band gap” não serão acumulados. Caso a condutividade for muito baixa, a condutividade total do dispositivo será insuficiente para ser utilizado como varistor. Como efeito da competição entre esses fatores, há um percentual adequado dos vários dopantes na microestrutura do óxido básico, para dispositivos que contam com a existência de uma barreira de potencial no contorno de grão [20,42].

3.2.6 Mecanismos de condução na Barreira de Schottky

A condução de corrente elétrica nos sistemas varistores está estritamente relacionada com a existência das barreiras de potencial eletrostático criadas nas regiões de contorno de grão, podendo ser determinada junto aos mecanismos condutivos predominantes de emissão termiônica e tunelamento [20]. A passagem de elétrons através destas regiões pode ser influenciada pela ação da temperatura e também pela intensidade do campo elétrico externo, caso sua intensidade se encontra acima ou abaixo da intensidade do campo elétrico de ruptura (E_r) do material [5,36].

Durante a ação varistora, na região de pré-ruptura da curva (Figura 3), onde o campo elétrico externo aplicado é menor que o campo elétrico de ruptura, o transporte de elétrons sobre a barreira de potencial, isto é, a condução de corrente elétrica através do contorno de grão do material é geralmente consistente com o mecanismo de emissão termiônica, fortemente sensível a temperatura. Os modelos de mecanismos condutivos por emissão termiônica predominantes nos contornos de grão são do tipo Schottky ou do tipo Pole-Frenkel [32,48].

Na emissão do tipo Schottky é suposto a formação de uma barreira de potencial no contorno de grão, onde os elétrons são emitidos por ação da temperatura e do campo elétrico externo aplicado. Estes fatores promovem a modificação da barreira de potencial, favorecendo a passagem de um fluxo de corrente pela região do contorno [49]. A densidade de corrente elétrica (J) por conta deste modelo de emissão termiônica é representada pela Equação (8).

$$J = A_R T^2 \exp \left[- \left(\frac{\phi_b - \beta \sqrt{E}}{k_B T} \right) \right] \quad (8)$$

Onde, A_R é a constante efetiva de Richardson, ϕ_b é a altura da barreira de potencial, T representa a temperatura absoluta em kelvin, k_B é a constante de Boltzmann ($8,614 \times 10^{-5}$ eV/K), E é o campo elétrico aplicado ao material e β é dado pela Equação (9).

$$\beta = \left[\frac{q^3}{4\pi N v \epsilon_0 \epsilon_r} \right]^{1/2} \quad (9)$$

Onde, β é uma grandeza característica do material relacionada com a largura da barreira de potencial, q a carga elétrica elementar, N é o número de grãos por unidade de comprimento, v é a largura da camada de depleção, ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo ($8,854 \times 10^{-14}$ F.cm⁻¹) e ϵ_r a permissividade elétrica do material.

No modelo Schottky a espessura da região intergranular é desconsiderada e os elétrons são ativados e passam em um único movimento sobre a barreira de potencial. Porém neste caso como observado na Equação (8) a influência da temperatura é mais significativa que o campo elétrico externo aplicado [38].

Na emissão termiônica do tipo Pole-Frenkel, a espessura dos contornos de grão é considerada. Acredita-se primeiro, que ocorre a formação de centros coulombianos nas regiões de contornos do material. Neste modelo, supõe-se que os elétrons são emitidos das posições onde estão aprisionados (estados aceptores) por alguns instantes, para a barreira de potencial devido a influência térmica. Tal efeito é intensificado pela ação do campo elétrico externo aplicado, reduzindo a altura da barreira de potencial favorecendo a condução pela diminuição da energia de ativação

eletrônica (E_a) [14,32,36]. Como indicado pela Equação (10), apesar da influência da temperatura sobre este modelo, a densidade de corrente (J) é ainda mais dependente da ação do campo elétrico externo aplicado [49].

$$J = \Gamma_m E \exp \left[- \frac{(\phi_b - 2\beta\sqrt{E})}{k_B T} \right] \quad (10)$$

Onde, Γ_m uma constante característica do material, β descrito pela Equação (9), e os demais parâmetros são os mesmos indicados na Equação (8).

As equações (8) e (10) são semelhantes, no entanto, a emissão do tipo Schottky é mais influenciada pela temperatura enquanto a do tipo Pole-Frenkel é influenciada pelo campo elétrico externo [50].

A partir da região de ruptura da curva varistora, acima do campo elétrico de ruptura, onde ocorre o comportamento varistor, não há mais esses tipos de modelos de mecanismos como influência. A fim de explicar o comportamento varistor, a não dependência do processo de condução pela temperatura, a influência do elevado campo elétrico aplicado e os altos valores de coeficiente de não linearidade (α), observados nesta região da curva, considera-se o mecanismo de transporte por tunelamento para explicar a condução elétrica quando os varistores são submetidos a elevados campos elétricos externos.

Este mecanismo é baseado no tunelamento de elétrons sobre a barreira de potencial formada entre os grãos, que resulta em um aumento considerável da densidade de corrente, considerando a espessura da região intergranular. Quando submetido a um campo elétrico externo intenso, a barreira de potencial é deformada possibilitando a passagem das cargas (elétrons) por ela. Esta deformação da barreira alinha energeticamente os estados aceptores preenchidos da região do contorno com os estados aceptores vazios do grão à frente, assim os elétrons aprisionados, conseguiram passar para estes estados vazios e, portanto, tunelam entre estes estados de mesma energia passando adiante para o interior do grão adjacente [14,32,36,51]. A Equação (11) expressa a condução por tunelamento.

$$J = J_0 \exp \left[- \frac{\xi}{E} \right] \quad (11)$$

Sendo, J_0 constante e ξ descrito pela Equação (12) onde m_e é a massa de repouso do elétron, q a carga elétrica complementar, h constante de Planck e ϕb_0 é a altura da barreira de potencial quando o campo elétrico é nulo.

$$\xi = \frac{4\sqrt{2m_e}(q\phi b_0)^{3/2}}{3qh} \quad (12)$$

Os mecanismos de emissão termiônica e tunelamento são reconhecidos como sendo os modelos predominantes de transporte de carga elétrica através da barreira de potencial nos varistores [32,51]. Além destes mecanismos, há também na região intergranular do material, uma pequena contribuição de portadores de cargas minoritários (lacunas), em resposta da ação de elétrons excitados na região de depleção, quando submetidos a elevados campos elétricos [52,53].

3.3 HEMATITA (α -Fe₂O₃)

A abundância dos compostos de ferro na natureza desperta o enorme interesse em estudos fundamentais e, também em aplicações tecnológicas de cunho comercial [6]. A hematita, α -Fe₂O₃, é composto de óxido férrico (III) de maior estabilidade termodinâmica em temperatura e pressão ambiente e também o composto mais abundante [54]. Seu nome se origina do grego *Haimatites*, cor de sangue, pois possui coloração avermelhada [55]. A letra α da hematita é utilizada para diferenciá-la da maguemita (γ -Fe₂O₃), que apresenta a mesma fórmula química, mas estrutura cristalina diferente.

Em razão de suas propriedades físico-químicas, como a elevada resistência à corrosão, não toxicidade e a elevada estabilidade térmica, a α -Fe₂O₃ apresenta um alto potencial tecnológico e por isso é usada em várias aplicações como resinas de troca iônica, agentes anticorrosivos, baterias de Fe, pigmentos, dispositivos eletrônicos, magnéticos, sensores e catalisadores nas reações químicas [6,56,57].

Suas propriedades magnéticas, são amplamente discutidas na literatura [58]. A temperatura ambiente os cristais de hematita apresentam um pequeno momento magnético líquido, o que produz um fraco ferromagnetismo no material, com temperatura de Curie em torno de 956 K [6,58]. No entanto, quando resfriada abaixo

de 260 K, este óxido cerâmico apresenta uma transição de fases magnéticas, para o estado antiferromagnético. Esta transição, conhecida como Transição de Morin (T_M), é induzida pelas direções opostas dos spins dos elétrons dos átomos de Fe, onde os momentos magnéticos alinham-se paralelamente ao eixo c , na mesma direção, mas em sentido inverso ($\uparrow\downarrow$), de modo que o momento magnético da rede é cancelado [58], como apresentado pela Figura 7.

Figura 7. Arranjo esquemático da rede magnética da hematita, abaixo da Transição de Morin (T_M).

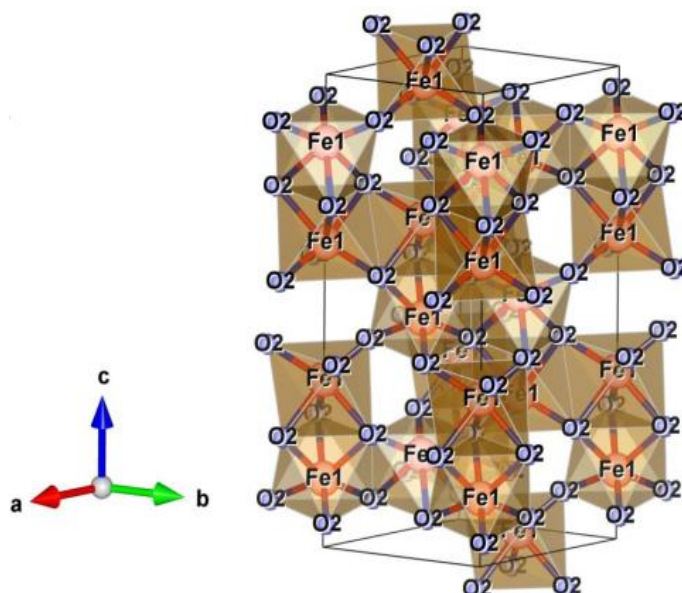


Fonte: Adaptado de HILL, A. H.; JIAO, F.; BRUCE, P. G.; HARRISON, A.; KOCKELMANN, W.; RITTER, C. Neutron Diffraction Study of Mesoporous and Bulk Hematite, α -Fe₂O₃. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 4891 - 4899. 2008 [59].

A hematita possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) de parâmetros: $a = b = 0,5034 \text{ nm}$, $c = 1,3752 \text{ nm}$ e $\gamma = 120^\circ$, consistindo no intervalo entre 263 e 956 K, em camadas hexagonais compactas de átomos de oxigênio, empilhadas, perpendicularmente ao eixo cristalográfico c [6,60]. A célula unitária hexagonal de hematita contém 12 átomos de Fe³⁺ e 18 de oxigênio [61,62], com disposição atômica formada por pares octaédricos de (FeO₆), cada um compartilhando suas arestas com três octaedros vizinhos, no mesmo plano, e uma face em comum com um octaedro, no plano adjacente. Uma das faces do octaedro FeO₆ apresenta uma pequena distorção gerando um deslocamento regular de cátions de Fe³⁺, os quais ocupam dois terços dos interstícios entre os planos. A distorção das faces octaédricas e a ausência de ligações secundárias propicia uma estrutura compacta com densidade teórica em torno de 5,26 g/cm³ [6,63]. Ainda é possível descrever esta estrutura cristalina como romboédrica de parâmetros $a = 5,427 \text{ nm}$ e

$\alpha = 55,3^\circ$, pertencente ao grupo espacial R-3c ou D_{3d}^6 com 4 átomos de Fe e 6 átomos de O [60]. A estrutura da hematita está representada pela Figura 8.

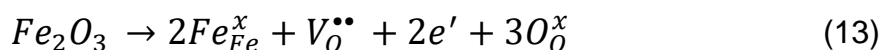
Figura 8. Representação da célula unitária da estrutura cristalina da alfa-hematita, onde as esferas vermelhas representam as posições dos átomos de ferro e as azuis indicam as posições dos átomos de oxigênio.



Fonte: FERREIRA, R.F. **Diferentes estratégias para o refinamento estrutural da hematita**. 2012, 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012 [64].

3.3.1 Propriedades elétricas da Hematita (α -Fe₂O₃)

A hematita é um sólido cristalino, com um *gap* de energia em torno de 2,0 a 2,2 eV a 300 K, capaz de absorver 40% do espectro solar [65,66]. Por ser um semicondutor extrínseco do tipo n, possui seus estados eletrônicos doadores próximos a banda de condução [5,65]. A condutividade elétrica deste óxido semicondutor é atribuída a sua não estequiometria, com defeitos intrínsecos predominantes originados por vacâncias de oxigênio e elétrons, e como consequência disto, é apontado como um composto deficiente de oxigênio (O), cuja fórmula correta é Fe₂O_{3-x}, na qual o x representa o déficit de íons de oxigênio, removidos de seus locais da rede, determinado pelo teor de vacâncias de oxigênio $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, que se comportam como doadoras na hematita pura. A formação desses defeitos é expressa de acordo com a Equação (13), utilizando a notação de Kröger-Vink.



Sob certas condições, a α -Fe₂O₃ pode apresentar um comportamento peculiar de transição de semicondutor do tipo-n para tipo-p. A temperaturas superiores a 1073 K, esta transição é atribuída as diferentes mobilidades de elétrons e de buracos eletrônicos, onde os elétrons apresentam maior mobilidade abaixo da temperatura de 1073 K e os buracos acima desta temperatura [66,67,68]. Esta transição de mecanismo de condução, pode ainda ocorrer devido a uma camada superficial invertida causada pela adsorção de oxigênio, o que aponta que tratamentos térmicos em presença de atmosfera de oxigênio indicam ao favorecimento da semicondutividade do tipo-p, que pode ser aumentada pela adição de dopantes na estrutura cristalina da hematita [66,69]. Experimentalmente, é um desafio produzir hematita do tipo-p, por duas razões. A primeira é que os dopantes divalentes (2⁺) adicionados estão em locais de substituição aos cátions de Fe³⁺ e não em interstícios. E a outra, é que vacâncias de oxigênio (O) podem ser formadas quando dopantes do tipo-p são introduzidos em locais de substituição, deixando elétrons que compensam os portadores de carga (buracos) recém-formados, tornando a hematita dopada semicondutora do tipo-n. Ainda assim, até o momento sabe-se muito pouco sobre o transporte de cargas elétricas nos semicondutores de hematita do tipo-p [7].

Atualmente dois modelos de condução elétrica são sugeridos pela literatura para a α -Fe₂O₃: o modelo de elétron localizado e o de transporte via bandas. No modelo de condução eletrônica localizada, a condução elétrica baseia-se em estados eletrônicos espacialmente localizados, associados aos cátions de Fe (3d), no qual o transporte de elétrons, ocorre via salto entre os íons de Fe²⁺/Fe³⁺, quando um campo externo é aplicado [6]. O segundo modelo assume que a condução elétrica envolve elétrons e buracos, dos orbitais 3d do átomo de Fe, associados também aos elétrons e buracos, mas das bandas dos íons de oxigênio, dos orbitais 2p. Estima-se que a energia de ativação envolvida para o transporte de cargas elétricas positivas (vacâncias), na hematita pura seja de 0,1 eV, maior do que a prevista para o transporte de cargas negativas (elétrons) na hematita pura. Tal valor é considerado como sendo o valor de energia necessária, para que ocorra os saltos das cargas positivas de um cátion de Fe para o outro [67]. Tantos parâmetros desconhecidos estão envolvidos neste modelo que apenas uma discussão qualitativa pode ser dada.

Mesmo utilizando-se de dois modelos de condução elétrica, a resistividade elétrica da hematita ainda é bastante elevada devido à baixa concentração e

mobilidade dos portadores de carga livre (elétrons - e^- ; vacâncias - h^\bullet). A alta resistividade à temperatura ambiente da hematita, está associada a uma das grandes desvantagens em sua aplicação [7], tendo como exemplo em componentes eletrônicos. Apesar disso, tal problema pode ser facilmente superado, visto que a condutividade elétrica à temperatura ambiente de um sólido semiconductor pode ser aumentada devido a utilização de elementos dopantes [7,70].

Nos semicondutores cerâmicos, a adição destes dopantes, evidencia-se pela introdução de defeitos pontuais, que são caracterizados pela ausência (vacância) ou excesso (intersticiais/substitucionais) de átomos em relação a configuração normal da sua estrutura cristalina, o que acaba afetando diretamente as características elétricas destes materiais [17,70].

Tais defeitos pontuais, são ocasionados por agitação térmica, adição de dopantes ou também por uma variação da estequiometria resultante dos processos de oxirredução [1]. Estes átomos dopantes contribuem para a densificação de portadores majoritários (elétrons) ou minoritários (vacâncias), promovendo o transporte de cargas livres no semiconductor, podendo ser chamados de doadores ou aceptores dependendo da valência do átomo dopante em relação a valência do átomo dopado. Além disso, a dopagem tem sido amplamente empregada com os mais diferentes tipos de dopantes, a fim de proporcionar melhores propriedades tais como: densificação, tamanho de grão e condutividade elétrica [70].

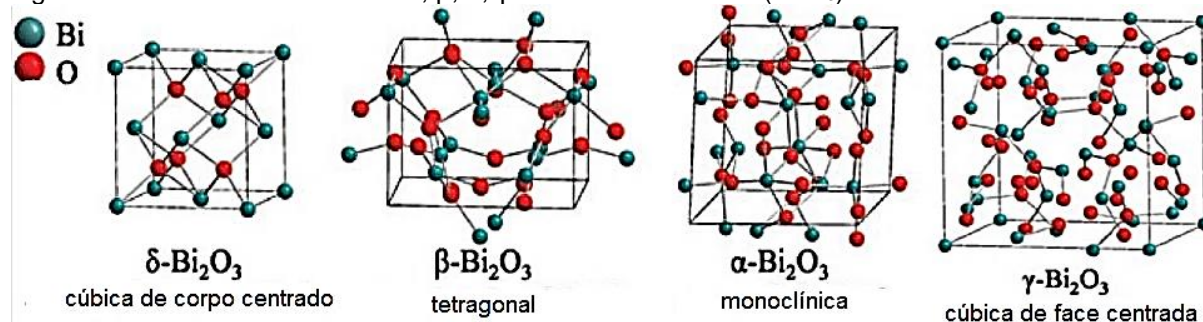
A técnica de dopagem pode aumentar muito a condutividade elétrica tanto da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ do tipo-p quanto da hematita do tipo-n. Segundo estudos, a dopagem da hematita, tipo-p ou tipo-n, é geralmente discutida como sendo via substituição catiônica direta por dopantes, desta maneira, o termo “dopagem” refere apenas a substituição e não a adição de átomos intersticiais [7]. Em vista disso, pode se observar que as características elétricas da hematita são então altamente dependentes do teor dos defeitos pontuais introduzidos em sua rede cristalina, através da utilização de elementos dopantes. No entanto, o entendimento da produção destes defeitos, a maneira de como interagem com a rede e entre si, apresentam muitas dúvidas, sendo necessárias confirmações experimentais para correlacioná-los corretamente com suas propriedades elétricas e aplicações.

3.4 ÓXIDO DE BISMUTO (Bi_2O_3)

O Bismuto é um elemento raro, ocorrendo livre em rochas e mais comumente associado a outros minerais. Como um elemento semimetálico estável o bismuto possui coloração branca, baixa pureza e baixa dureza. O bismuto tem dois estados de oxidação importantes o Bi^{3+} e Bi^{5+} , sendo a forma trivalente a mais comum e estável [71]. Quando é convertido em forma de óxido (Bi_2O_3), tem diversas aplicações, devido à o alto índice de refração, permissividade dielétrica, alta condutividade iônica, fotocondutividade e fotoluminescência, além de ser considerado seguro e com toxicidade desprezível [72]. Devido as suas características peculiares é muito utilizado na indústria de cerâmica, vidro e eletrônica, apresentando aplicações promissoras em vários campos, incluindo sensores de gás, células a combustível de óxidos sólidos, fotocatalizadores, capacitores e as cerâmicas elétricas.

O polimorfismo descreve a existência de cinco diferentes estruturas cristalinas com uma única composição: α , β , γ , δ e mais recentemente a fase ϵ - Bi_2O_3 [71,72]. Cada polimorfo possui estrutura cristalina e propriedades ópticas, elétricas e mecânicas diferentes e, diferentes procedimentos de síntese podem levar a diferentes fases do Bi_2O_3 [72]. Em temperatura ambiente a fase α - Bi_2O_3 (monoclínica) é a mais estável. A temperatura de 729°C transforma-se em δ - Bi_2O_3 (cúbico de face centrada) sendo estável até 830°C , onde atinge o seu ponto de fusão. Por resfriamento, as duas fases metaestáveis podem ser obtidas, (tetragonal) β - Bi_2O_3 à 650°C e a fase (cúbica de corpo de centrado) γ - Bi_2O_3 à 639°C , que pode ainda se transformar na fase α - Bi_2O_3 na faixa de temperatura de 650 a 500°C [71]. Na Figura 9 são representadas as estruturas cristalinas das células unitárias dos quatro polimorfos mais comuns de Bi_2O_3 as fases: α (monoclínico), β (tetragonal), γ (cúbica de corpo centrado) e δ (cúbica de face centrada).

Figura 9. Modelos das estruturas δ , β , α , γ do óxido de bismuto (Bi_2O_3).



Fonte: Adaptado de WEBER M. et al. Investigations on the growth of bismuth oxide clusters and the nucleation to give metastable bismuth oxide modifications. *Zeitschrift fur Krist – Cryst Mater.* v. 232, p. 185-207, 2017 [72].

O óxido de bismuto (Bi_2O_3) é um semicondutor do tipo p, com gap de 2,8 eV, quando nas fases α e δ ou do tipo n na fase β , em grande parte das vezes é comumente reportado apenas como tipo p, porque referem-se apenas a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [74]. O polimorfo α do óxido de bismuto, é o mais comumente reportado na literatura, sendo estável a temperatura ambiente e vem se mostrando muito atraente, devido suas propriedades eletrônicas e sua elevada condutividade iônica sob forma de óxido cerâmico [71].

Dependendo do método de síntese e dos óxidos precursores, obtém-se diferentes estruturas cristalinas para o óxido de bismuto. Muitas técnicas são empregadas para a síntese deste óxido cerâmico como por exemplo, síntese em estado sólido, método sol-gel hidrolise, síntese por meio hidrotermal, síntese por precipitação em solução aquosa e síntese de combustão em solução [72].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 OBTENÇÃO DA COMPOSIÇÃO

Para o desenvolvimento dos sistemas varistores a base de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopada, foram utilizados os pós cerâmicos de partida: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Aldrich) e Bi_2O_3 (Riedel), com grau de pureza analítica. Os óxidos cerâmicos precursores, foram misturados pelo método convencional de mistura de óxidos. As dopagens estequiometricamente calculadas em porcentagem em mol e as quantidades resultantes obtidas dos sistemas, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Dopagens esquiométricas calculadas em porcentagem molar dos sistemas.

Sistemas	Fe_2O_3 (% em mol)	Bi_2O_3 (% em mol)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	100,00	–
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	99,50	0,50
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	99,00	1,00
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	98,50	1,50
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	98,20	1,80
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	98,00	2,00
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	97,50	2,50
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	97,00	3,00

Fonte: O autor.

As nomenclaturas utilizadas neste estudo, para os sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ preparados, estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Nomenclatura utilizada para os sistemas.

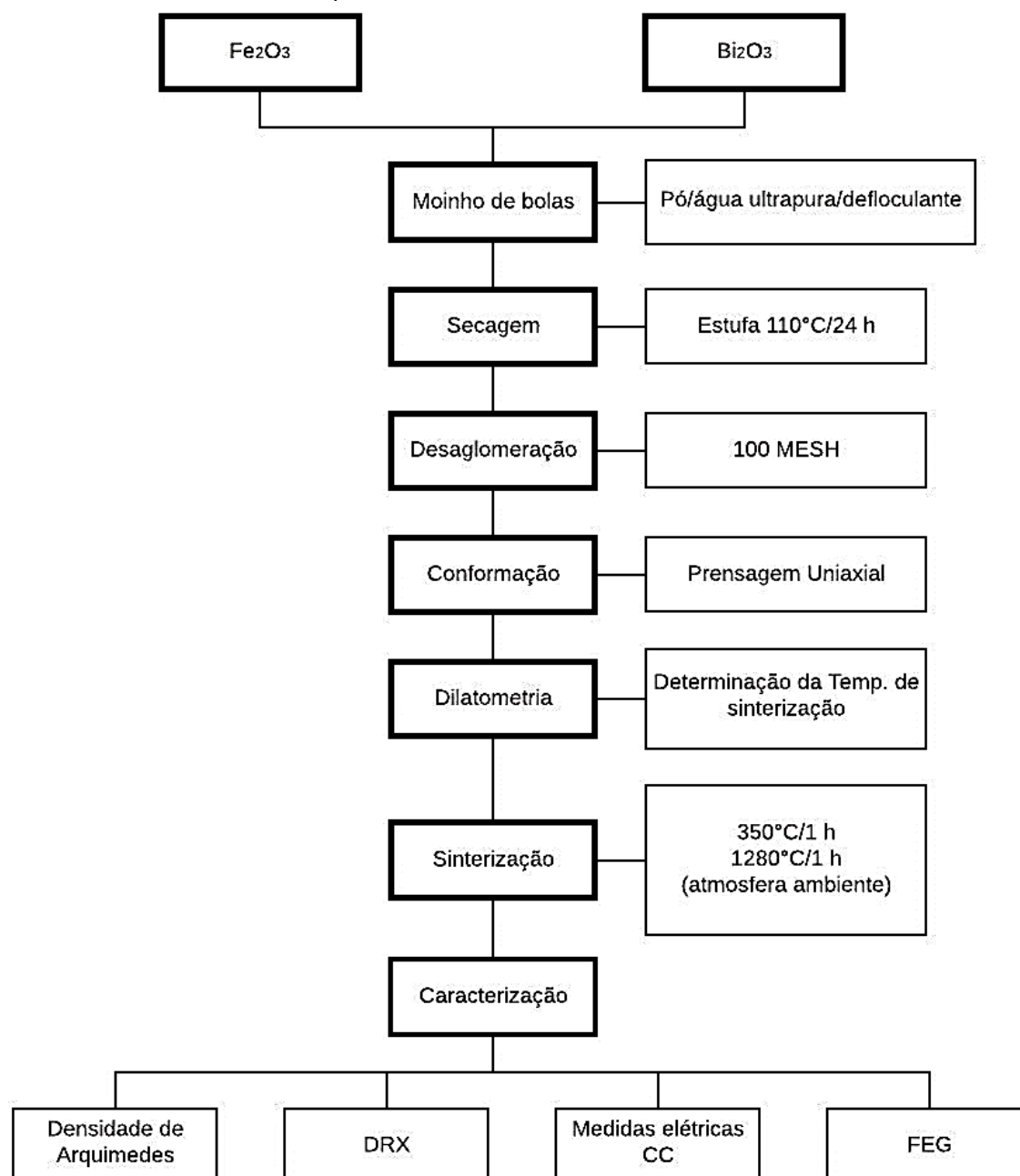
Sistemas (% em mol)	Nomenclatura utilizada
100% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_2O_3 puro
99,50% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,5% Bi_2O_3	FeBi0,5%
99,00% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,0% Bi_2O_3	FeBi1,0%
98,50% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,5% Bi_2O_3	FeBi1,5%
98,20% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1,8% Bi_2O_3	FeBi1,8%
98,00% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 2,0% Bi_2O_3	FeBi2,0%
97,50% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 2,5% Bi_2O_3	FeBi2,5%
97,00% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 3,0% Bi_2O_3	FeBi3,0%

Fonte: O autor.

4.2 PROCESSAMENTO

A sequência de processamento, utilizada para a obtenção dos sistemas binários varistores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, esta apresentada no fluxograma da Figura 10, bem como as caracterizações realizadas para o sistema Fe_2O_3 puro e dopados.

Figura 10. Fluxograma do procedimento experimental proposto para realização deste estudo. DRX: difração de raios X; medidas elétricas por CC: corrente contínua; FEG: microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.



Fonte: O autor.

Os pós dos óxidos cerâmicos de partida, foram inicialmente pesados em balança analítica, marca OHAUS EXPLORER, para se obter uma estequiometria controlada. Após a pesagem, os pós foram adicionados em um jarro de polietileno de alta densidade, com capacidade para 125 ml, contendo em seu interior bolas de zircônia (ZrO_2) com 9,5 mm de diâmetro, correspondendo a 1/3 do volume do jarro.

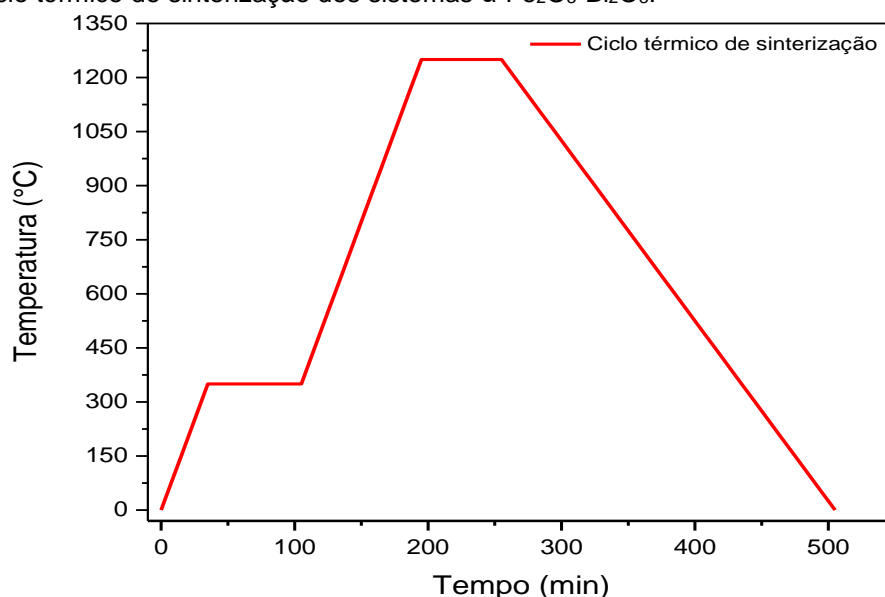
Para a obtenção dos sistemas varistores binário $\alpha-Fe_2O_3-Bi_2O_3$, foram realizadas a moagem e homogeneização dos pós dos óxidos de $\alpha-Fe_2O_3$ e Bi_2O_3 , durante 8 horas em moinho de bolas com velocidade ajustável, utilizando como meio de moagem, água ultra-pura, na proporção 1:3 massas/águas, junto a uma gota de poliacrilato de amônio ($PAA-NH_4^+$) como dispersante. Após esta etapa, as suspensões cerâmicas obtidas foram secas em estufa a $110^\circ C$ por aproximadamente 24 horas, e os pós cerâmicos secos resultantes da secagem, foram então desaglomerados, em peneira de malha 100 mesh, e armazenados.

Dos pós de cada sistema binário preparado, assim como do pó de $\alpha-Fe_2O_3$ pura, foram obtidas 5 amostras compactadas a verde, com aproximadamente 0,450 g. Estas amostras a verde foram conformadas, no formato de discos, por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica a temperatura ambiente. Para a conformação, foi utilizado um molde metálico de base móvel com 13 mm de diâmetro e as amostras apresentaram espessura de 1,1 mm após a prensagem uniaxial, a pressão de 4,5 MPa. Da mesma forma, para a realização dos ensaios dilatométricos, foram conformadas 8 amostras para cada sistema estudado (Tabela 1.), com 5 mm de diâmetro e 7 mm de espessura, com pressão de 5 MPa.

Na sequência, tomando como base, os resultados obtidos dos ensaios de dilatométrie, foram estabelecidas as condições necessárias para o tratamento térmico de sinterização dos sistemas estudados, adotando para isto, de $1280^\circ C$ com tempo de patamar por 1 hora.

As amostras compactadas a verde, com 13 mm de diâmetro, foram colocadas em “barquinhas” de alumina e levadas a um forno convencional da marca INTI, para o processo de sinterização. Todas as amostras, foram sinterizadas em atmosfera ambiente, com razão de aquecimento e resfriamento de $10^\circ C/min$, a temperatura de $1280^\circ C$ por 1 hora, em um ciclo térmico de sinterização, que apresenta a presença de um patamar intermediário por 1 hora a temperatura de $350^\circ C$, conforme representado na Figura 11.

Figura 11. Ciclo térmico de sinterização dos sistemas α -Fe₂O₃-Bi₂O₃.



Fonte: O autor.

Após o processo de sinterização, as caracterizações das amostras dos sistemas α -Fe₂O₃-Bi₂O₃ estudados foram divididas em três etapas: Propriedades físicas, microestruturais e elétricas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Caracterização Física

4.3.1.1 Dilatometria

Para estabelecer a melhor faixa de temperatura para a realização do tratamento térmico de sinterização, foi necessário o emprego de estudos dilatométricos dos sistemas (descritos na tabela 1). As amostras a verde destes sistemas foram conformadas por prensagem uniaxial, no formato de cilindros, com 5 mm de diâmetro e 7 mm de espessura, foram aquecidas a uma taxa constante de 10°C/min até a temperatura de 1350°C em atmosfera ambiente, por meio de um dilatômetro NETZSCH modelo 402EP disponibilizado pelo Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Durante a análise térmica dilatométrica, foram aferidas as variações dimensionais (retração linear), das amostras a verde de cada sistema em função da temperatura de sinterização, a fim de se obter a máxima densificação/retração microestrutural.

4.3.1.2 Densidade de Arquimedes

Para determinar a densidade do material, após o processo de sinterização, duas medidas diferentes foram utilizadas: a densidade aparente e relativa. As medidas foram realizadas em 5 amostras de cada sistema sinterizado, utilizando-se o princípio de Arquimedes, com o objetivo de se verificar a real densificação dos sistemas α - Fe_2O_3 - Bi_2O_3 . Para a determinação da densidade de Arquimedes foram efetuadas as medidas da massa seca, massa submersa e massa das amostras. Os resultados das medidas foram calculados com a Equação (14).

$$DA_R = \frac{M_s}{M_i + M_u} DA \quad (14)$$

Onde, DA_R e DA são respectivamente a densidade aparente e a densidade da água a temperatura em que foi realizada a análise, M_s é a massa seca determinada logo após a sinterização, M_i a massa da amostra submersa em água e M_u a massa da amostra medida logo após imersão por 24 horas em água.

Para a obtenção da densidade relativa (DR), foi empregue a razão de densidade aparente de cada sistema pela densidade teórica da hematita, $5,26 \text{ g/cm}^3$.

4.3.1.3 Difração de Raios X

Para investigar a estrutura cristalina e a influência do óxido de bismuto na formação de diferentes fases nas amostras cerâmicas sinterizadas, foram realizadas medidas de difratometria de raios X, em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV, disponibilizado pelo C-LABMU, da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As medidas foram realizadas, utilizando-se o método pó, com velocidade de $2^\circ/\text{min}$ de 5° até 90° em modo contínuo. Depois de obtido o registro dos planos cristalográficos, com suas respectivas intensidades, utilizou-se o programa Crystalgraphica Search-Match para realizar uma análise comparativa e fornecer as fases presentes no material.

4.3.2 Caracterização Microestrutural

4.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo - FEG

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para análise da superfície das amostras cerâmicas sinterizadas, possibilitando a caracterização do tamanho de grão e das fases cristalinas presentes na microestrutura. O procedimento consistiu, no preparo das amostras para relevar os contornos de grãos do material. As amostras foram embutidas em resina poliéster, lixadas com lixas de granulometria de 240 a 600, polidas com soluções de alumina de granulação 1 μm e 0,3 μm , desembutidas e atacadas termicamente a 1230°C e por último revestidas de uma fina camada de ouro, pelo processo de metalização.

Para a análise morfologia das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopada com Bi_2O_3 , foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, modelo FEG Mira 3, da marca TESCAN, disponibilizado pelo C-LABMU, da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para a identificação e quantificação percentual dos elementos químicos presentes nos grãos e nas regiões de contornos de grãos das amostras sinterizadas foi realizado um mapeamento dos componentes da microestrutura utilizando a técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Com base nas imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo obtidas, foi calculado o tamanho médio de grãos (\bar{d}), para cada sistema estudado, com o auxílio do programa de análise de imagens *Image Pro Plus*, empregando o Método de Interceptos, de acordo com a norma ASTM E-112 [75].

4.3.3 Caracterização Elétrica

Para a caracterização elétrica CC, as amostras cerâmicas sinterizadas foram lixadas para obtenção de espessuras de aproximadamente 0,9 mm, com faces planas e paralelas. Em seguida, utilizando uma metalizadora, marca SHIMADZU, foi depositado via plasma, uma fina camada de ouro (Au) com área circular de 3 mm de diâmetro, sobre ambas as faces de cada amostra cerâmica, com o intuito de formar os contatos elétricos ôhmicos (eletrodos). A metalização, ou seja, aplicação da camada de ouro foi importante para que a tensão aplicada na cerâmica se espalhe

homogeneamente por toda a superfície da amostra sem que haja região de maior concentração de fluxo de corrente [1].

4.3.3.1 Medidas de corrente contínua em temperatura ambiente

Para a obtenção de informações sobre as propriedades elétricas dos sistemas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, medidas elétricas de diferença de potencial (V) em função da intensidade de corrente (I), das amostras, foram realizadas a temperatura ambiente através do equipamento KEITHLEY modelo 2410 que atua como fonte de tensão medidora de corrente contínua (CC), com tensões de até 1100 V e correntes de até 10 mA.

As curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado (J x E), características de varistores cerâmicos, para todos os sistemas, foram obtidas pela medida de corrente elétrica (I) gerada quando a amostra é submetida a uma diferença de potencial (V), cujas relações são mostradas nas Equações (15) e (16), em que (L) corresponde a espessura da amostra e (A) a área do eletrodo depositado na superfície da amostra.

$$E = \frac{V}{L} \quad (15)$$

$$J = \frac{I}{A} \quad (16)$$

Para investigar o comportamento não-ôhmico dos sistemas, foram plotadas as curvas de \ln de J em função de \ln de E , para obtenção dos valores dos coeficientes de não linearidade (α), determinados para cada amostra, entre os pontos 1 mA/cm² e 10 mA/cm²; 10 mA/cm² e 50 mA/cm²; e 50 mA/cm² e ponto de máxima corrente mA/cm², com a Equação (4), já descrita anteriormente. Por definição, o valor do campo elétrico de ruptura (E_r) foi determinado, quando à densidade de corrente elétrica que atravessa a amostra, é igual a 1 mA/cm². A correntes de fuga (I_f) foi determinada, como sendo a corrente que atravessa a amostra quando o campo elétrico atingiu 80% do valor do campo elétrico de ruptura (E_r). Para o cálculo da tensão por barreiras (V_b),

foi levado em consideração o tamanho médio de grãos, a espessura (D) e o campo elétrico de ruptura (E_r) de cada amostra dos sistemas.

4.3.3.2 Medidas de corrente contínua em função da temperatura

Após seleção das melhores amostras de cada sistema sistemas α -Fe₂O₃-Bi₂O₃, foram realizadas as medidas de diferença de potencial versus intensidade de corrente em função da temperatura, variando a temperatura de 19°C a 300°C, com intervalos que variaram próximo de 20 a 30°C. Para realizar as medidas de ($V \times I$), foram utilizados a fonte de tensão estabilizada KEITHLEY modelo 2410 e um forno de baixa inércia, acoplado a um controlador de temperatura, construído especialmente para esse tipo de medida elétrica [76]. Os equipamentos citados encontram se na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Posterior a plotagem das curvas ($J \times E$) e ($\ln J$ versus $\ln E$), foi possível então avaliar as propriedades elétricas dos sistemas em função da temperatura, por meio dos cálculos dos coeficientes de não-linearidade (α), campo elétrico de ruptura (E_r), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreiras (V_b), dentro dos mesmos parâmetros estabelecidos anteriormente.

Admitindo-se que a condução de corrente segue o modelo de emissões tipo Schottky, foram determinados para os sistemas varistores, os valores da altura (ϕ_b) e largura (ω) da barreira de potencial, aplicando a Equação (17), que representa esse modelo. Verificando que estas propriedades compõem uma função exponencial, aplica-se o logaritmo em ambos os lados da Equação (17).

$$\ln J = \ln(A_R) + 2 \ln(T) - \left(\frac{\phi_b}{k_B}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{\beta}{k_B T}\right) \left(E^{\frac{1}{2}}\right) \quad (17)$$

Onde, A_R é a constante de Richardson, T é a temperatura, k_B é a constante de Boltzmann ($8,614 \times 10^{-5}$ eV/K) e E é o campo elétrico.

A partir desta equação foram construídos gráficos de $\ln J$ em função de $E^{1/2}$, segundo os valores válidos obtidos da região linear das curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico ($J \times E$), ou seja, onde ($E < E_r$). Desse modo, foi possível através da inclinação das retas, determinar o valor da constante β , que é

inversamente proporcional à largura da barreira de potencial (ω), calculada pela Equação (18) [50].

$$\beta \propto \frac{1}{\sqrt{N\omega}} \quad (18)$$

Sendo, N é o número de grãos por unidade de comprimento e ω é a largura da barreira de potencial.

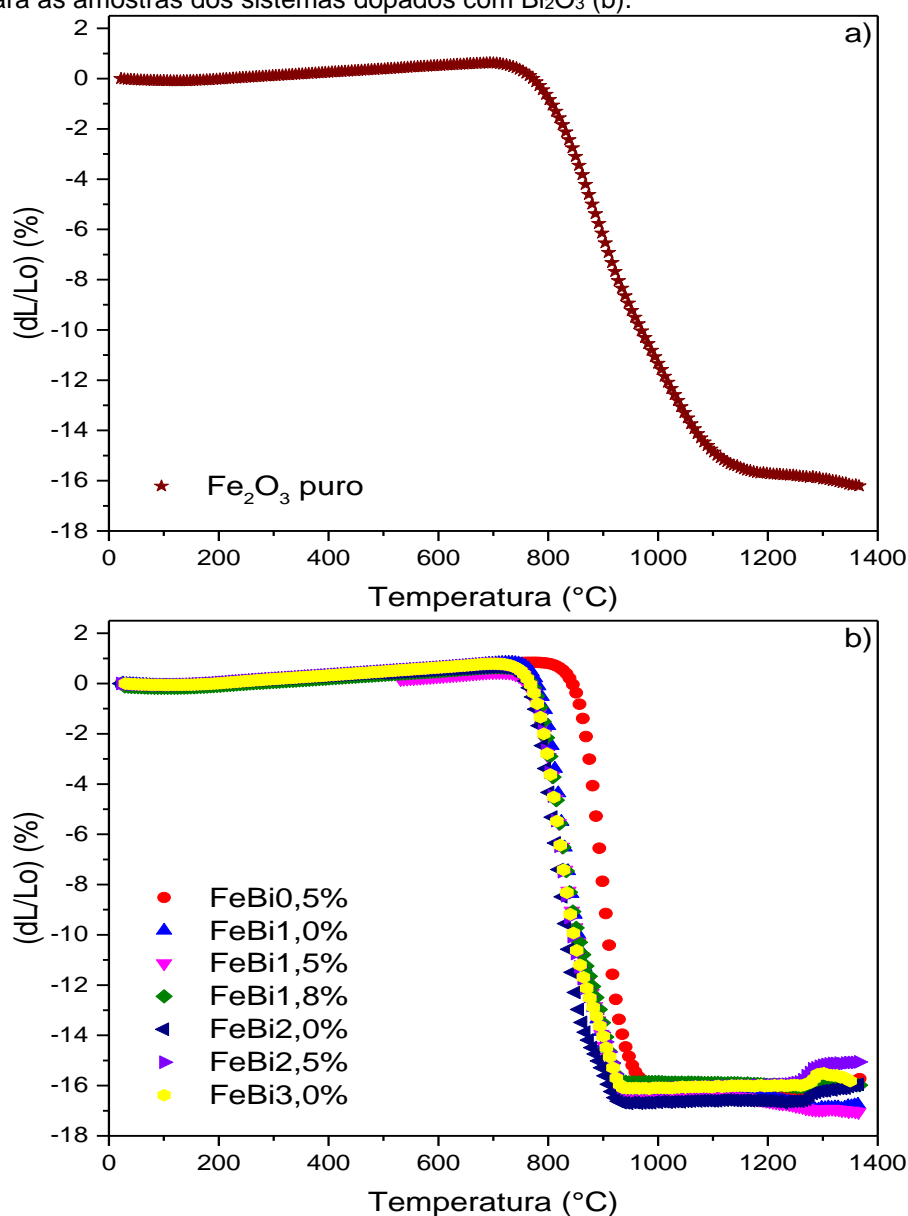
Para a determinação dos valores da altura da barreira de potencial (ϕ_b), foram obtidos os valores da intersecção da extrapolação dos gráficos $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ em $E^{1/2} = 0$, e plotado um novo gráfico $\ln J$ em função do inverso da temperatura ($1/T$), obtendo se uma reta cujo coeficiente angular é multiplicado pela constante de Boltzmann, obtendo assim o valor da altura da barreira de potencial para estes sistemas [50].

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 DILATOMETRIA

Para determinar a temperatura ideal de sinterização, as amostras preparadas foram caracterizadas por dilatometria, por meio de curvas de retração linear (dL/L_0) e de taxa de retração linear ($d(dL/L_0)/dT$) em função da temperatura de sinterização, para o sistema de α - Fe_2O_3 puro, e os sistemas dopados com Bi_2O_3 , conforme ilustrado nas Figuras 12 e 13.

Figura 12. Gráficos de retração linear em função da temperatura para as amostras do sistema Fe_2O_3 puro (a) e para as amostras dos sistemas dopados com Bi_2O_3 (b).

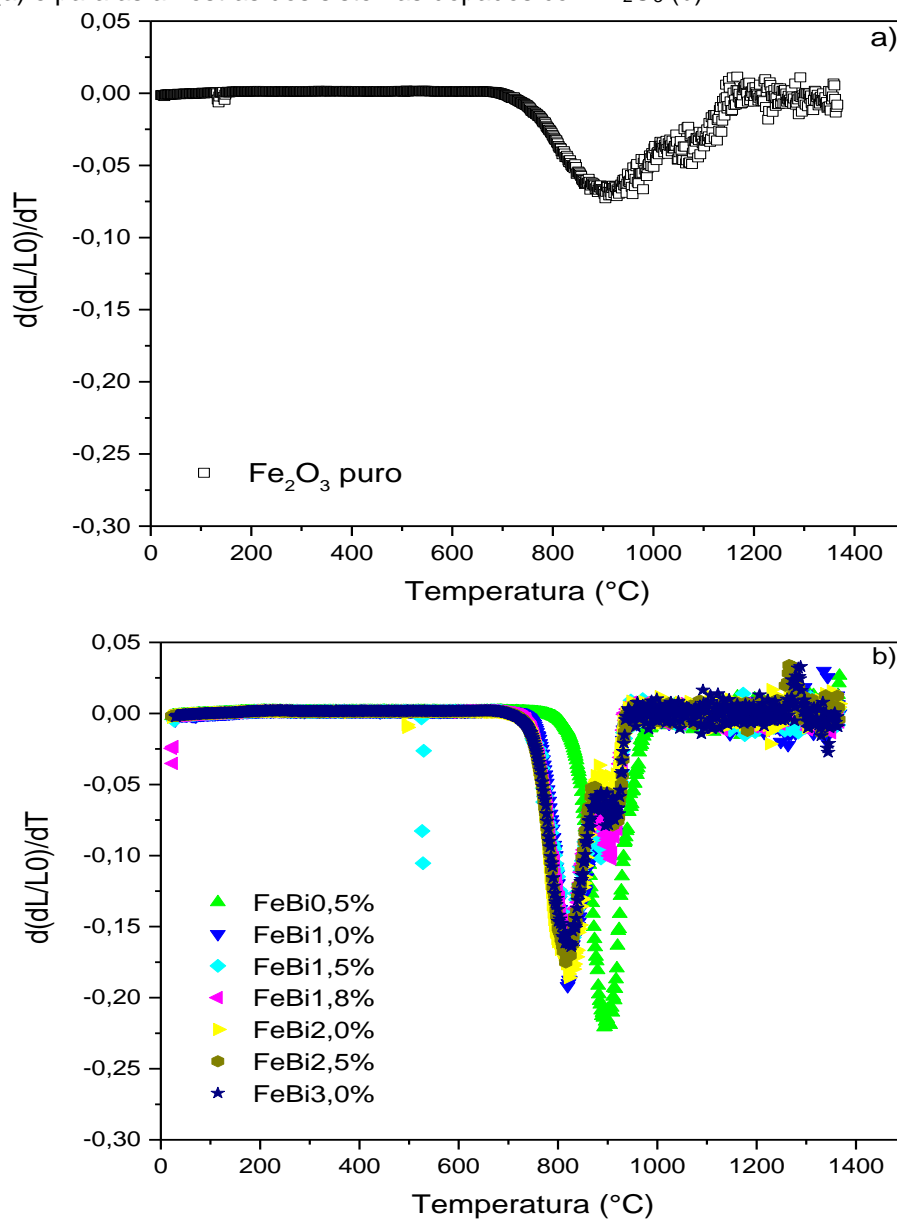


Fonte: O autor.

Como pode ser observado no sistema de hematita pura, Figura 12 (a), a curva de retração linear não apresentou variáveis no processo de densificação, iniciando o processo de sinterização próximo de 710°C. Pode se notar, a partir da análise da Figura 12 (b), que a adição do óxido de bismuto, influenciou no processo de sinterização dos sistemas dopados, visto que, as amostras contendo maiores concentrações deste dopante apresentaram maior retração linear. As curvas de retração linear foram deslocadas inicialmente, para maiores valores de temperatura de início de sinterização, no entanto, à medida que o teor de Bi_2O_3 aumentou, as curvas foram deslocadas novamente para menores valores de temperatura, em virtude das diferentes quantidades do dopante utilizadas. Para o sistema $\text{FeBi}0,5\%$ o início da sinterização ocorreu a aproximadamente 807°C e para o sistema com 3,0% de Bi_2O_3 , iniciou se próximo de 730°C. Há uma tendência de diminuição das temperaturas de início de sinterização com o aumento da concentração de Bi_2O_3 , nos sistemas a base de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Nas curvas dilatométricas de taxa de retração em função da temperatura, Figura 13 (a) e (b), observa-se que para os sistemas dopados, a faixa de temperatura em que ocorre a densificação é mais estreita, sendo que para o sistema de hematita pura esta diferença é acentuada. Percebe-se nas curvas a formação de picos de retração linear a temperaturas ligeiramente maiores do que a temperatura de máxima taxa de retração linear, localizados próximo de 1076°C para a amostra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura e a 895°C para a amostra $\text{FeBi}3,0\%$ dopada, estes picos provavelmente devem estar vinculados a diminuição de poros inter e intragranulares e a eliminação de poros maiores. Nota-se ainda que à medida que é aumento o teor de Bi_2O_3 , as derivadas das curvas dilatométricas deslocam-se para maiores valores de máxima taxa de retração linear com forte tendência de diminuição das temperaturas de máxima taxa de retração. Isso indica que o aumento de Bi_2O_3 aumenta a velocidade como ocorre a retração linear dos sistemas dopados.

Figura 13. Gráficos de taxa de retração linear em função da temperatura para as amostras do sistema Fe_2O_3 puro (a) e para as amostras dos sistemas dopados com Bi_2O_3 (b).



Fonte: O autor.

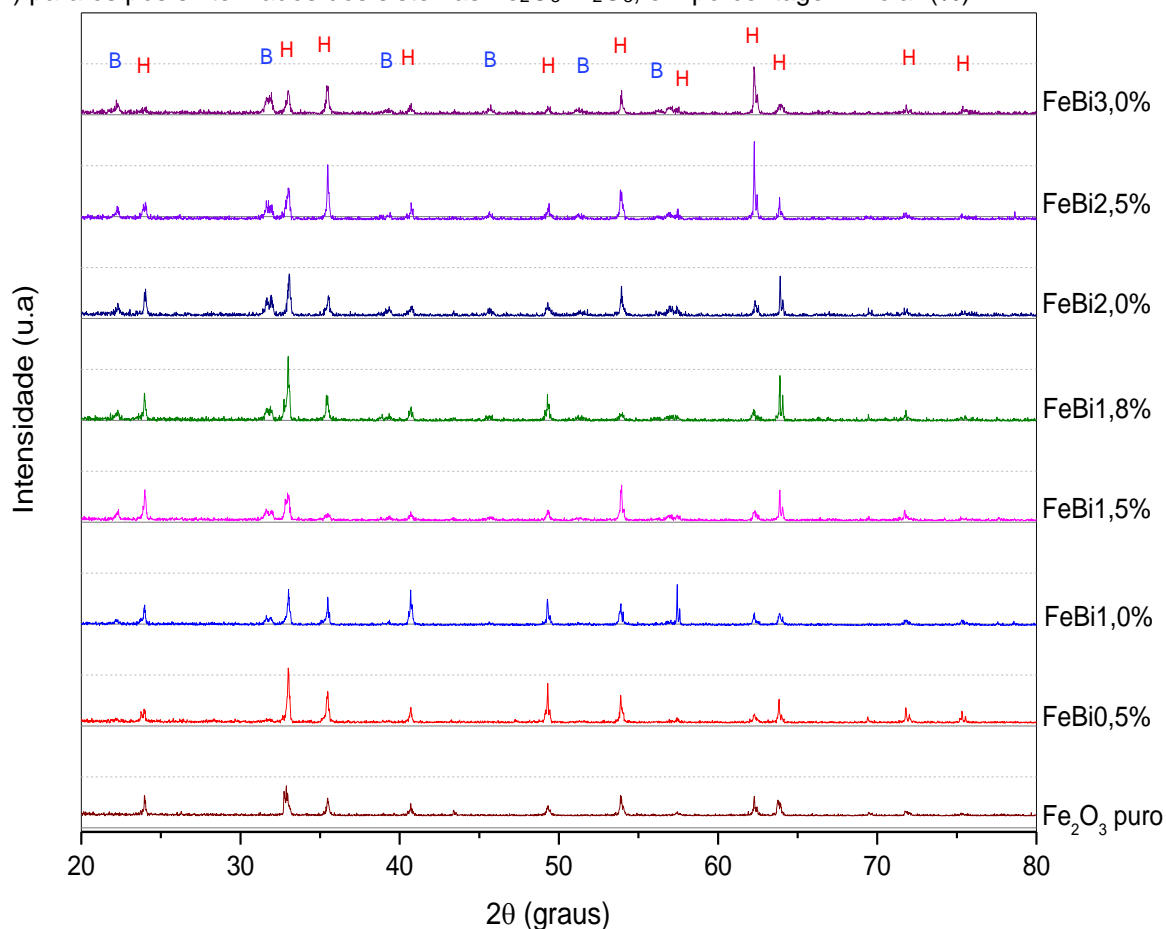
Ao serem comparadas as derivadas das curvas obtidas para os sistemas dopados com Bi_2O_3 , Figura 13 (b), com a derivada da curva obtida para o sistema de Fe_2O_3 puro, Figura 13 (a), percebe-se que o valor de máxima taxa de retração linear e o valor da temperatura de máxima taxa de retração linear, continuam sendo valores maiores para a amostra do sistema Fe_2O_3 puro. Desse modo, ao que parece, o dopante óxido de bismuto tende a atuar, reduzindo tanto a temperatura de máxima taxa de densificação, como também a taxa de densificação microestrutural das amostras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopada.

Com base nos valores das temperaturas de início e final de sinterização observadas nos estudos de dilatométrica, a temperatura de sinterização dos sistemas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, foi definida a 1280°C por 1 hora, com patamar intermediário de temperatura a 350°C com tempo de permanência de 1 hora, para eliminar a umidade presente nas amostras a verde.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na Figura 14 estão presentes os difratogramas obtidos para o estudo dos sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. As caracterizações das fases cerâmicas presentes foram realizadas por método computacional, e o difratograma obtido para a amostra Fe_2O_3 puro foi definido como sendo o padrão de difração utilizado. A indexação dos picos de difração mostrou a presença da fase cristalina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ referente ao pó precursor, e a formação de uma segunda fase conhecida como Ferrita de Bismuto (FeBiO_3) de rede cristalina romboédrica, pertence ao grupo espacial R-3c.

Figura 14. Difratogramas de raios X (DRX) com picos característicos das fases de α - Fe_2O_3 (H) e FeBiO_3 (B) para os pós sinterizados dos sistemas Fe_2O_3 - Bi_2O_3 , em porcentagem molar (%).

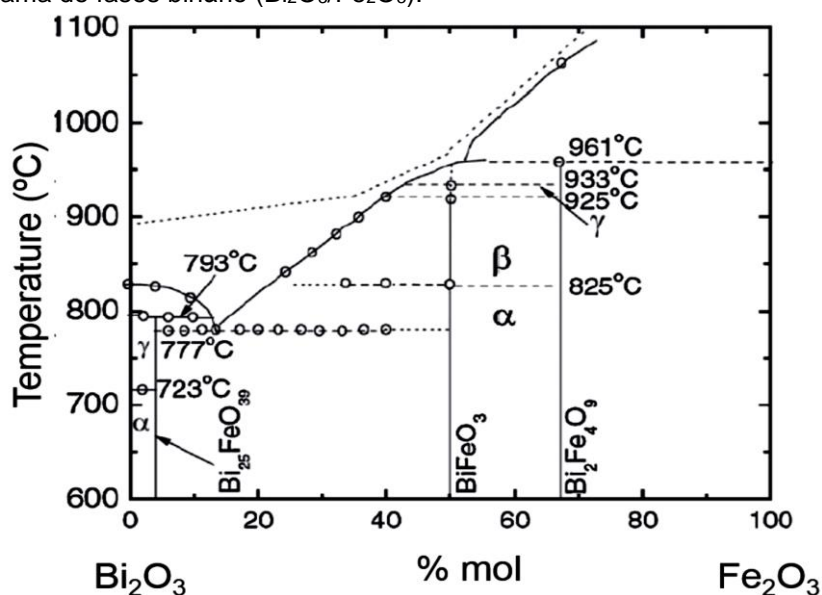


Fonte: O autor.

Nos difratogramas obtidos, foi observado que a partir da amostra FeBi1,0% já é possível identificar a presença de picos de difração, com intensidades pouco definidas, mas que são picos característicos da fase cerâmica FeBiO_3 .

Para formação da fase FeBiO_3 monofásica, são necessárias partes iguais dos óxidos de bismuto e ferro, numa proporção 1:1, conforme apresentado no diagrama de fases do sistema binário ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$), na Figura 15 [77]. Foi identificado que, a formação da FeBiO_3 , ocorre em uma região bem estreita do diagrama, com ponto eutético a 777°C , com elevadas temperaturas de decomposição.

Figura 15. Diagrama de fases binário ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$).



Fonte: BERNARDO, M.S. Synthesis, microstructure and properties of BiFeO_3 -based multiferroic materials: A review. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.** v. 53, p. 1-14, 2014 [77].

Apesar das inúmeras aplicações práticas possíveis da FeBiO_3 [78], um grande problema diretamente vinculado a sua obtenção, é normalmente encontrado ao se trabalhar com este material cerâmico. Estudos comprovam que mesmo utilizando-se de vários métodos de síntese para a obtenção da FeBiO_3 monofásica, é comum o aparecimento de fases secundárias indesejáveis durante a formação do composto puro [77,78]. A presença dessas fases cerâmicas, tais como: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ e $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_{24}\text{O}_{57}$, no composto monofásico acabam sendo prejudiciais para algumas das propriedades elétricas e ferroelétricas do material [78]. Estes estudos sugerem que a existência das fases secundárias, se devem a metaestabilidade do composto [77,78], a não estequiometria ou ainda por conta da volatilização parcial do Bi_2O_3 durante os tratamentos térmicos ou processos de sinterização do composto [78,79].

Nos sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estudados, a identificação da FeBiO_3 por difração de raios X (DRX), deve-se ao fato do íon de Bi^{3+} , possuir raio iônico superior ao raio iônico do íon de Fe^{3+} , respectivamente entre 1,17 Å e 0,65 Å, para o mesmo número de coordenação 6 [80]. Como consequência disso, durante a sinterização dos sistemas binários, os íons de Bi^{3+} , não são capazes de serem incorporados a matriz da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, desta forma, sendo razoável a espera que estes íons dopantes, segreguem para as regiões de interface (contornos de grão) dos sistemas a base de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

5.3 DENSIDADE DOS SISTEMAS SINTERIZADOS

A Tabela 3 apresenta a variação obtida das densidades aparente e relativa, com os seus respectivos desvios padrões, para as amostras estudadas, do sistema Fe_2O_3 puro e dos sistemas binários de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Foi observado que, o dopante Bi_2O_3 , causou diminuição na densidade relativa da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Considera-se que esta baixa densificação dos sistemas binários, pode ter sido causada em razão da presença de uma elevada porosidade em suas microestruturas, indicando que a adição do dopante aumentou a porosidade da matriz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dos sistemas estudados, uma vez que, poros microestruturais presos aumentam a distância de difusão próximo das regiões de contornos de grão do material, inibindo o processo de densificação cerâmico [81].

A presença desta elevada porosidade microestrutural, pode ter sido causada em razão da alta volatilidade que o óxido de bismuto, apresenta durante os processos de sinterização do material cerâmico, visto que, para este óxido precursor, o seu ponto de fusão é de aproximadamente 824°C [79], menor que a temperatura de sinterização utilizada para alcançar alta taxa de densificação dos sistemas estudados.

Tabela 3. Densidade aparente e relativa médias de cinco amostras para o sistema Fe_2O_3 puro e para os sistemas dopados com Bi_2O_3 , pós sinterização.

Sistemas (% em mol)	ρ_{aparente} (g/cm^3)	ρ_{relativa} (%)
Fe_2O_3 puro	$5,09 \pm 0,16$	97,18
FeBi0,5%	$4,96 \pm 0,06$	95,68
FeBi1,0%	$4,92 \pm 0,03$	93,93
FeBi1,5%	$4,86 \pm 0,07$	92,65
FeBi1,8%	$4,84 \pm 0,07$	92,42
FeBi2,0%	$4,89 \pm 0,05$	93,23
FeBi2,5%	$4,75 \pm 0,03$	90,67
FeBi3,0%	$4,73 \pm 0,02$	90,36

*Em relação a densidade teórica ($\rho_{\text{teórica}}$) da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 5,26 \text{ g/cm}^3$.

Fonte: O autor.

Considera-se ainda que, a diminuição gradativa da densidade para os sistemas varistores binários, venha a ter sido influenciada não apenas pela presença dos poros formados, mas igualmente, pela presença da fase cristalina FeBiO_3 . A formação desta fase nas regiões de interface dos grãos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, reduz a taxa de

densificação destes sistemas binários, o que pode ser confirmado pelos resultados obtidos de dilatométrica.

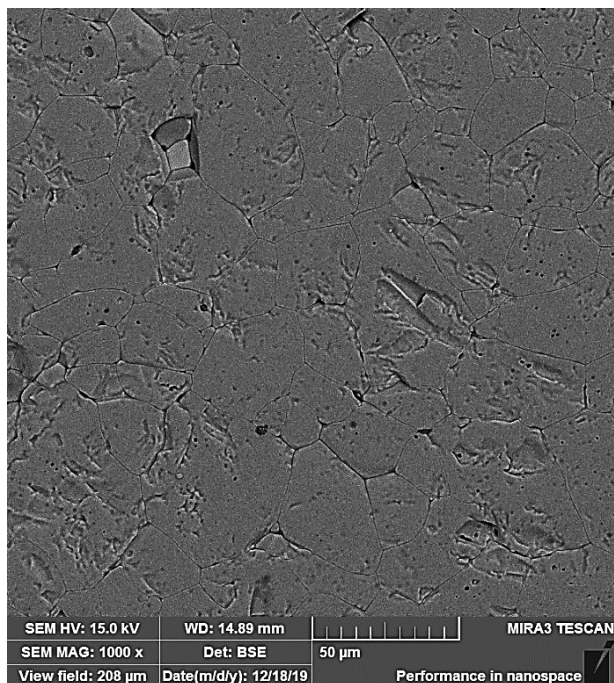
Foi observado que, devido a existência desta fase cerâmica FeBiO_3 , nas regiões de interface dos grãos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ocorre um retardamento da taxa de transporte de massa, e em vista disso acredita-se que, quanto maior for a concentração de FeBiO_3 , nos sistemas binários, maior será a redução da taxa de difusão nestas interfaces entre os grãos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dessa forma, durante a etapa de sinterização dos sistemas binários o processo de crescimento de grão predominará e, em contrapartida a taxa de densificação microestrutural sofrerá contínua redução.

Se tratando de cerâmicas varistoras, está elevada porosidade e baixa densificação, é um problema que deve ser evitado, visto que suas propriedades elétricas têm origem justamente nos contornos de grão do material, e neste caso, uma baixa densificação microestrutural corresponderá a poros presos nas regiões de contornos de grão, tornando estas cerâmicas prejudiciais e inoperantes como dispositivos varistores [5,19].

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (FEG)

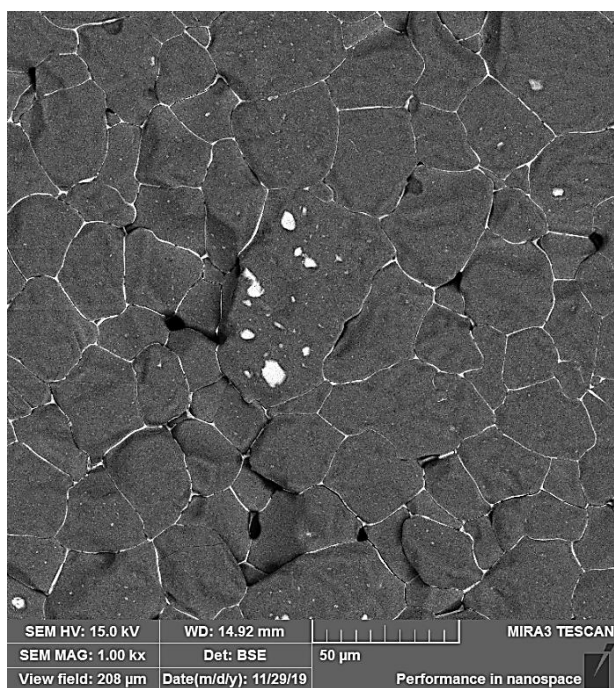
As caracterizações microestruturais realizadas para o sistema de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura e para os sistemas dopados com Bi_2O_3 são apresentadas nas Figuras 16 a Figura 23. Na Figura 16 está apresentada a micrografia da superfície da amostra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura, a microestrutura do material apresenta grãos com tamanhos heterogêneos, contornos de grão com pouca definição e irregulares, e também uma certa porosidade microestrutural. Foi identificada que existem pequenos poros inter e intragranulares visíveis na microestrutura da hematita.

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra Fe₂O₃ puro.



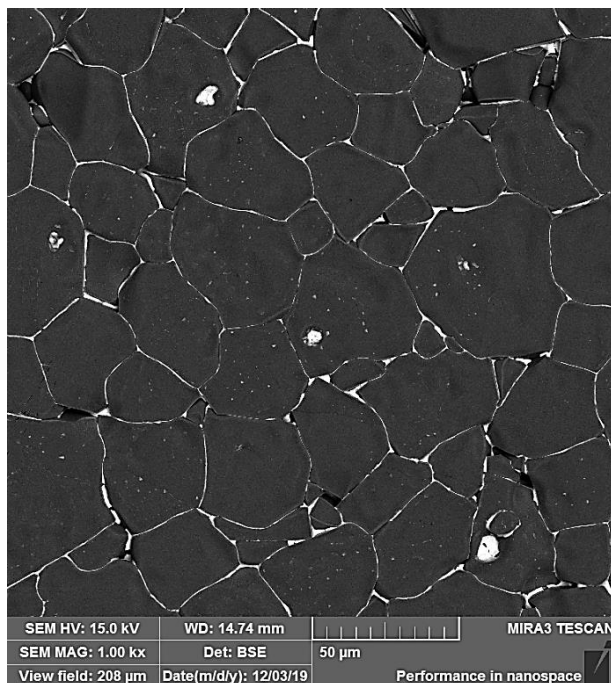
Fonte: O autor.

Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi0,5%.



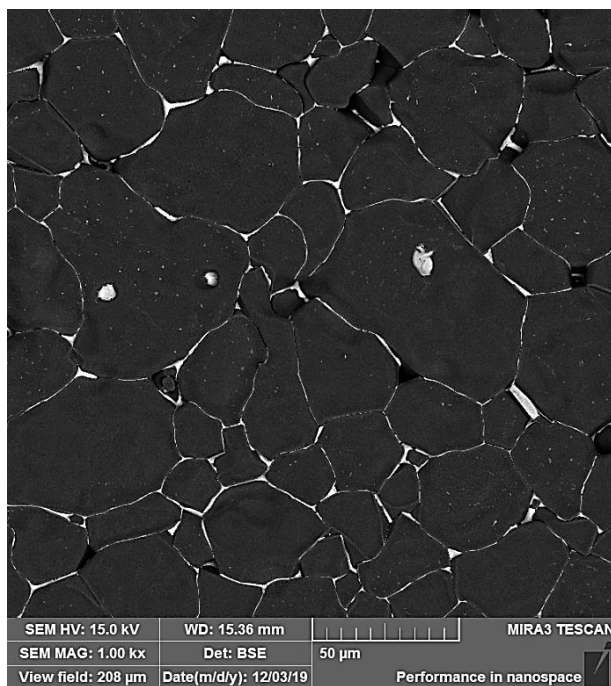
Fonte: O autor.

Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi1,0%.



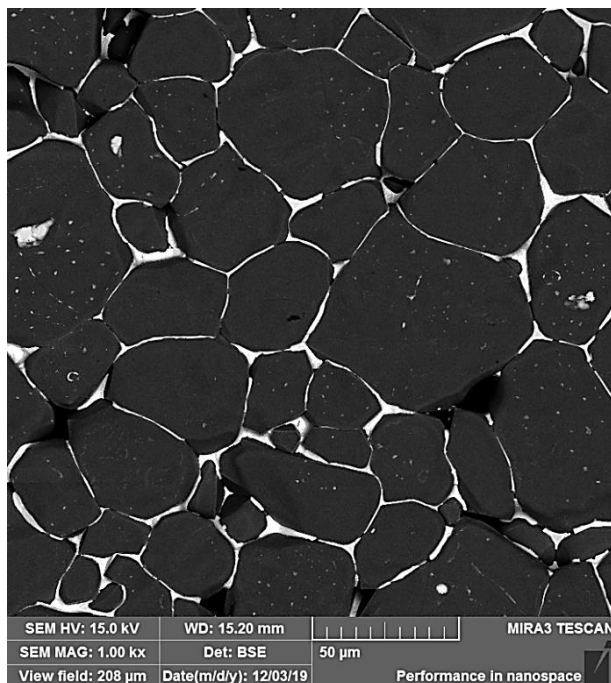
Fonte: O autor.

Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi1,5%.



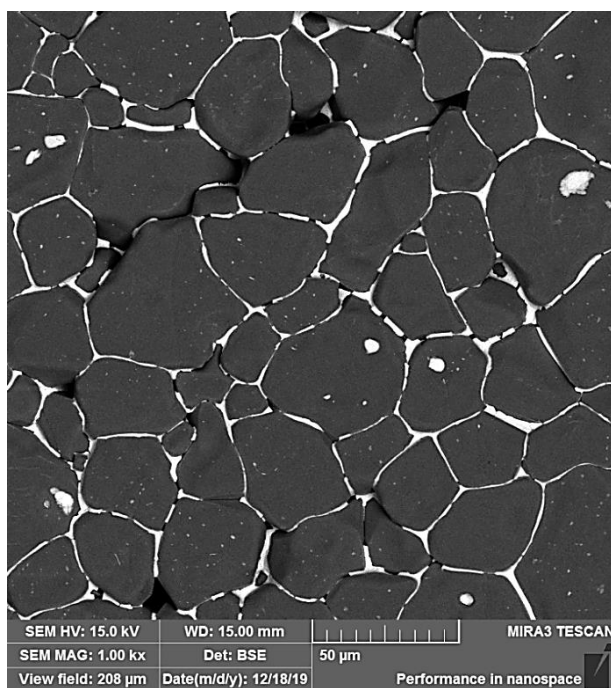
Fonte: O autor.

Figura 20. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi1,8%.



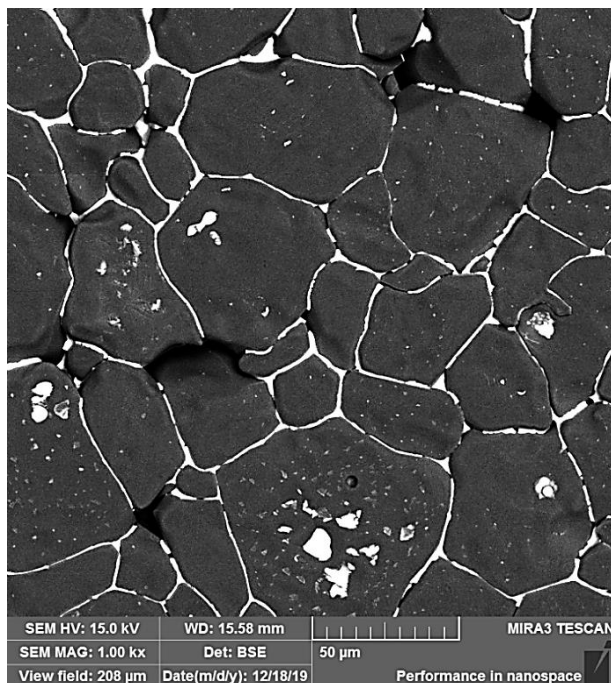
Fonte: O autor.

Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi2,0%.



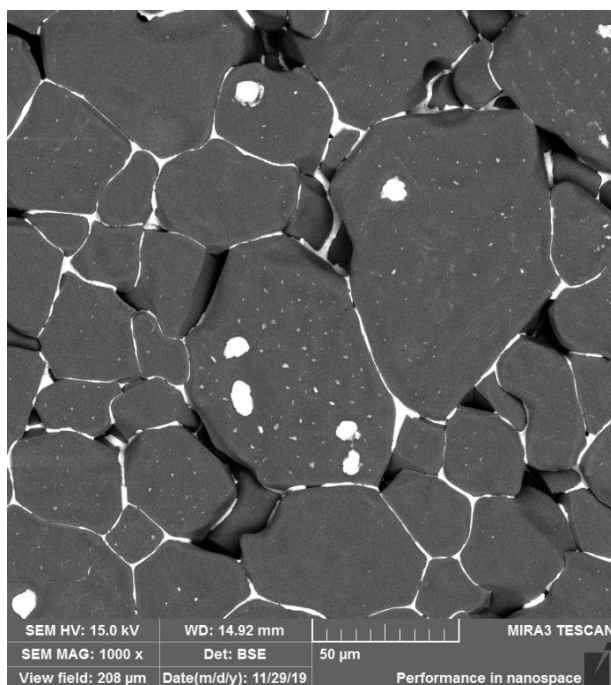
Fonte: O autor.

Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi2,5%.



Fonte: O autor.

Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo após sinterização a 1280°C/ 1h da amostra FeBi3,0%.



Fonte: O autor.

Nas Figura 17 a Figura 23, são indicadas as microestruturas das superfícies das amostras dos sistemas com 0,5, 1,0; 1,5; 1,8; 2,0; 2,5 e 3,0% em mol de Bi₂O₃. Nas micrografias, foi verificado, de forma geral, uma heterogeneidade microestrutural

nos sistemas. Nota-se nas microestruturas que existe uma grande concentração de segunda fase FeBiO_3 , em camadas intergranulares (parte clara nas micrografias) presente em todos os sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Esta fase cerâmica FeBiO_3 , está aprisionada em sua totalidade nas regiões de contornos de grão do material e dentro de alguns poros localizados no interior do grão de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mas em pequenas concentrações, possuindo apenas um efeito mais pronunciado a medida que a quantidade de Bi_2O_3 aumenta nas amostras dos sistemas.

Percebe-se que para as amostras com maiores concentrações de dopante, existe o aumento da porosidade em tamanho e quantidade, entre os grãos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta alta porosidade, pode ser explicada se for admitido que o dopante Bi_2O_3 esteja causando crescimento de grão no material. Assim, em maiores concentrações, acelerando o crescimento dos grãos microestruturais da matriz de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, provoca-se o aprisionamento dos poros presentes, diminuindo a eficiência de sua eliminação, durante a sinterização, resultando em uma elevada concentração de poros presos nos contornos de grão, prejudicando o processo de densificação dos sistemas dopados [81]. Conforme discutido anteriormente, nos resultados de densidades, este aumento acentuado da porosidade microestrutural, pode também estar correlacionado com a volatilização parcial do bismuto durante o processo de sinterização dos sistemas binários, ao que parece, à medida que se aumenta a concentração de Bi_2O_3 , se aumenta a quantidade parcial de bismuto volatilizado [77]. Comparando as imagens de FEG com os dados de densificação percebe-se que os sistemas com 2,5 e 3,0% em mol, com a maior proporção de segunda fase segregada são os sistemas menos densos.

Outra característica evidente nas micrografias é o crescimento pronunciado dos grãos. Este crescimento de baixa regularidade, é aumentado à medida que se diminui a densidade dos sistemas dopados. Os resultados do tamanho médio de grão (d), com os seus respectivos desvios padrão, são mostrados na Tabela 4. Como observado nos resultados, com o aumento do teor de bismuto, há o aumento do tamanho médio de grão na microestrutura dos sistemas varistores, pode se correlacionar este aumento, com ao tempo de patamar de sinterização e também com a formação da segunda fase cerâmica FeBiO_3 nas regiões dos contornos de grão do material cerâmico. Para a maioria dos sistemas binários estudados o tempo de 1 hora de patamar, foi suficiente para alcançar o estágio final de sinterização, estágio este

em que ocorre pouca ou quase nenhuma taxa de densificação microestrutural, prevalecendo apenas o crescimento de grão do material [1,33].

Tabela 4. Tamanho médio de grão para as amostras dos sistemas sinterizados a 1280°C por 1 hora, obtidos por FEG utilizando a norma ASTM-E112 [75].

Sistemas (% em mol)	d (μm)
Fe ₂ O ₃ puro	31,58 \pm 3,05
FeBi0,5%	24,82 \pm 1,14
FeBi1,0%	28,92 \pm 1,52
FeBi1,5%	32,15 \pm 1,06
FeBi1,8%	31,58 \pm 0,76
FeBi2,0%	36,52 \pm 2,78
FeBi2,5%	38,66 \pm 3,49
FeBi3,0%	36,40 \pm 2,36

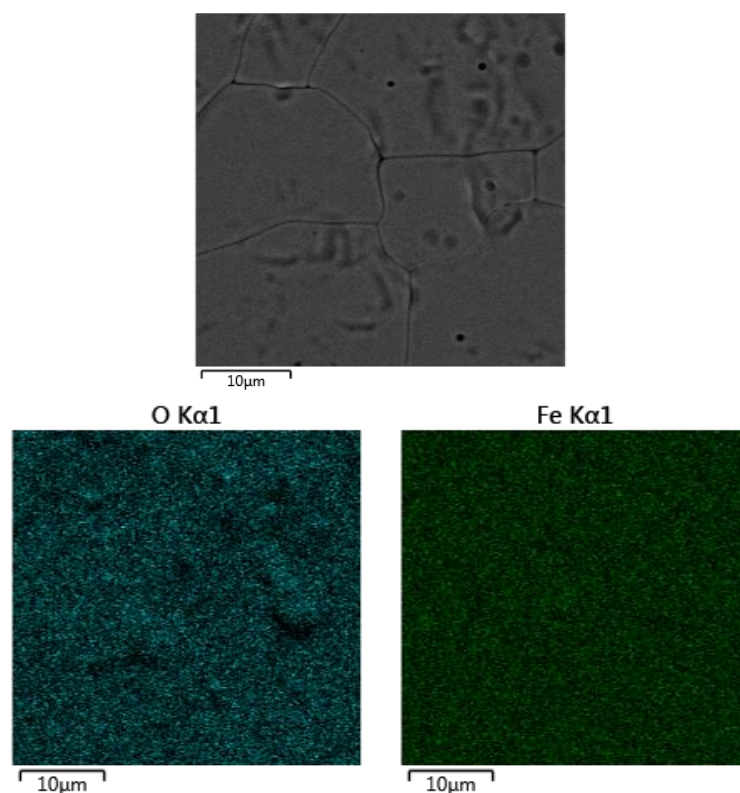
Fonte: O autor.

Nos resultados de tamanho médio de grão, apenas para os sistemas varistores FeBi0,5% e FeBi1,0%, ocorreu uma redução no tamanho médio de grão no material, sugerindo que quando a concentração de Bi₂O₃ é menor, ocorre a formação de pequenos precipitados da fase FeBiO₃ de forma descontínua nas regiões de contornos de grão da hematita e estes funcionam como ancora de crescimento de grão da matriz de α -Fe₂O₃, evitando assim o crescimento excessivo dos grãos do material. Estes precipitados não são encontrados ao longo de todo o contorno de grão do material são pontuais.

De fato, é possível supor que quando a concentração de Bi₂O₃ é menor que 1,0% em mol, o sistema não possui quantidade suficiente de bismuto segregado, para poder amenizar o processo difusional em todos os contornos de grão do material e, então a taxa de crescimento de grão no sistema é menor. No entanto, quando a concentração ultrapassa o valor de 1,0% em mol de óxido de bismuto, há o aumento do processo de segregação, ocasionando o aumento do composto cerâmico FeBiO₃ nos contornos de grão de α -Fe₂O₃, resultando assim no retardamento da cinética de sinterização e portanto, aumentando a taxa de crescimento de grão das amostras dos sistemas binário α -Fe₂O₃-Bi₂O₃. Este efeito também pode ser caracterizado como sendo o responsável pela diminuição da densidade aparente apresenta pelos sistemas binários.

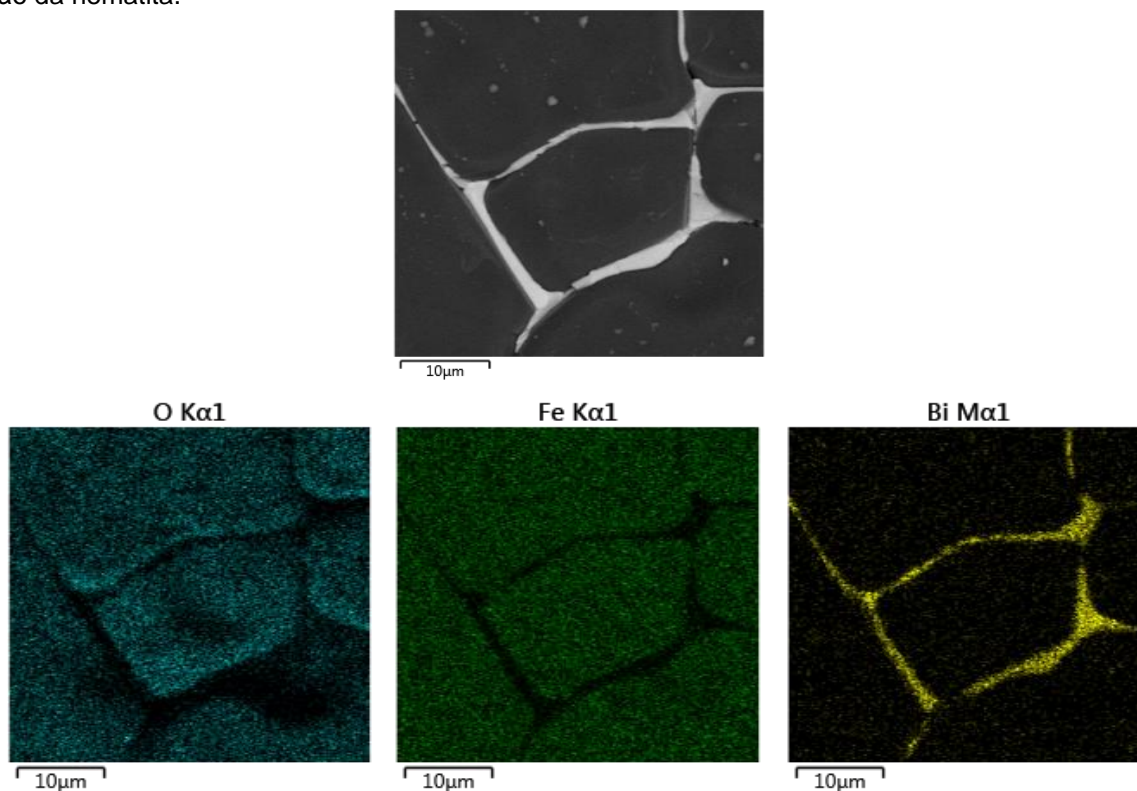
As Figura 24 a Figura 33, apresentam a partir de diversas microestruturas dos sistemas varistores dopados estudados os mapeamentos semi-quantitativos, realizados em áreas específicas (lineares, pontuais) das amostras, pela técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS). Estes mapeamentos enfatizam a diferença de composição química entre o interior do grão, os contornos de grão e a camada intergranular presente na microestrutura das amostras. Nos mapeamentos por EDS, foi possível verificar a existência de contornos de grão livres da presença de camadas intergranulares perceptíveis, e por outro lado, a existência de contornos de grão caracterizados por diferentes espessuras de camadas intergranulares, mas é observado que em sua totalidade formam uma fase intergranular contínua. Determinou-se por retro espalhado e pelos dados semi-quantitativos (peso atômico dos elementos químicos), que a fase cerâmica FeBiO_3 , formada nas interfaces dos grãos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é rica em bismuto. Confirmando, o que havia sido relatado nos resultados de DRX e de densidade, que a segregação do bismuto acontece para as regiões dos contornos de grão destas cerâmicas.

Figura 24. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema Fe_2O_3 puro, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando por contraste de peso atômico a microestrutura da hematita pura.



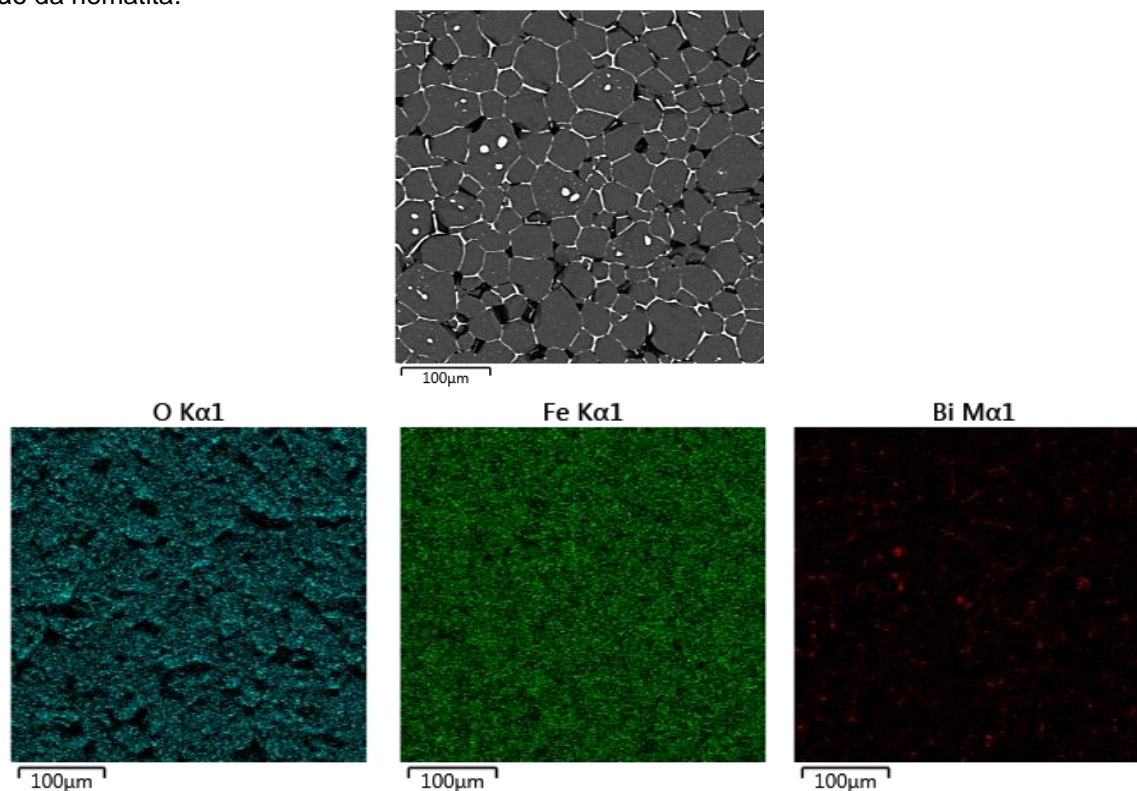
Fonte: O autor.

Figura 25. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi2,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando por contraste de peso atômico o acúmulo de Bi, nos contornos de grão da hematita.



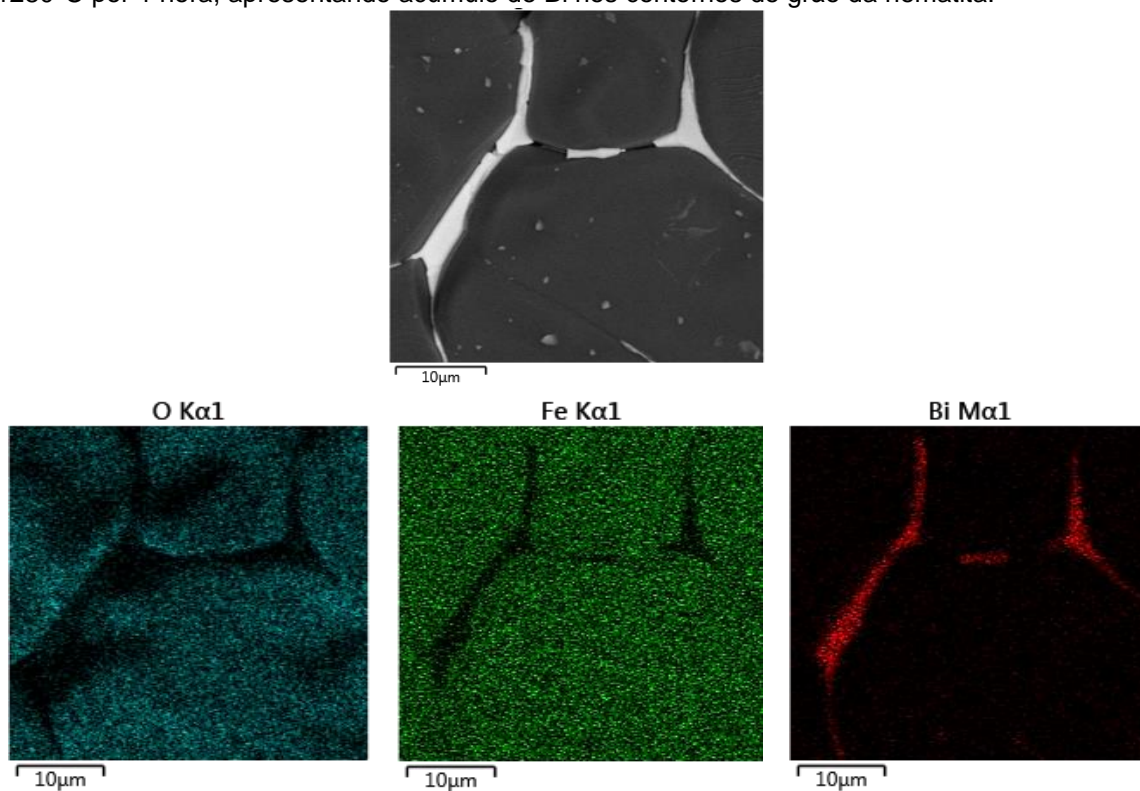
Fonte: O autor.

Figura 26. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando por contraste de peso atômico o acúmulo de Bi, nos contornos de grão da hematita.



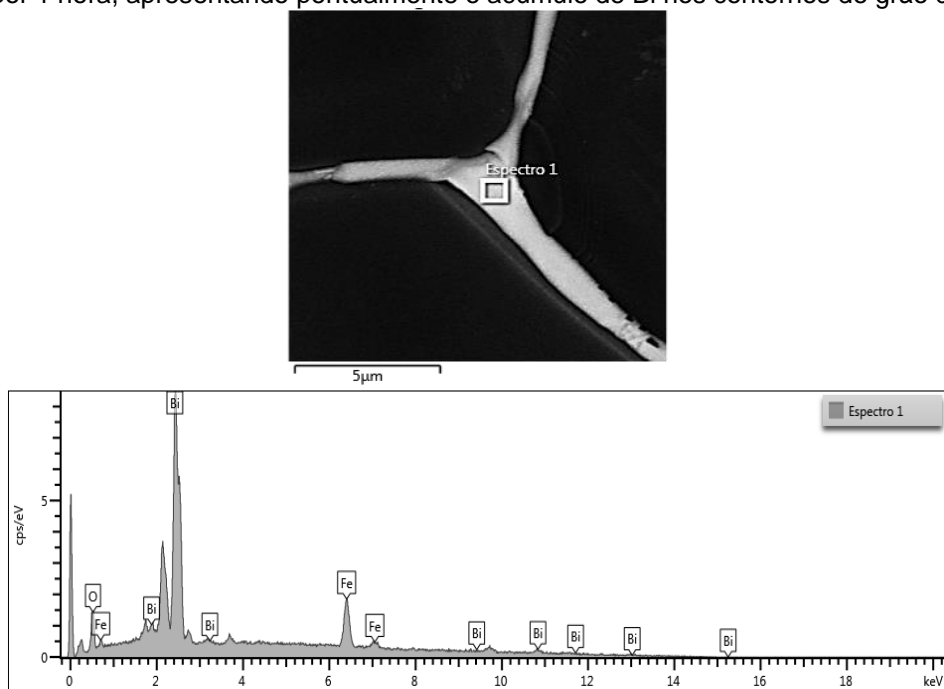
Fonte: O autor.

Figura 27. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando acúmulo de Bi nos contornos de grão da hematita.



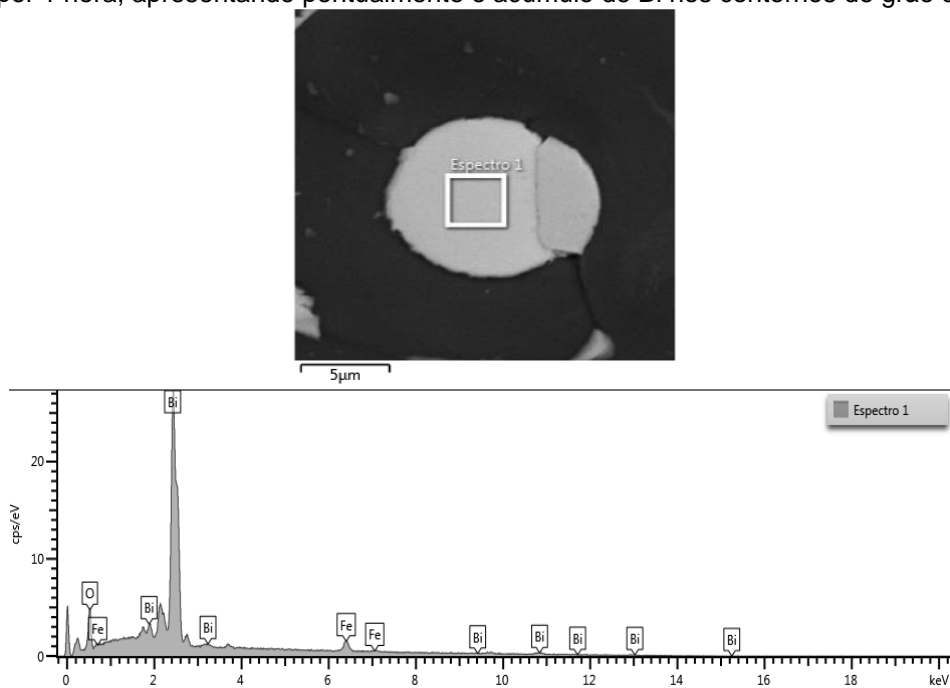
Fonte: O autor.

Figura 28. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi1,8%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando pontualmente o acúmulo de Bi nos contornos de grão da hematita.



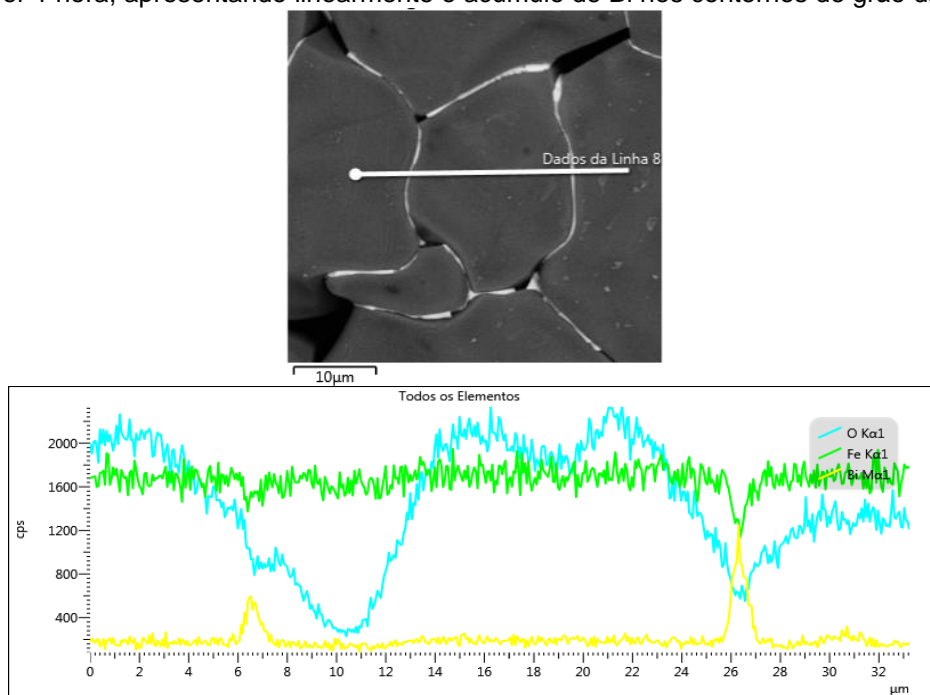
Fonte: O autor.

Figura 29. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando pontualmente o acúmulo de Bi nos contornos de grão da hematita.



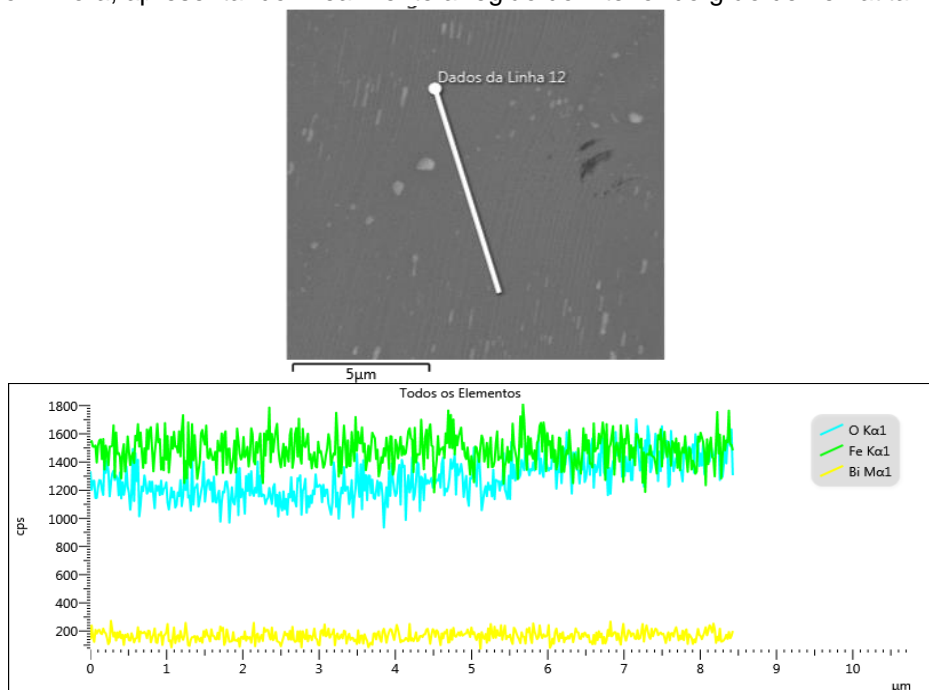
Fonte: O autor.

Figura 30. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi1,5%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando linearmente o acúmulo de Bi nos contornos de grão da hematita.



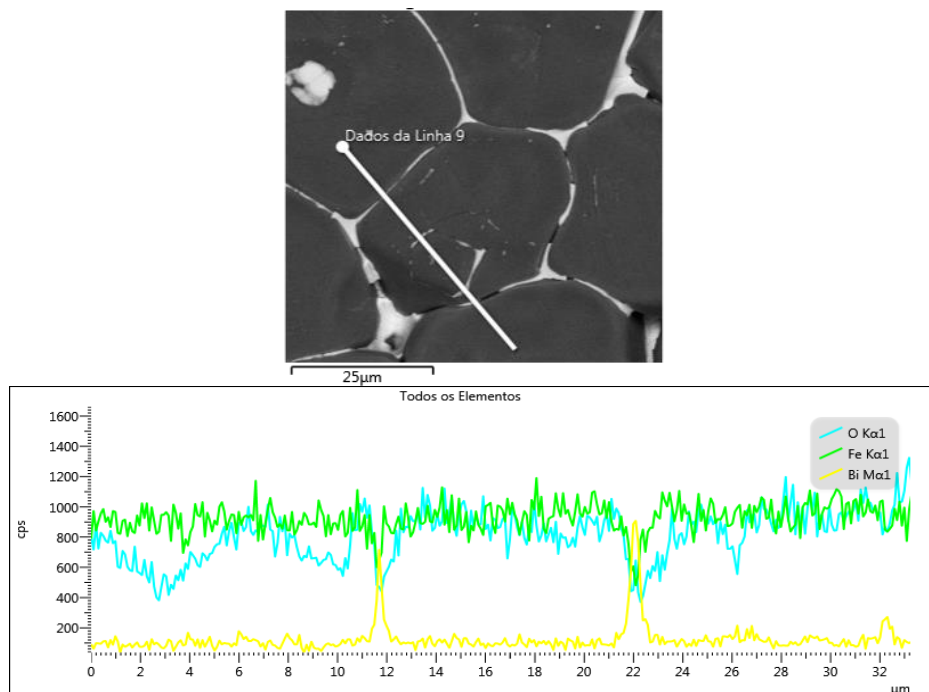
Fonte: O autor.

Figura 31. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando linearmente a região do interior do grão de hematita.



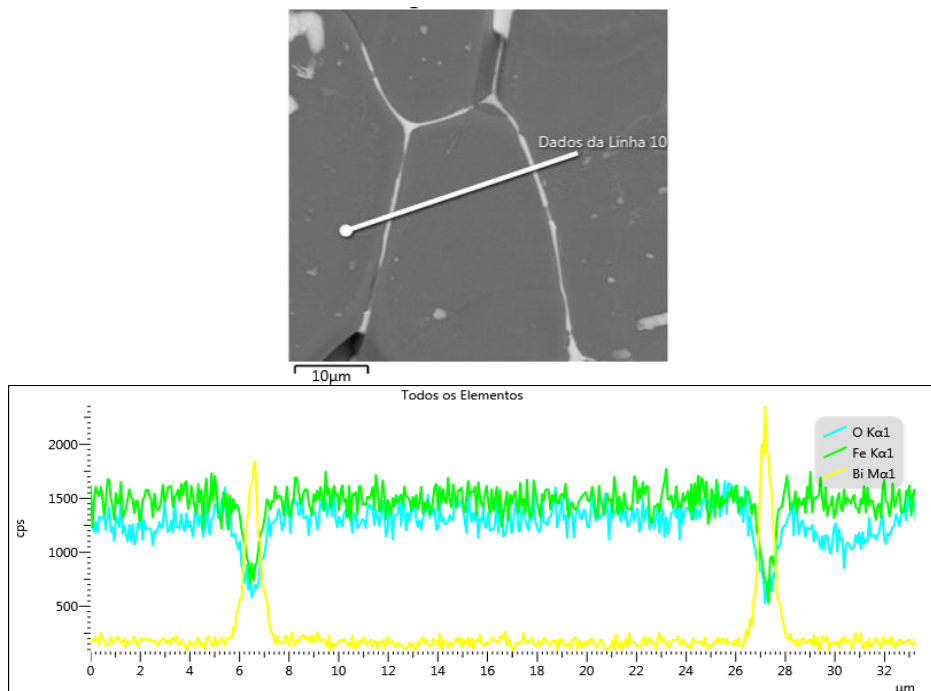
Fonte: O autor.

Figura 32. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando linearmente a região do contorno de grão e do interior do grão de hematita.



Fonte: O autor.

Figura 33. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) do sistema FeBi3,0%, sinterizado a 1280°C por 1 hora, apresentando linearmente a região do contorno de grão e do interior do grão de hematita.



Fonte: O autor.

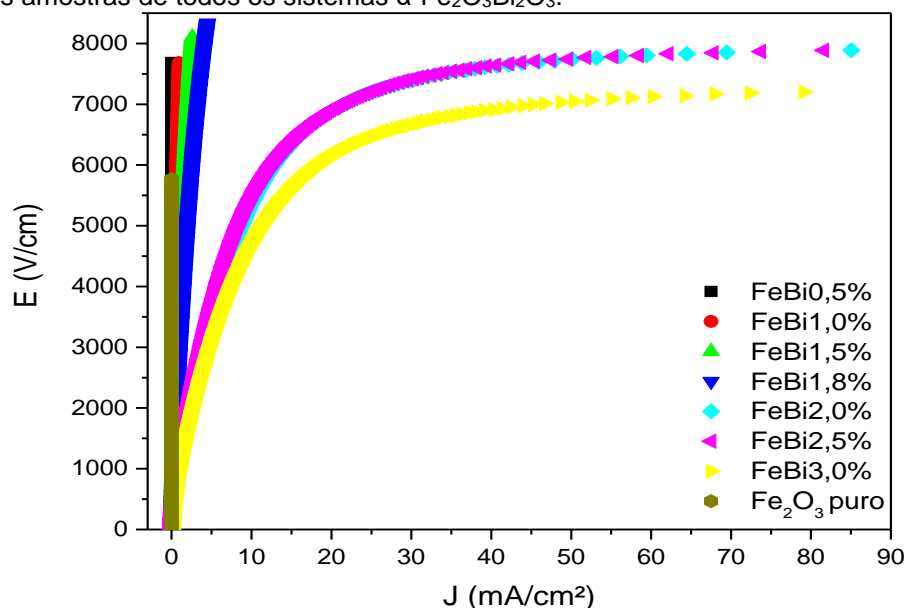
Visivelmente, na Figura 25 à Figura 33, o composto cerâmico FeBiO_3 formado, aparenta estar bem distribuído por entre os grãos de hematita, mostrando que houve uma segregação uniforme do dopante durante toda a etapa de sinterização dos sistemas a base de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopada com Bi_2O_3 .

5.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

5.5.1 Medidas de corrente contínua a temperatura ambiente

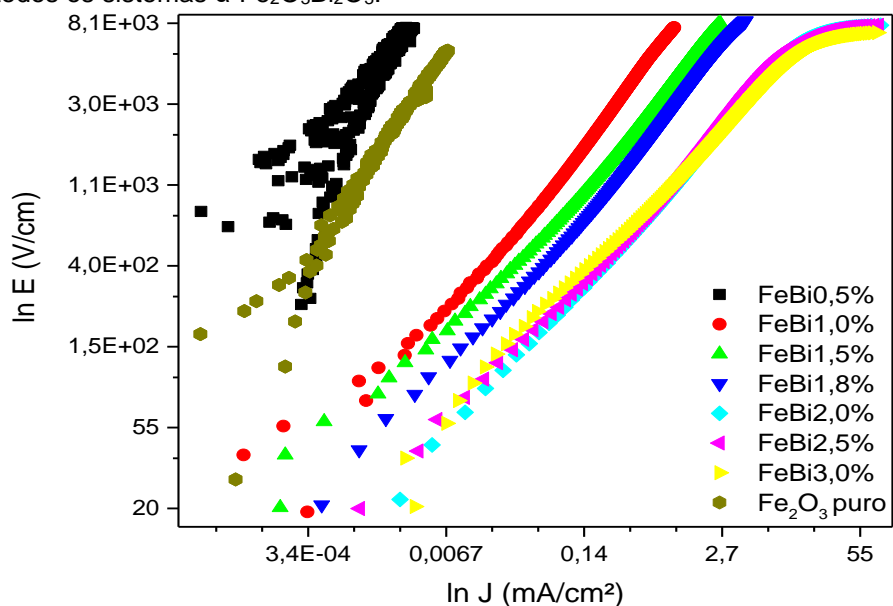
Para a avaliação da influência da fase cerâmica FeBiO_3 , e das concentrações do dopante Bi_2O_3 , sobre o comportamento elétrico dos sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$, foram realizadas medidas de potencial elétrico aplicado versus intensidade de corrente ($V \times I$). Os resultados das medidas elétricas efetuadas à temperatura ambiente (próximo de 21°C), foram convertidos em densidade de corrente em função do campo elétrico na forma linear ($J \times E$), e na forma logarítmica ($\ln J \times \ln E$), conforme a Figura 34 e a Figura 35.

Figura 34. Gráfico do campo elétrico (E) em função da densidade de corrente (J) a temperatura ambiente das amostras de todos os sistemas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$.



Fonte: O autor.

Figura 35. Gráfico das curvas características $\ln E$ em função de $\ln J$, a temperatura ambiente das amostras de todos os sistemas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$.



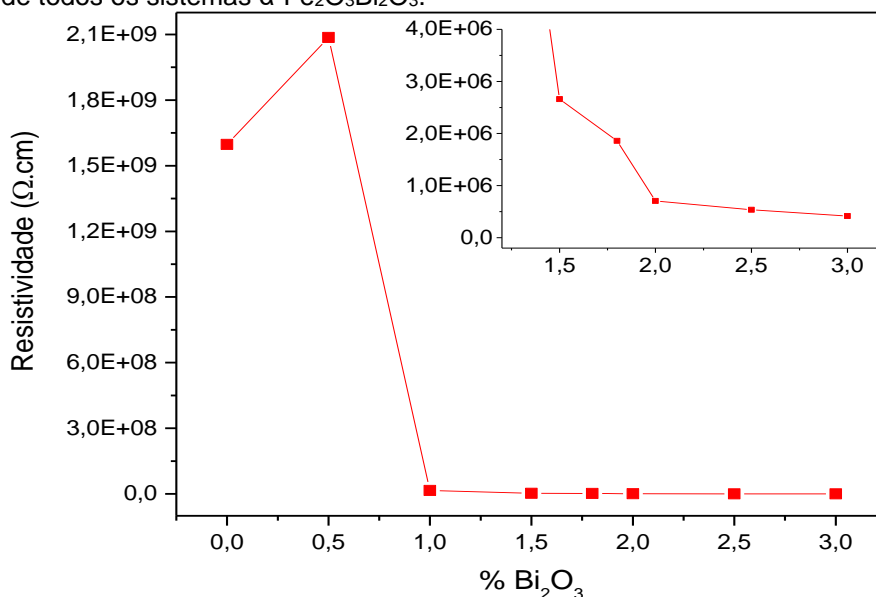
Fonte: O autor.

O comportamento elétrico dos sistemas estudados apresentou diferenças à medida que se variou a concentração do dopante. Os sistemas Fe_2O_3 puro, FeBi0,5%, FeBi1,0%, FeBi1,5%, FeBi1,8%, apresentaram acentuado comportamento linear (ôhmico), visto que, este comportamento já era esperado para a amostra com concentração de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura, devido à sua alta resistividade elétrica a temperatura ambiente [7]. Observa-se nos gráficos que a mudança de comportamento, da relação do campo elétrico em função da densidade de corrente, só acontece para os sistemas

onde se tem as maiores concentrações de dopante de 2,0 a 3,0% em mol de Bi_2O_3 . Para estes sistemas, o comportamento característico passa a ser não linear (não ôhmico).

Foi observado, que para todos os sistemas varistores estudados, exceto o sistema $\text{FeBi}0,5\%$ que apresentou alta resistividade elétrica, há tendência da diminuição da resistividade com o aumento da concentração do dopante Bi_2O_3 , Figura 36. Estes resultados indicam, um aumento da presença da fase FeBiO_3 , que é tida como a principal responsável pelo aumento da condutividade elétrica dos sistemas dopados, por meio dos contornos de grão do material que são caminhos preferenciais para a passagem da corrente elétrica. O aumento, da resistividade elétrica da amostra $\text{FeBi}0,5\%$, pode ter sido ocasionado em razão da diminuição do tamanho médio de grão microestrutural que esta amostra apresentou, conforme elucidado na Tabela 4. Verifica-se que a partir de 2% em mol de Bi_2O_3 , a resistividade varia muito pouco com o aumento da concentração do dopante coincidindo com o início do comportamento não linear da cerâmica (Ver a figura em destaque da Figura 36.).

Figura 36. Gráfico de resistividade elétrica por concentração do dopante Bi_2O_3 , a temperatura ambiente das amostras de todos os sistemas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$.



Fonte: O autor.

O mecanismo de condução elétrica da fase FeBiO_3 pelas regiões de contorno de grão, pode ser testado pelas aferições de condutividade elétrica. Se a mobilidade dos elétrons é independente do grão, as mudanças da condutividade elétrica são diretamente proporcionais a concentração de Bi_2O_3 , ou seja, o aumento da

condutividade elétrica é diretamente proporcional ao aumento do dopante e da fase cerâmica FeBiO_3 nas regiões dos contornos de grão do material, o que confirma os resultados obtidos na Figura 36.

A partir do gráfico, $\ln E$ versus $\ln J$, Figura 35, foi possível obter os valores para a tensão de ruptura (E_r), o coeficiente de não linearidade (α), a corrente de fuga (I_f) e a tensão por barreiras (V_b) para alguns dos sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estudados, (Tabela 5). Conforme pode ser observado, para estes sistemas, parece ser válido o aumento da condutividade elétrica, com o acréscimo da concentração de Bi_2O_3 . Para os sistemas de 0,5 a 1,8% em mol de Bi_2O_3 , não foi possível obter seus coeficientes de não linearidade a temperatura ambiente, pois se mostram resistivos, devido ao alto campo elétrico (E) necessário para a ruptura da cerâmica, isto pode ser explicado pelo caráter resistivo da matriz de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Verificou-se ainda que a fase FeBiO_3 , teve influência direta no coeficiente de não linearidade, no campo elétrico de ruptura, na tensão por barreiras e na corrente de fuga.

Tabela 5. Valores do campo elétrico de ruptura (E_r), coeficiente de não-linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b) obtidos a temperatura ambiente para os sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Sistemas (% em mol)	E_r (V/cm)	α (1-10mA/cm ²)	α (10 - 50mA/cm ²)	α (50 - ponto de máxima corrente mA/cm ²)	I_f (mA/cm ²)	V_b (V/cm)
Fe_2O_3 puro	-	-	-	-	-	-
FeBi0,5%	-	-	-	-	-	-
FeBi1,0%	7685	-	-	-	0,69	23,4
FeBi1,5%	4183	-	-	-	0,74	14,9
FeBi1,8%	2980	-	-	-	0,75	10,5
FeBi2,0%	1102	1,45	4,41	27,64	0,72	4,7
FeBi2,5%	1156	1,48	4,67	27,23	0,72	5,0
FeBi3,0%	1143	1,62	4,05	21,44	0,69	4,4

* I_f = corrente de fuga (80% do valor de E_r na região linear da curva característica do varistor).

Fonte: O autor.

As concentrações maiores de Bi_2O_3 (2,0 a 3,0% em mol), produziram não apenas menores valores de campo elétrico de ruptura (E_r), que ficaram numa faixa de 1100 a 1160 V/cm, mas também de tensão por barreiras (V_b), com valores entre 4,4 a 5,0 V/cm. Foi observado que para estes sistemas, as diminuições do campo elétrico de ruptura e da tensão por barreiras estão associadas com o aumento da concentração de Bi_2O_3 , em conjunto com o aumento da fase cristalina FeBiO_3 , que acabam favorecendo o crescimento do tamanho médio de grão de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como

pode ser observado nas micrografias (Figura 19 a Figura 23). Assim, observou que grãos maiores implicam em um menor número de contornos de grão, que estão favorecidos de uma alta condutividade e concentração da fase FeBiO_3 . Com relação, aos menores valores de tensão por barreiras (V_b), pode-se pensar que esta propriedade, está associada a modificações (espessura), sofridas nos contornos de grão com o aumentando da condutividade elétrica dessas regiões, decorrentes da alta concentração do dopante Bi_2O_3 .

Quanto aos elevados valores de corrente de fuga (I_f) obtidos, pode-se correlacionados a fase condutora FeBiO_3 . Em varistores comerciais por exemplo, quando fases Intergranulares estão presentes e em grandes quantidades, estas fases promovem o aumento da corrente de fuga que passa continuamente pelo varistor. O aumento da corrente de fuga restringe a vida útil dos dispositivos varistores, pois promove o aquecimento do material mediante o Efeito Joule [82]. A existência de camadas intergranulares com espessuras elevadas, também são fatores que estão diretamente relacionados aos elevados valores da corrente de fuga nestes sistemas varistores cerâmicos.

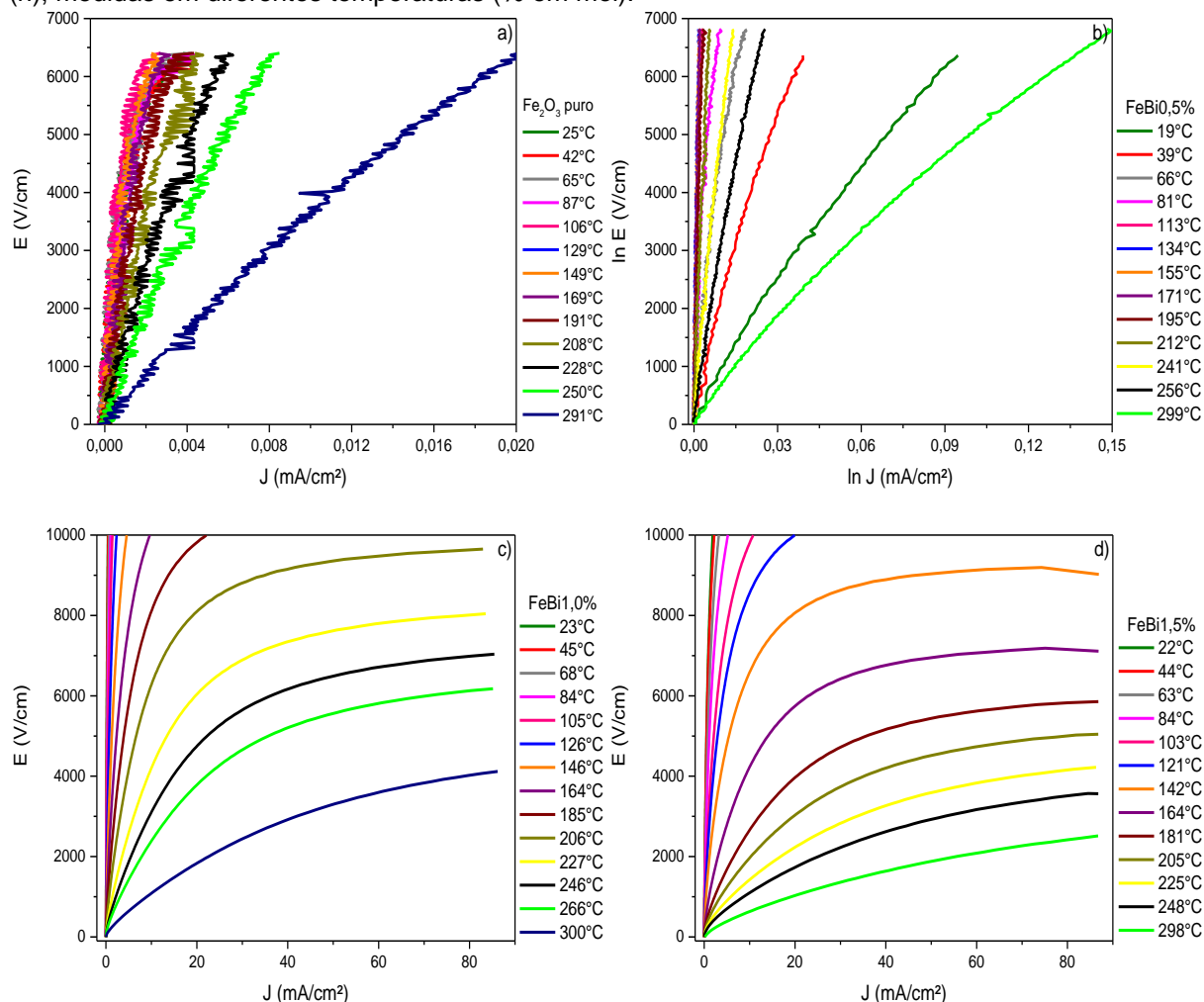
Em relação as demais composições, a temperatura ambiente, os sistemas com maior concentração de dopante (2,0 a 3,0% em mol), foram os únicos que apresentaram comportamentos característicos de varistores, apesar dos baixos valores de coeficientes de não linearidade apresentados, da região 1 – 10 mA/cm², (Tabela 5). Os baixos valores dos coeficientes de não linearidade, provavelmente devem estar associados com a elevada corrente de fuga dos sistemas, que precisar ser melhorada.

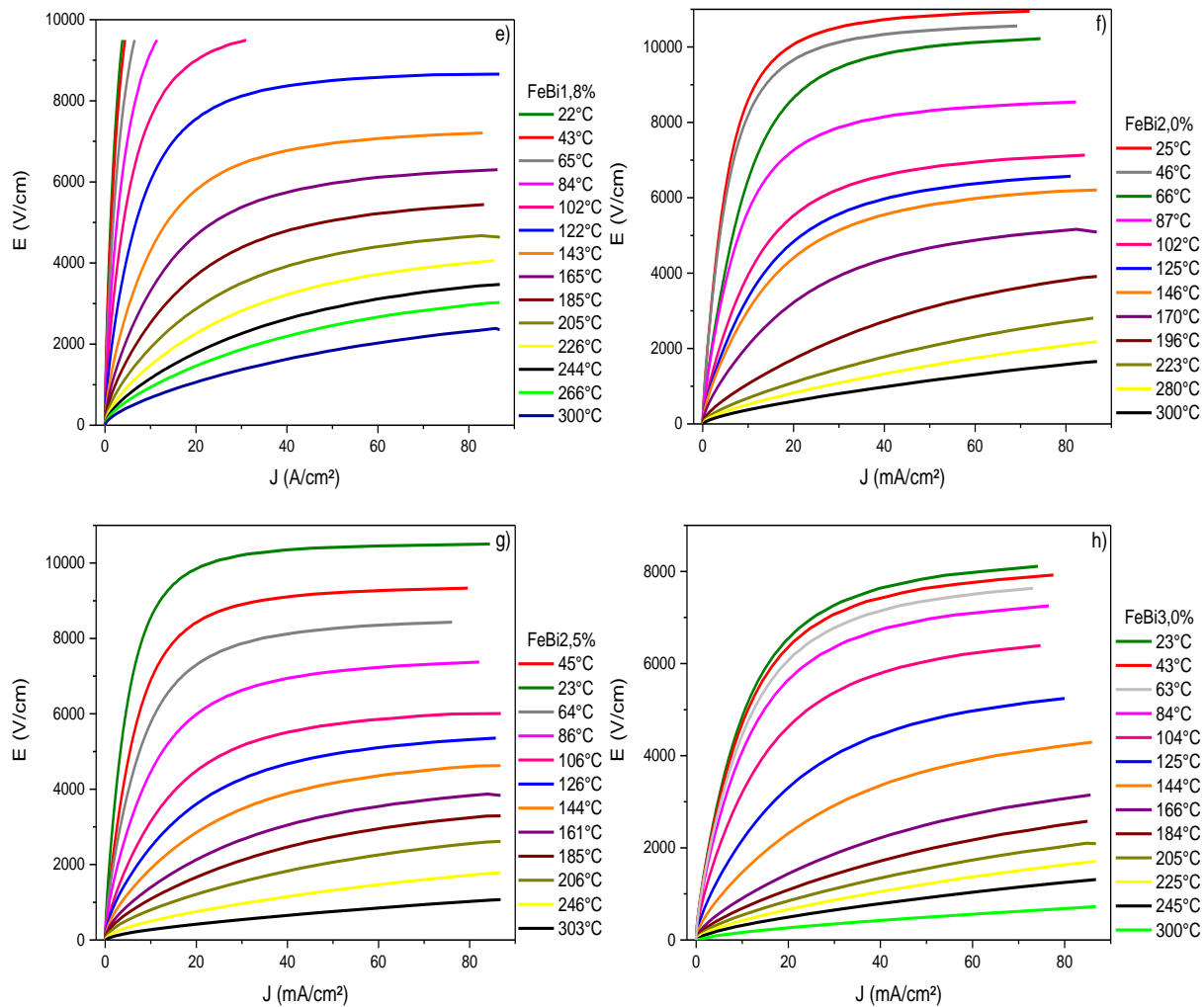
Estes resultados precisam ainda ser bem otimizados, para uma possível aplicação como varistores de baixa tensão são requeridos coeficientes de não linearidade (α) mais elevados e campos elétricos de ruptura (E_r) menores do que os valores obtidos para as amostras dos sistemas estudados, mesmo que, grande parte do desenvolvimento dos dispositivos varistores esteja direcionado para aplicações em alta tensão, é crescente o número de varistores que estão sendo utilizados para aplicações em baixa tensão [81].

5.5.2 Medidas de corrente contínua em função da temperatura

Para avaliar a influência da temperatura sobre o comportamento elétrico dos sistemas binários estudados, foram realizadas medidas de campo elétrico em função da densidade de corrente ($J \times E$), em diferentes temperaturas (19 a 300°C), para as amostras do sistema de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura e dos sistemas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$ dopados. A Figura 37, apresenta na forma linear a evolução do comportamento elétrico em diferentes temperaturas e a Figura 38, apresenta a evolução do comportamento na forma logarítmica.

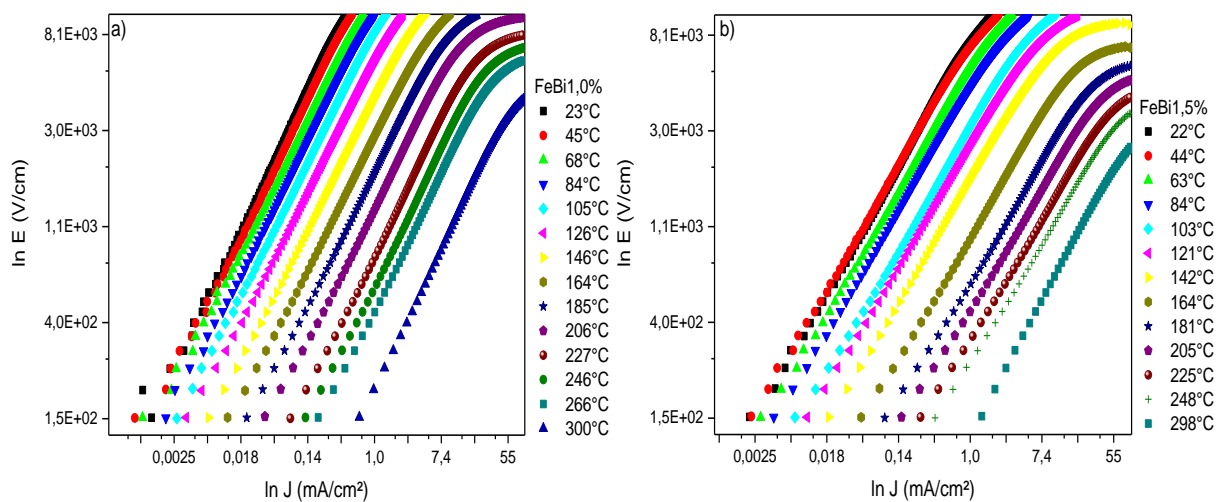
Figura 37. Gráficos das curvas características $\ln E$ em função de $\ln J$, para os sistemas de Fe_2O_3 puro (a), FeBi0,5\% (b), FeBi1,0\% (c), FeBi1,5\% (d), FeBi1,8\% (e), FeBi2,0\% (f), FeBi2,5\% (g) e FeBi3,0\% (h), medidas em diferentes temperaturas (% em mol).

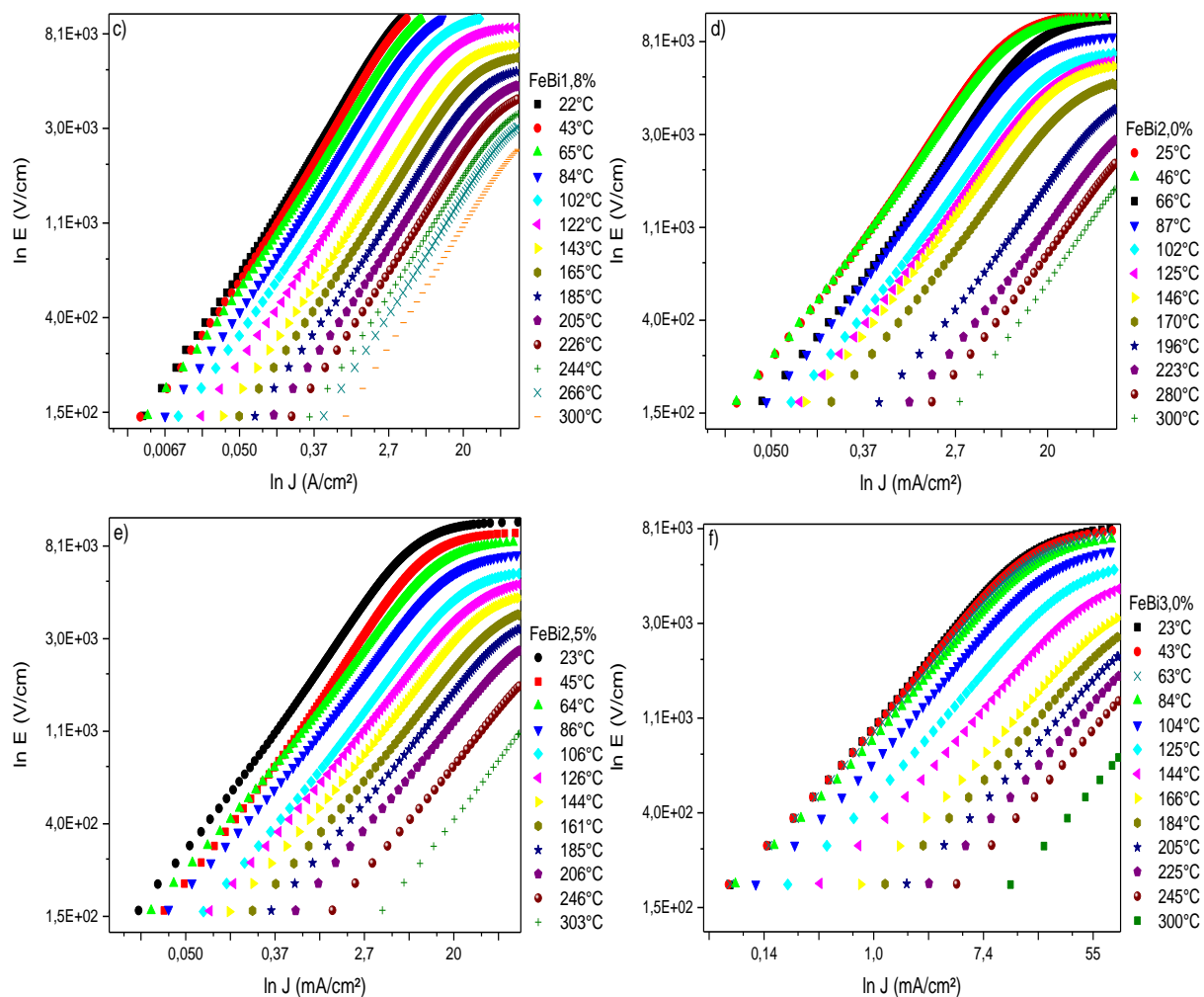




Fonte: O autor.

Figura 38. Curvas características $\ln E$ em função de $\ln J$ para o sistema de FeBi1,0% (a), FeBi1,5% (b), FeBi1,8% (c), FeBi2,0% (d), FeBi2,5% (e) e FeBi3,0% (f), medidas em diferentes temperaturas (% em mol).





Fonte: O autor.

Na Tabela 6, são apresentados os dados referentes as caracterizações das propriedades elétricas do sistema de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura e dos sistemas dopados com Bi_2O_3 em função da temperatura (19 a 300°C), extraídos das curvas de $\ln E$ em função de $\ln J$, apresentadas, na Figura 38.

Tabela 6. Valores de campo elétrico de ruptura (E_r), coeficientes de não-linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b), obtidos em função da temperatura para os sistemas binários α - $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$.

(continua)					
Sistema (% em mol)	E_r (V/cm)	α (1 - 10mA/cm ²)	α (10 - 50mA/cm ²)	α (50 - ponto de máxima corrente mA/cm ²)	I_f (mA/cm ²)
Fe_2O_3 puro	-	-	-	-	-
FeBi0,5%	-	-	-	-	-
FeBi1,0%					
23°C	-	-	-	-	-
45°C	-	-	-	-	-
68°C	-	-	-	-	-
84°C	9901	-	-	-	0,66
105°C	8300	-	-	-	0,70
126°C	6250	-	-	-	0,72
146°C	4220	-	-	-	0,72
164°C	2812	-	-	-	0,73
185°C	1921	1,60	-	-	0,73
206°C	1304	1,46	4,04	16,44	0,73
227°C	788	1,37	2,71	9,40	0,73
246°C	576	1,37	2,18	6,59	0,72
266°C	448	1,38	1,90	5,09	0,72
300°C	204	1,38	1,45	2,45	0,72
FeBi1,5%					
22°C	7536	-	-	-	0,66
44°C	7172	-	-	-	0,65
63°C	5850	-	-	-	0,69
84°C	4688	-	-	-	0,69
103°C	3136	2,02	-	-	0,71
121°C	2598	1,93	-	-	0,71
142°C	1814	1,78	5,12	22,62	0,71
164°C	961	1,55	3,25	12,25	0,71
181°C	600	1,55	2,25	7,36	0,70
205°C	453	1,57	1,94	4,91	0,68
225°C	335	1,59	1,74	3,37	0,68
248°C	-	-	-	-	-
298°C	-	-	-	-	-
FeBi1,8%					
22°C	4437	-	-	-	0,72
43°C	4068	-	-	-	0,72
65°C	3466	-	-	-	0,71
84°C	2719	2,24	-	-	0,71
102°C	2083	1,78	-	-	0,71
122°C	1516	1,67	4,69	30,02	0,70
143°C	1090	1,66	3,43	14,30	0,68
165°C	793	1,61	2,74	10,02	0,69
185°C	609	1,62	2,33	6,73	0,68
205°C	463	1,63	2,04	5,51	0,68
226°C	358	1,62	1,86	3,65	0,68
244°C	-	-	-	-	-
266°C	-	-	-	-	-
300°C	-	-	-	-	-

Tabela 6. Valores de campo elétrico de ruptura (E_r), coeficientes de não-linearidade (α), corrente de fuga (I_f) e tensão por barreira (V_b), obtidos em função da temperatura para os sistemas binários α - $Fe_2O_3Bi_2O_3$.

Sistema (% em mol)	E_r (V/cm)	(conclusão)			
		α (1 - 10mA/cm ²)	α (10 - 50mA/cm ²)	α (50 - ponto de máxima corrente mA/cm ²)	I_f (mA/cm ²)
FeBi2,0%					
25°C	1960	1,56	6,99	31,76	0,74
46°C	1929	1,59	6,65	29,66	0,73
66°C	1238	1,39	3,71	18,98	0,72
87°C	1184	1,47	4,18	18,20	0,72
102°C	814	1,46	2,97	11,26	0,71
125°C	705	1,47	2,62	8,68	0,70
146°C	641	1,49	2,45	8,35	0,70
170°C	455	1,51	2,00	4,98	0,69
196°C	-	-	-	-	-
223°C	-	-	-	-	-
280°C	-	-	-	-	-
300°C	-	-	-	-	-
FeBi2,5%					
23°C	2151	1,67	8,21	60,30	0,73
45°C	1506	1,51	5,57	33,39	0,73
64°C	1374	1,60	4,50	21,05	0,70
86°C	1060	1,60	3,43	14,17	0,69
106°C	716	1,55	2,70	10,89	0,69
126°C	621	1,67	2,33	6,36	0,67
144°C	482	1,68	2,04	5,20	0,67
161°C	363	1,71	1,85	3,85	0,67
185°C	-	-	-	-	-
206°C	-	-	-	-	-
246°C	-	-	-	-	-
303°C	-	-	-	-	-
FeBi3,0%					
23°C	1000	1,46	3,34	12,03	0,72
43°C	982	1,47	3,32	11,83	0,71
63°C	944	1,48	3,19	10,59	0,71
84°C	877	1,49	3,03	10,19	0,71
104°C	686	1,50	2,53	7,21	0,70
125°C	475	1,52	2,05	4,73	0,69
144°C	333	1,55	1,75	3,41	0,68
166°C	-	-	-	-	-
184°C	-	-	-	-	-
205°C	-	-	-	-	-
225°C	-	-	-	-	-
245°C	-	-	-	-	-
300°C	-	-	-	-	-

Fonte: O Autor.

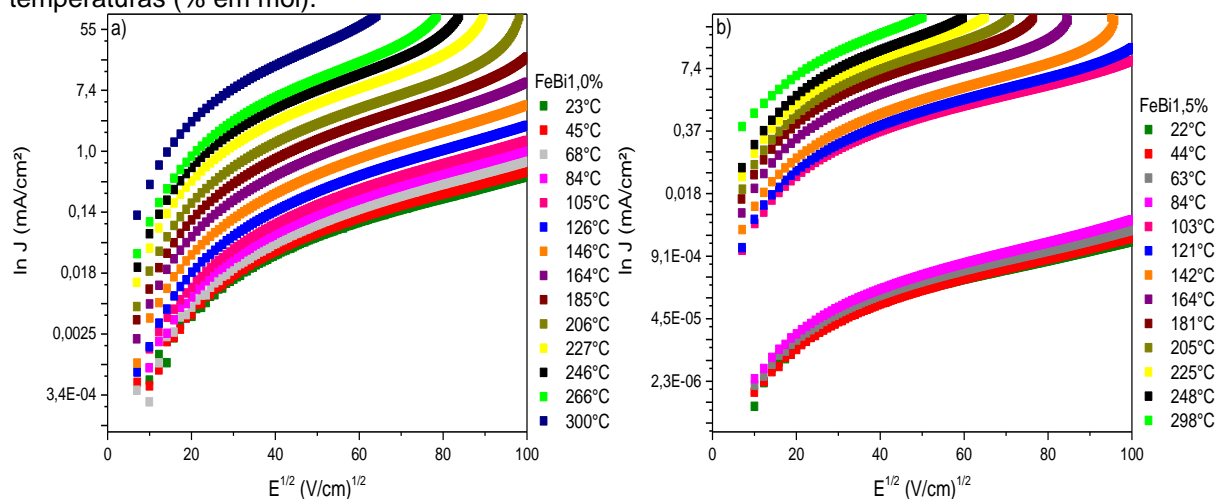
Com exceção das composições Fe_2O_3 puro e $FeBi0,5\%$, todos os outros sistemas binários apresentaram comportamento elétrico não linear com o aumento da temperatura, com elevados valores de corrente de fuga, independentes da

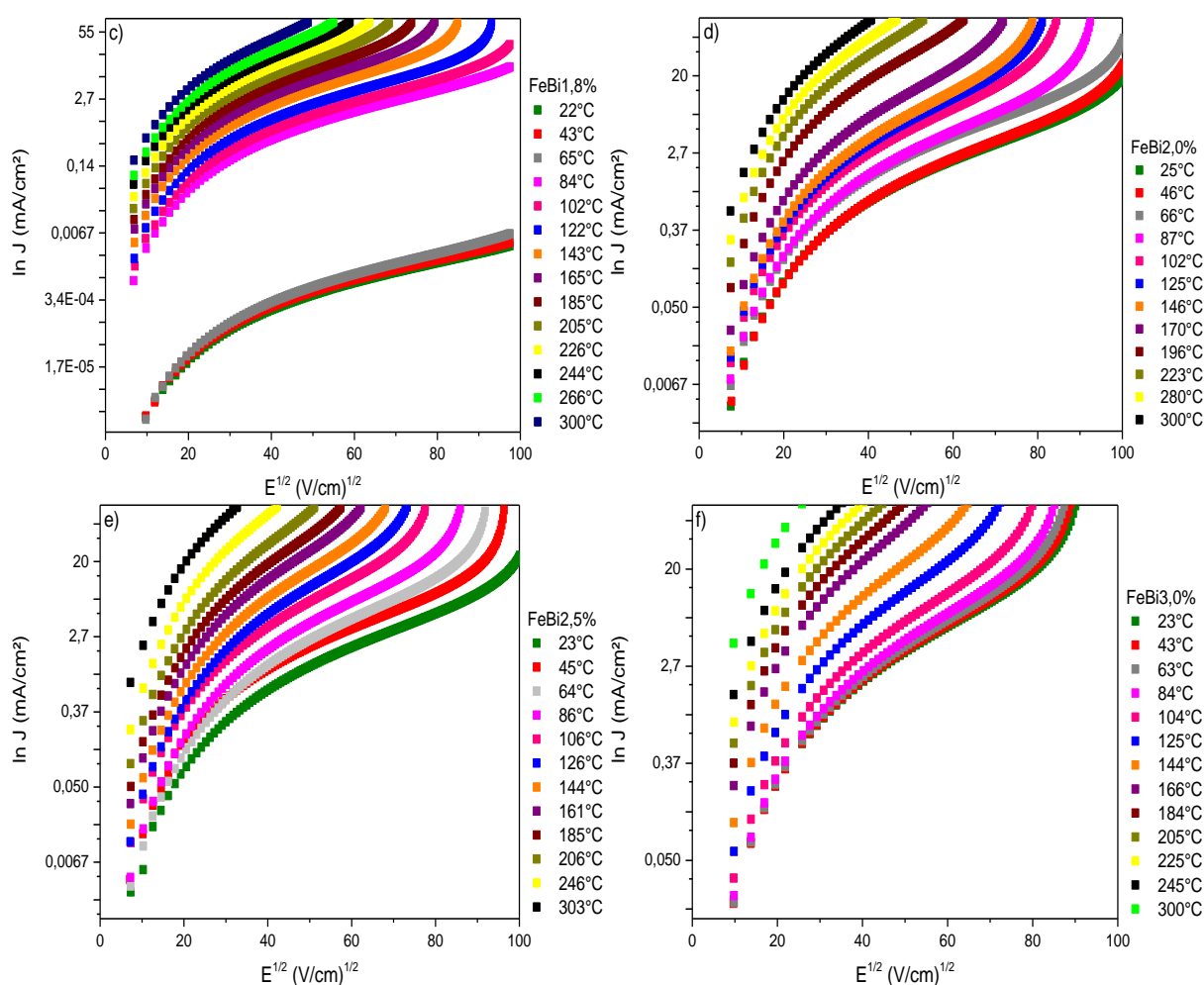
concentração de Bi_2O_3 . Com os valores obtidos da Figura 37, e os resultados da Tabela 6, foi verificado que com o aumento da temperatura, ocorreu também o acréscimo da condutividade elétrica dos sistemas binários, podendo ser facilmente observado, em razão da diminuição dos valores do campo elétrico de ruptura, do coeficiente de não linearidade e ainda pelos altos valores de corrente de fuga independentes da concentração do dopante.

Os melhores desempenhos podem ser observados para os sistemas $\text{FeBi}2,0\%$, $\text{FeBi}2,5\%$ e $\text{FeBi}3,0\%$, com relação a variação do campo elétrico de ruptura. As demais composições, apresentaram condições uniformes com o aumento da temperatura, com pequenas alterações no coeficiente de não linearidade. Observe-se que para melhorar os valores dos coeficientes de não linearidade destes sistemas varistores, seria necessário reduzir os altos valores de corrente de fuga obtidos. Visto que, características como a essa são deletérias para o comportamento elétrico de um varistor cerâmico, pois reduzem seu grau de eficiência [82].

Na Figura 39, são apresentadas as curvas de $\ln J$ em função $E^{1/2}$, para as amostras dos sistemas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$, em diferentes temperaturas, com exceção dos sistemas $\text{FeBi}0,5\%$ e Fe_2O_3 puro, devido à elevada resistividade destes sistemas.

Figura 39. Gráficos das curvas características de $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para o sistema $\text{FeBi}1,0\%$ (a), $\text{FeBi}1,5\%$ (b), $\text{FeBi}1,8\%$ (c), $\text{FeBi}2,0\%$ (d), $\text{FeBi}2,5\%$ (e) e $\text{FeBi}3,0\%$ (f), medidas em diferentes temperaturas (% em mol).

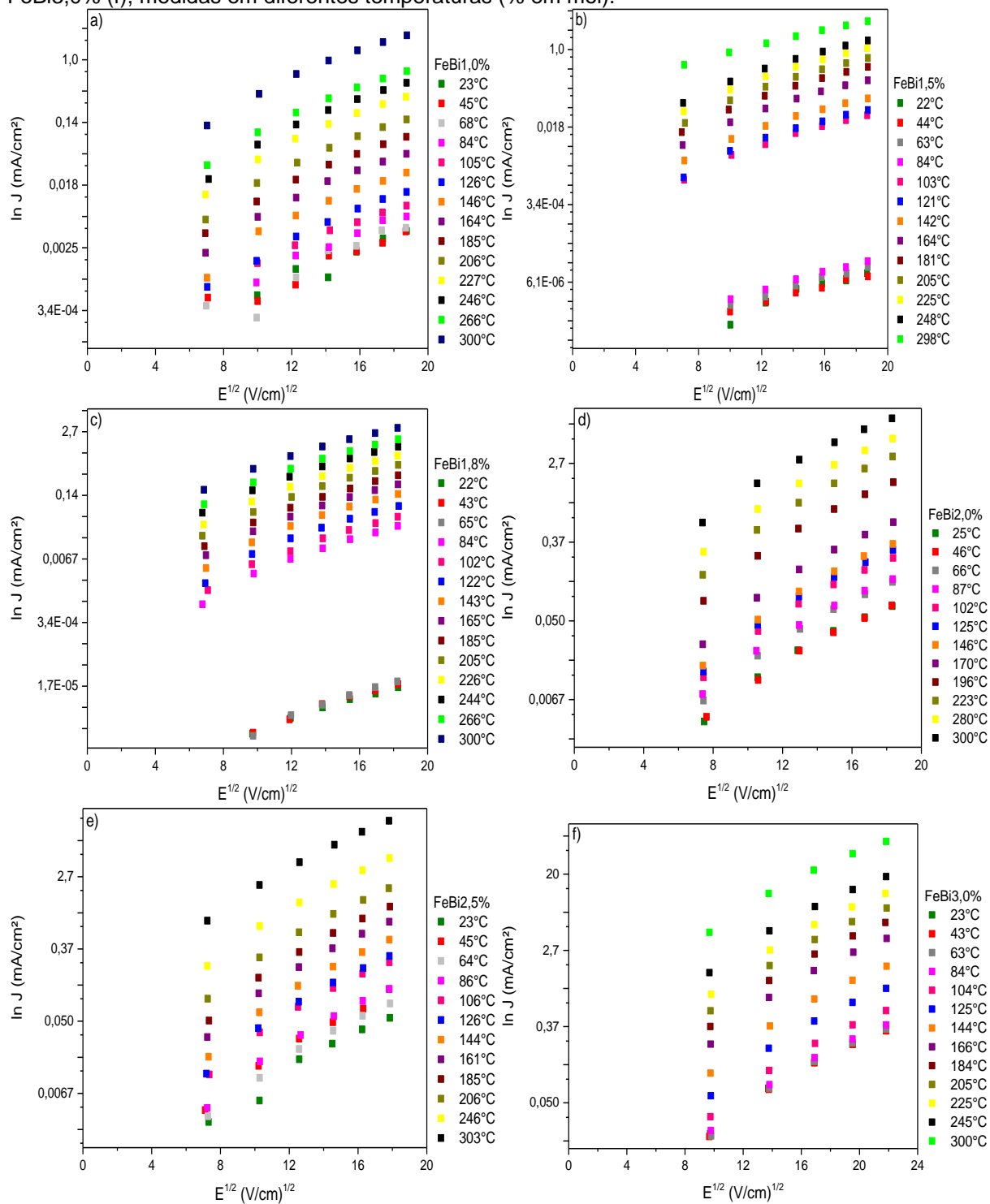




Fonte: O autor.

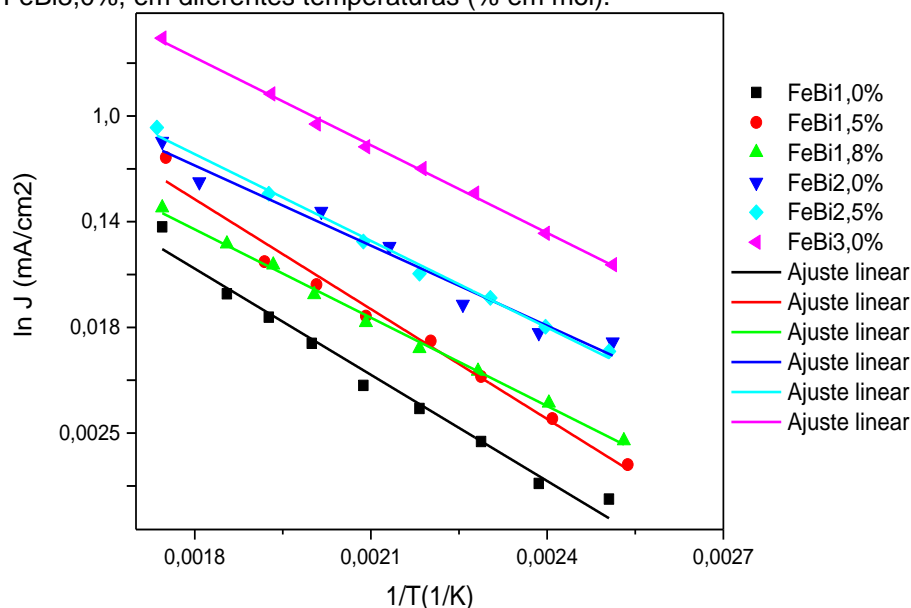
Observa-se na Figura 39, que quando se eleva a temperatura o campo elétrico (E) diminui, o que é consistente com as propriedades elétricas desses sistemas varistores binários. Foram realizados os cálculos do valor da altura da barreira de potencial e da constante β , que é inversamente proporcional a largura da barreira de potencial ($\beta=1/\omega$), para os sistemas binários FeBi1,0%, FeBi1,5%, FeBi1,8%, FeBi2,0%, FeBi2,5% e FeBi3,0%. Os valores da ϕ_b e da constante β , foram extraídos a partir da inclinação das curvas $\ln J$ versus $E^{1/2}$ para $E=0$, Figura 40, e $\ln J$ versus $1/T$, Figura 41, e os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 7.

Figura 40. Extrapolação dos pontos das curvas paralelas dos gráficos de $\ln J$ em função de $E^{1/2}$ para valores de $E = 0$, do sistema FeBi1,0% (a), FeBi1,5% (b), FeBi1,8% (c), FeBi2,0% (d), FeBi2,5% (e) e FeBi3,0% (f), medidas em diferentes temperaturas (% em mol).



Fonte: O autor.

Figura 41. Gráfico de $\ln J$ em função de $1/T$ para o sistema FeBi1,0%, FeBi1,5%, FeBi1,8%, FeBi2,0%, FeBi2,5% e FeBi3,0%, em diferentes temperaturas (% em mol).



Fonte: O autor.

Tabela 7. Valores da altura da barreira de potencial (ϕ_b) e do parâmetro (β) para o modelo de emissão iônica do tipo Schottky.

Sistema (% em mol)	ϕ_b (eV)	β (cm/V) ^{1/2}
FeBi1,0%	0,57	0,25
FeBi1,5%	0,55	0,26
FeBi1,8%	0,44	0,26
FeBi2,0%	0,42	0,26
FeBi2,5%	0,44	0,27
FeBi3,0%	0,48	0,20

Fonte: O autor.

O valor da altura (ϕ_b) da barreira e da largura (ω), inversamente proporcional ao valor da constante β , diminuiu com o aumento da concentração de Bi_2O_3 como dopante, mostrando que os sistemas ficaram muito mais condutivos.

Pode-se considerar a partir dos resultados da Tabela 7, que para os sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$, a formação de uma segunda fase cerâmica na região do contorno de grão propõe inicialmente, um bloqueio na formação de defeitos eletrônicos neste local, o que é possível devido a intensa segregação do bismuto, para as regiões de interface entre os grãos do material. Desse modo, a altura da barreira de potencial (ϕ_b) depende desta densidade de estados eletrônicos formados junto a superfície da região do contorno de grão da matriz de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mas, como durante a

formação da fase cerâmica FeBiO_3 ocorre uma deficiência de oxigênio nesta região, devido a não estequiometria deste composto cerâmico, esta densidade de estados eletrônicos deve diminuir, diminuindo também a altura da barreira e a largura da barreira de potencial, (Tabela 7). Favorecendo assim os elevados valores de corrente de fuga e os baixos valores de coeficientes de não linearidade [83,84].

Foi observado uma elevada dependência da condutividade elétrica em função da temperatura. Além disso, não foi verificada uma região independente da temperatura (acima de E_r), o que caracterizaria o tunelamento eletrônico através de barreiras de potencial no contorno de grão.

As propriedades elétricas dos varistores, como já mencionado, estão intimamente ligadas a formação de defeitos nestas cerâmicas. O comportamento de não linearidade do varistor, pode ser explicado pela introdução de defeitos em sua rede cristalina, através da dopagem. Quando introduzidos estes defeitos, são responsáveis pela formação de uma barreira de potencial eletrostático do tipo Schottky, nos contornos de grão do varistor, que é a responsável pelo transporte eletrônico [1,20,32].

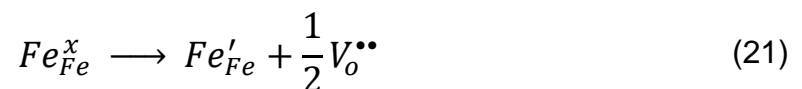
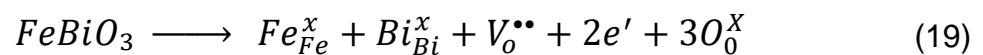
Para os sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estudados, observou-se que com a adição do Bi_2O_3 como dopante, não ocorreu a formação de defeitos na estrutura cristalina da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A dopagem com o Bi_2O_3 , não disponibiliza a substituição do Fe^{3+} pelo Bi^{3+} na rede da hematita. Dessa forma, não são introduzidos defeitos extrínsecos pela substituição sólida do dopante como vacâncias de átomos de ferro e elétrons livres. Acredita-se que, sem a formação desses defeitos na estrutura da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, também não ocorre a formação de uma barreira de potencial eletrostático do tipo Schottky nos contornos de grão, que é o fator determinante nas propriedades elétricas dos varistores.

A partir daí, verifica-se a possibilidade de que óxido de bismuto, ao ser adicionado a estrutura cristalina da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com sua intensa segregação para os contornos de grão do material e quando formador da fase cerâmica FeBiO_3 , tenha possibilitado a criação de um novo e alternativo caminho para a condução de corrente elétrica dos sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Fato este que, pode ser melhor interpretado a partir da análise das propriedades elétricas desta segunda fase cerâmica FeBiO_3 , qual é formada durante o processo de sinterização dos sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

A FeBiO_3 é alvo de intensa pesquisa nos últimos anos, este composto monofásico é um dos materiais multiferróicos mais promissores da atualidade, pois quando comparada com compostos multiferróicos similares, a FeBiO_3 se destaca, pois, apresenta a coexistência de suas propriedades elétricas e magnéticas simultaneamente a temperatura ambiente [77,85].

Esta fase semicondutora, com *band gap* próximo de 2,19 a 2,67 eV [86,87], apresenta resistividade elétrica relativamente baixa a temperatura ambiente [77,85], o que acaba permitindo a passagem de corrente elétrica com certa facilidade por sua matriz. Dentre os inconvenientes que estão associados a aplicação do composto FeBiO_3 em dispositivos reais, podemos citar dois problemas: o elevado campo coercitivo e a alta densidade de corrente elétrica deste material [88].

Alguns estudos relatam que a origem da alta condutividade elétrica deste semicondutor, deve ser pela formação de fases secundárias, bem como em razão da presença de defeitos estruturais intrínsecos, vinculados a FeBiO_3 monofásica. Estes estudos relatam ainda que a alta densidade de corrente da FeBiO_3 monofásica, é resultado da redução das valências dos íons de Fe^{3+} para o de Fe^{2+} , que acaba gerando perda de oxigênio (processo de redução), e como consequência criando vacâncias de oxigênio (afim de alcançar a neutralidade de carga), que atuam como portadores de carga elétrica, na estrutura do material [77,79]. As Equações (19) a (21) apresentam a formação dos defeitos gerados na estrutura do material.



Dessa forma, considerando, a alta condutividade elétrica apresentada pelo composto FeBiO_3 , ocasionada em virtude da formação de vacâncias ao material [77,79], e a alta resistividade elétrica dos grãos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a temperatura ambiente [7], constatou-se que, de fato para os sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, o Bi_2O_3 como dopante, nas suas devidas concentrações molares, ao ser segregado na

microestrutura da hematita, acaba contribuindo para a diminuição da resistividade elétrica da região dos contornos de grão. Proporcionando para estes sistemas varistores, um caminho preferencial para o fluxo de corrente elétrica que percorre o material.

O transporte eletrônico nestes sistemas é então viabilizado por meio de camadas intergranulares contínuas da fase cristalina FeBiO_3 que são formadas nas regiões dos contornos de grão da matriz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, devido a segregação direcionada do bismuto (Bi) para essas regiões da matriz.

Os grãos da matriz de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dos sistemas dopados, tem alta resistividade a temperatura ambiente [7], e assim, tendem a ser os mecanismos responsáveis por dificultar a passagem de corrente por entre os contornos destes sistemas. Sendo assim, o mecanismo clássico de formação de barreiras elétricas do tipo Schottky nos contornos de grãos, comumente empregada para explicar o comportamento não-linear de diversos sistemas varistores cerâmicos [1,20,32] não se aplica neste caso.

Para os sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estudados, o fator determinante das suas propriedades elétricas como varistores cerâmicos, tem origem a partir da formação da fase cristalina FeBiO_3 . Foi observado que o mecanismo de transporte eletrônico responsável por explicar o comportamento elétrico de não linearidade apresentado nestas eletrocerâmicas, onde tem-se grãos de elevada resistividade associados a contornos de elevada condutividade.

6 CONCLUSÃO

- Por DRX foi possível a detecção de uma fase secundária, ferrita de bismuto (FeBiO_3) presente em todos os sistemas dopados, o que corroborou com os resultados obtidos por EDS, que confirmou a presença desta fase cristalina FeBiO_3 nas microestruturas, em regiões de contornos de grãos e em poros no interior do grão de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- A FeBiO_3 foi formada nos sistemas binários $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, a partir da segregação do bismuto nas regiões de interface entre os grãos do material, formando uma camada intergranular de caráter contínuo na matriz de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- A variação do tamanho médio de grão foi de 24 μm a 38 μm , quando a concentração de Bi_2O_3 , variou de 0,5 a 2,5% em mol, ou seja, o aumento da presença de uma segunda fase no contorno de grão do material ocasionou o crescimento do tamanho médio de grão.
- É proposto para os sistemas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, a formação de um novo mecanismo responsável pelo comportamento não linear destas cerâmicas, baseado na formação da camada intergranular FeBiO_3 , de natureza condutora, a qual devido ao caráter resistivo dos grãos de hematita, disponibilizou um novo caminho pelos contornos de grão para o transporte de corrente elétrica no material.
- As medidas elétricas de corrente contínua a temperatura ambiente, indicam que com exceção dos sistemas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pura e 0,5% em mol de dopante, todos os outros sistemas binários apresentaram o aumento da condutividade elétrica com o aumento da concentração do Bi_2O_3 , que é acompanhado pelo aumento da fase condutora FeBiO_3 .
- Apenas os sistemas contendo 2,0, 2,5 e 3,0% em mol de Bi_2O_3 , apresentaram comportamento elétrico não linear, com altos valores de corrente de fuga e baixos valores de coeficientes de não linearidade. Para a composição com 3,0% em mol de Bi_2O_3 , foi obtido o valor de 1,62 como o maior valor de coeficiente de não linearidade.
- Os valores de campo elétrico e tensão por barreiras diminuíram com o aumento da concentração de Bi_2O_3 . Estas diminuições estão relacionadas aos aumentos da condutividade elétrica, da concentração de dopante e do tamanho médio de grão do material.

- Houve redução nos valores de campo elétrico de ruptura, de coeficiente de não linearidade e de tensão por barreiras, com o aumento da temperatura, confirmando o aumento da condutividade elétrica nos sistemas binários α - Fe_2O_3 - Bi_2O_3 .

REFERÊNCIAS

- [1] SCHMIDT, I. **Caracterização elétrica e microestrutural do TiO₂ dopado com Ta₂O₅ para aplicação como varistor de baixa tensão**. 2017, 163 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.
- [2] LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. Zinc oxide varistors a review. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 65, n. 4, p. 639-646. 1986.
- [3] SOUSA, V. C. **Varistores de ZnO obtidos por reação de combustão**. São Carlos: Blucher. 177 p. 2000.
- [4] SOUSA, V. et al. The effect of Ta₂O₅ and Cr₂O₃ on the electrical properties of TiO₂ varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1277-1283, 2002.
- [5] FURTADO, J. G. M. **Correlações entre fenômenos de grão e de contornos de grão e o desempenho de cerâmicas varistoras**. 2005, 201 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.
- [6] LANFREDI S. et al. Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa-Fe₂O₃ com coeficiente de temperatura negativo. **Cerâmica**, n. 54, p. 443-450. 2008.
- [7] LIAO, P.; CARTER, E. A. Hole transport in pure and doped hematite. **Journal of Applied Physics**. v. 112. 2012.
- [8] MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 10, n. 6, p. 736-746. 1971.
- [9] FURTADO J. G. M. et al. Caracterização e Perspectivas de uso de Concentrados de Óxidos de Terras-raras para Fabricação de Cerâmicas Varistoras à base de Óxido de Zinco. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 223-231. 2006.
- [10] DIENEL, H. F. Silicon Carbide Varistors: Properties and Construction. **Bell Lab**, v. 34, p. 407-11. 1956.
- [11] FROSCH, C. J., Improved Silicon Carbide Varistors. **Bell Lab**, v. 32, p. 336-340. 1954.
- [12] MATSUOKA, M.; MASUYAMA, T.; IIDA, Y. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with álcali-earth metal oxide. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 8, n. 10, p. 1275-1276. 1969.
- [13] BACELAR, W. K. J. **Estudo da influência dos óxidos de Mn, Co e Cr nas propriedades varistoras do sistema SnO₂Nb₂O₅**. 2000, 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2000.

- [14] FOLLADOR, R. G. **Influência do Nb₂O₅ no comportamento varistor do sistema TiO₂-Cr₂O₃**. 2007, 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.
- [15] SANTOS, P. A. **A importância do tempo de sinterização sobre as propriedades elétricas de varistores de SnO₂**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2004.
- [16] SOUSA V. C.; LEITE E. R; LONGO E. **Varistores à base de TiO₂ dopados com Ta₂O₅ e MnO₂**. Anais 14° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. São Pedro. p. 6701-6712. 2000.
- [17] ALMEIDA, K. A. **Síntese e caracterização de eletro-cerâmicas não lineares baseadas em SnO₂**. 2003, 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2003.
- [18] DHAGE, S.; RAVI, V.; DATE, S. Nonlinear I-V characteristics study of doped SnO₂. **Bulletin of Materials Science**, v. 27, n. 1, p. 43-45. 2004.
- [19] FAYAT, J.; CASTRO, M. Defect profile and microstructural development in SnO₂ based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 10, p. 1585-1591. 2003.
- [20] MARQUES, V. **Influência do óxido de cromo nas propriedades varistoras do óxido de estanho**. 2003, 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2003.
- [21] EDA, K.; INADA, M.; MATSUOKA, M. Grain growth control in ZnO varistors using seed grains. **Journal of applied physics**, v. 54, n. 2, p. 1095-1099. 1983.
- [22] KIM, E. D.; KIM, C. H.; OH, M. H. Role and effect of Co₂O₃ additive on the upturn characteristics of ZnO varistors. **Journal of applied physics**, v. 58, n. 8, p. 3231-3235. 1985.
- [23] BUENO, P. R. et al. Effect of Cr₂O₃ in the varistor behaviour of TiO₂. **Journal of Materials Science Letters**, v. 15, n. 23, p. 2048-2050. Dezembro 1996.
- [24] NETO, R. G. F. et al. Influence of Nb₂O₅ on the varistor behavior of TiO₂-Cr₂O₃ system. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 3, p. 938 - 944, 2013.
- [25] LI, J.; Li, S.; LIU, F.; et al. The origin of varistor property of SrTiO₃-based ceramics, **Journal Materials Science: Materials in Electronics**, v. 14, n. 8, p. 483-486. 2003.
- [26] WANG, Y.; YAO, K. L.; LIU, Z. L. Novel nonlinear current-voltage characteristics of sintered tungsten oxide. **Journal of Materials Science Letters**, v. 20, n. 18, p. 1741-1743. 2001.

- [27] YAN, M.; RHODES, W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. **Applied Physics Letters**, v. 40, n. 6, p. 536-537. 1982.
- [28] KANG, K. et al. (Ge, GeO₂, Ta₂O₅, BaCo₃) co-doping TiO₂ varistor ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 1280–1290, 2015.
- [29] PIANARO, S. A. et al. A new SnO₂ – based varistor system. **Journal of Material Science Letters**, v.14, p.692. 1995.
- [30] ANTUNES, A. C. **Influência de dopantes nas características varistoras de SnO₂**. 1997. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1997.
- [31] BUENO, P. R. et al. Varistores à base de SnO₂: estado da arte e perspectivas. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 124-130. 2000.
- [32] GUPTA, T. K. Application of zinc oxide varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 7, p. 1817-1840, 1990.
- [33] JUNIOR, W. L. **Estudo da segregação de dopantes no contorno de grão e sua influência nas propriedades elétricas de cerâmicas à base de SnO₂**. 2004. 71 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2004.
- [34] ORLANDI, M. O. **Caracterização de sistemas varistores a base de SnO₂-MnO₂**. 2002, 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2002.
- [35] PHILIPP, H. R.; LEVINSON, L. M. High temperature behavior of ZnO-based ceramic varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 1, p. 383-389. 1979.
- [36] LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. The physics of metal oxide varistors. **Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 3, p. 1332-1341. 1975.
- [37] PRISCHING, D.; PECINA, A. H. Temperature behavior of ZnO varistors before and after post sintering heat treatment. **Materials Letters**, v. 43, p. 295-302. 2000
- [38] BUENO, P. R. et al. Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, p. 3700-3705. 1998.
- [39] LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R. ZnO varistors for transient protection. **IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging**, v. 13, n. 4, p. 338-343. 1977.
- [40] IRION H. S. **Cerâmica varistora à base de SnO₂ dopada com Pr₆O₁₁**. 2006, 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2006.
- [41] LAGRANGE, A. Present and Future of Zinc Oxide Varistors In: Electronic Ceramics, edited by STEELE, B. C. H., **Elsevier Applied Science**. p. 1-27. 1991

- [42] PIKE, G. E. Semiconducting polycrystalline ceramics. **Materials Science and Technology, Wiley Online Library**, v.11. 1994.
- [43] LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors. **Journal Mat. Sci.**, v. 27, p. 5325. 1992.
- [44] LI, Z.; Yang, Z.; Du, B. Surface Charge Transport Characteristics of ZnO / Silicone Rubber Composites under Impulse Superimposed on DC Voltage. **IEEE**, [s. l.], n. December, 2017.
- [45] PIANARO, S. A. **Propriedades não-ôhmicas de cerâmicas à base de SnO₂**. 1995, 115 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1995.
- [46] PIANARO, S. A. et al. Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor. **Ceramics International**, v. 25, p. 1-6. 1999.
- [47] GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. A grain boundary-defect model for instability stability of ZnO varistor. **Am. Ceram. Soc. Bull**, v. 8, 1983.
- [48] CLARKE, D. R. Varistor Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**. v. 82 n.3, p. 485-502. 1999.
- [49] PIANARO, S. A. **Varistores de ZnO: Fatores determinantes em suas propriedades elétricas**. 1990, 120 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 1990.
- [50] PIANARO, S. A. et al. Electrical properties of the SnO₂-based varistor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 9, n. 2, p. 159-165. 1998.
- [51] CASTRO, M. S.; ALDAO, C. M. Thermionic, tunnelling, and polarization currents in Zinc Oxide varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v.17, p.1533-1537. 1997.
- [52] PIKE, G. E. Electronic Properties of ZnO Varistors: A New Model. **Grain Boundaries in Semiconductors**, edited by LEAMY, H.J., PIKE, G.E.; SEAGER, C.H. v.5, p. 369-380. 1982.
- [53] PIKE, G. E. et al. Electroluminescence in ZnO Varistors: Evidence for Hole Contribution to the Breakdown Mechanism. **J. Appl. Phys.**, v. 57, n.12, p. 5512-5518. 1985.
- [54] VAYSSIERES, L. et al. Controlled aqueous chemical growth of oriented three-dimensional crystalline nanorod arrays: Application to iron (III) oxides. **Chemistry of Materials**. v. 13, n. 2, p. 233-235. 2001.

- [55] OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review. **Quimica Nova**, v. 36, n. 1, p. 123-130. 2013.
- [56] MOR, G. K. et al. Vertically oriented Ti-Fe-O nanotube array films: toward a useful material architecture for solar spectrum water photoelectrolysis. **Nano Lett.**, v. 7, n. 8, p. 2356-2364. 2007.
- [57] EL-SHEIKH, S. M.; HARRAZ, F. A.; SAAD, K. A. Catalytic performance of nanostructured iron oxides synthesized by thermal decomposition technique. **J Alloys Compd.**, v. 487, p. 716–723. 2009.
- [58] PEREIRA, G. S. **Produção e caracterização de monocristais de óxidos de ferro com morfologia de nanocristais**. 2016, 83 f. Dissertação (Mestrado em Nanociência e Nanobiotecnologia) - Universidade de Brasília. Brasília. 2016.
- [59] HILL, A. H. et al. Neutron Diffraction Study of Mesoporous and Bulk Hematite, α -Fe₂O₃. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 4891 - 4899. 2008
- [60] CAVA, C. E. **Sensores de gases utilizando nanotubos de carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita**. 2012, 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.
- [61] TEJA, A. S.; KOH, P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**. v. 55 (1-2), p. 22-45. 2009.
- [62] MACHALA, L.; ZBORIL, R.; GEDANKEN, A. Amorphous iron (III) Oxide - A review. **Journal of Physical Chemistry B.**, v. 111, n.16, p. 4003-4018. 2007.
- [63] DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. 2. ed. **Wisconsin: Soil Science Society of America Book Series**. 1992.
- [64] FERREIRA, R. F. **Diferentes estratégias para o refinamento estrutural da hematita**. 2012, 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- [65] MERCHANT, P. et al. The electrical, optical and photoconducting properties of Fe_{2-x}Cr_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0,47). **J. Solid State Chem.** v. 27, p. 307–315. 1979.
- [66] SHARMIN, M; JIBAN PODDER, J. Band gap tuning, n-type to p-type transition and ferrimagnetic properties of Mg doped α -Fe₂O₃ nanostructured thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, Bangladesh, v. 818, p. 1-10, 2020.
- [67] MORIN, F. J. Electrical properties of α -Fe₂O₃. **Physical Review**, v. 93, n. 6, p. 1195-1199. 1954.
- [68] BRAHMA, P.; DUTTA, S.; CHAKRAVORTY, D. Magnetic and transport properties of nanostructured ferric oxide produced by mechanical attrition. **Journal of Applied Physics**, v. 100. 2006.

[69] ZHIYONG F. et al. Controlled p- and n-type doping of Fe₂O₃ nanobelt field effect transistors. **Appl. Phys. Lett.**, v. 87, p. 1-3, 2005.

[70] BORG, R. J.; DIENES, G. J. The physical chemistry of solids. [S.l.]: **Academic Press**. 1992.

[71] SOUZA, R. C. **Síntese hidrotérmica de micro-ondas das nanoestruturas de α -Bi₂O₃ e Bi₂O₂CO₃ e estudo das propriedades estruturais e eletroquímicas**. 2016. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

[72] LIBERATTI, V. R. et al. Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, p. 55-62, 2014

[73] WEBER M. et al. **Investigations on the growth of bismuth oxide clusters and the nucleation to give metastable bismuth oxide modifications**. Zeitschrift fur Krist – Cryst Mater 2017. V. 232. p. 185-207. 2017.

[74] TORRES, C. F. **Síntese, modificação, caracterização e mecanismos de formação de semicondutores fotoativos a base de bismuto**. 2019. 173 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2019.

[75] ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM E 112 - 10 - Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. In Annual Book of ASTM Standards, 2010.

[76] SALGADO, E. L. S. **Obtenção de sensores de temperatura do tipo NTC a partir de mistura mecânica de óxidos de níquel e cobalto**. 2011. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2011.

[77] BERNARDO, M. S. Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review. **Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.** v. 53, p. 1-14, 2014.

[78] JIA, D. C. et al. "Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders." **Journal of the European Ceramic Society**, p. 5, 2009.

[79] GONÇALVES, L. F. **Desenvolvimento de filmes finos multiferróicos de BiFeO₃ modificadas com Ca com potencial aplicação em memórias de múltiplos estados**. 2018. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2018.

[80] CABRAL A. M. **Síntese por reação de combustão modificada e caracterização das ferroperovskitas de Ibfo aplicadas a multiferróicos**. 2017. 197 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

- [81] JUNIOR, W. K. B. **Estudo da influência dos óxidos de Mn, Co e Cr nas propriedades varistoras dos sistemas $\text{SnO}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$** . 2000. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2000.
- [82] FURTADO, J. G. M. et al. Relações empíricas entre características microestruturais e absorção de energia em cerâmicas varistoras. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v.4, n.3, p. 1-6, 2008.
- [83] GREUTER F., BLATTER G., High Temperature Characterization of Electrical Barriers in ZnO Varistors, **Semiconductor Science Technology**, v. 5, p. 111, 1990.
- [84] HOSKEN, C. M. **Síntese e Caracterização Elétrica de Cerâmicas Varistoras à Base de ZnO**. 2006. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2006.
- [85] CATELLANI, I. B. **Estudo Experimental e Teórico de Propriedades Estruturais, Ferroicas e Multiferroicas de Compostos Baseados no BiFeO_3** . 2016. 146 f. Tese. (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2016.
- [86] WANG, W. et al. Electrospinnig of magnetical bismuth ferrite nanofibers with photocatalytic activity. **Ceramics International**. V 39. p.3511-3518,2013.
- [87] SORAM, B. S., NGANGOM, B. S., SHARMA, H. B. Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of sol-gel processed nanocrystalline BiFeO_3 thin films. **Thin Solid Films**. V. 524. p. 57-61,2012.
- [88] CATALAN, G.; F. SCOTT, J. "Physics and Applications of Bismuth Ferrite". **Advanced Materials**, p. 2463 - 2485, 2009.