

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Síntese e Caracterização Elétrica de Cerâmicas
Varistoras à Base de ZnO.

Camila Martins Hosken

Itajubá, Julho de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Universidade Federal de Itajubá

Camila Martins Hosken

**Síntese e Caracterização Elétrica de Cerâmicas
Varistoras à Base de ZnO.**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Universidade Federal de Itajubá, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciências dos Materiais para Engenharia.

Área de concentração: Polímeros e Cerâmicas.

Orientador: Demétrio Artur Werner Soares – UNIFEI

Co-orientador: Alvaro A. A. de Queiroz – UNIFEI

Itajubá, 2006

Dissertação defendida e aprovada em 31 de julho de 2006, pela banca examinadora
constituída pelos professores:

Dr. Antônio Claret Soares Sabioni - UFOP

Dr. Júlio Navarro Santos - UNIFEI

Orientador: Dr. Demétrio Artur Werner Soares – UNIFEI

Aos meus pais.....

Agradecimentos

Agradeço a todos que, com seus conhecimentos, incentivos, e críticas colaboraram para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho. Em especial agradeço:

Ao professor Dr. Demétrio Artur Werner Soares, pela orientação, e comprometimento no meu processo de formação científica.

Ao professor Dr. Alvaro Antônio Alencar de Queiroz, pela co-orientação, participação e amizade que tiveram um papel importante no desenvolvimento de meu trabalho.

Prof. Dr. Odila Florêncio, Prof. Dr. Ducinei Garcia em especial a Geovani Ferreira Barbosa (operador do MEV) pelas micrografias realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. José Carlos, pela Difração de Raios X realizadas na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT.

Ao Prof. Dr. Antônio Claret S. Sabioni pela participação e conselhos que foram de grande importância para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Júlio Navarro pela colaboração com o Laboratório de Metalurgia e Materiais do Instituto de Produção e Gestão da UNIFEI.

Ao Wagner e a Eliane, pela ajuda, amizade e trabalhos realizados no Laboratório de Caracterização Elétrica de Materiais da UNIFEI.

Aos amigos da república pela amizade e pelas horas de lazer.

A CAPES e FAPEMIG, pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho foram sintetizadas amostras cerâmicas à base de ZnO, através da técnica de metalurgia do pó com o objetivo de obter cerâmicas com propriedades elétricas características de cerâmicas varistoras. O sistema quaternário ZnO-Bi₂O₃-MnO₂-Co₃O₄ estudado levou a obtenção de tais propriedades varistoras. Com o propósito de descobrir o efeito de um elemento de transição interna como dopante, foi adicionado ao sistema o praseodímio na forma de Pr₆O₁₁, nas concentrações de 0,05; 0,10 e 0,30 em % molar. O processo de sinterização foi realizado em atmosfera de oxigênio ou em atmosfera de nitrogênio a fim de se avaliar o efeito da atmosfera nas propriedades varistoras. As microestruturas das cerâmicas foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV), a morfologia e a fase cristalina foram analisadas por difração de raios-X. Foram observados sistemas monofásicos com picos característicos da estrutura da wurtzita e sistemas com formação de precipitado no contorno de grão. Estes últimos apresentaram apenas um pico característico, com pouca intensidade, correspondente ao pico mais intenso do difratograma do óxido de bismuto. As amostras sinterizadas em atmosfera de N₂ apresentaram maior corrente de fuga e menores valores de α , confirmando a necessidade do oxigênio durante o processo de sinterização. As amostras dopadas com praseodímio resultaram mais densas e com menores tamanhos de grão. Observou-se, em todas as amostras, uma transição de isolante para condutor quando as mesmas foram submetidas a campos elétricos e a altas temperaturas. Tal condutividade manteve-se persistente, mesmo após o resfriamento das amostras. Este fenômeno não deve estar associado aos óxidos adicionados ao ZnO, pois também foi observado em amostras livres de tais óxidos. É proposto neste trabalho que esta alta condutividade persistente deve-se a uma redistribuição dos defeitos pontuais intrínsecos, provocada pelo campo elétrico e facilitada pelas altas temperaturas.

Palavras-chave: varistor, ZnO, sinterização, contorno de grão.

Abstract

The doping of the basic varistor system $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$ by praseodymium was studied in this work. The individual and combined action of the dopant and atmosphere sintering on the electrical properties and degradation of zinc oxide varistors were studied. The varistor ceramics syntheses followed the ceramic process of powder metallurgy and were sinterized at the same temperature in nitrogen or air atmospheres to investigate the influence of the sintering atmosphere on varistor properties. The microstructural and the ceramic phases were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The electrical characterization and degradation properties were made by the current density as a function of the electric field besides on low current measurements. The results show that the Pr contributes to high varistor properties when the ceramic is sinterized in air atmosphere. The breakdown electric field has been shown to be $900\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ (nonlinear coefficient $\alpha=19$) and such result indicated that the ceramics obtained in this work might be used as high voltage varistors. When subjecting the ZnO ceramics to an electric field at high temperatures it was observed an insulator to conductor transition. Even when the temperature becomes lower the conductivity remains high and this phenomenon is not related with the dopants (Pr) or another metallic oxide (Bi_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4), because this high persistent conductivity was presented in pure ZnO samples. It was proposed that high persistent conductivity may be due to the redistribution of intrinsic point defects promoted by the electric field and favored by the high temperatures.

Keywords: varistor, ZnO, sintering, grain boundary.

Sumário

Agradecimentos	IV
Resumo	V
Abstract.....	VI
Sumário.....	VII
Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XI
Capítulo 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Cerâmicas Varistoras.....	1
Capítulo 2 - OBJETIVO	6
Capítulo 3 - REVISÃO BILIOGRÁFICA.....	7
3.1 - Defeitos Pontuais	7
3.1.1- Defeito Frenkel.....	9
3.1.2- Defeito Schottky.....	9
3.2 - Estrutura Cristalina do ZnO	11
3.3 - Notação de Kröger e Vink.....	12
3.4 - Processo de Difusão	15
3.5 - Transporte eletrônico em semicondutores.....	16
3.6 - Propriedades Elétricas em Semicondutores	18
3.6.1-Mobilidade	20
3.7 - Junção metal-semicondutor.....	23
3.8 - Efeito Schottky	29
3.8.1 - Transporte Eletrônico na Barreira Schottky.....	32
3.9 - Modelo para Dupla Barreira Schottky	36
3.9.1 - Simulação do Transporte Elétrico em Varistores.....	39
3.10 Sinterização	42
Capítulo 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1 Síntese das Cerâmicas	48
4.2 Caracterização Elétrica.....	51
4.3 Caracterização Microestrutural.....	54
4.4 Difração de raios X.....	55

Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1 Resultados da Caracterização da Elétrica.....	60
5.1.1 - Varistor à Base de ZnO Dopado com Pr_6O_{11}	64
5.1.2 - Amostra de ZnO Puro	70
5.2 Resultados da Caracterização Microestrutural.....	75
5.3 Resultados da Difração de raios X.	81
Capítulo 6 - CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	87
6.1 Conclusão	87
6.2 Trabalhos Futuros	89
Capítulo 7 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	91

Lista de Figuras

Figura 1.1- Curva corrente-tensão característicos de um varistor.....	2
Figura 1.2 - Varistor usado no circuito em paralelo com o aparelho, contra sobre-tensão.	3
Figura 1.3 - (a) Desenho esquemático de um varistor comercial. (b) Fotografia de dispositivos varistores vendidos no mercado.	4
Figura 3.1 - Defeitos pontuais: (a) Vacância; (b) Intersticial; (c) e (d) Substitucionais ^[7]	8
Figura 3.2 - (a) Defeito Frenkel. Um íon sai da sua posição normal e vai para um interstício deixando um vazio ou vacância no sítio regular da rede. (b) Defeito Schottky, um anion e um cátion saem da sua posição normal e são levados à superfície, formando um par de vacâncias.....	10
Figura 3.3 - Cella unitária do óxido de zinco ^[9]	12
Figura 3.4 - Diagrama de energia de uma junção metal-semicondutor.....	25
Figura 3.5 - Diagrama de energia de uma junção metal-semicondutor tipo n, sob diferentes condições de polarização.....	28
Figura 3.6 - Diagrama de energia de uma junção metal-semicondutor tipo n, sob diferentes condições de polarização considerando o efeito Schottky.	31
Figura 3.7 - Processo de transporte elétrico sobre a barreira para polarização direta.	33
Figura 3.8 - Diagrama de banda de energia para o contorno de grão de um varistor submetido a tensão aplicada, ilustrando o processo de ionização por impacto e geração de buracos.	38
Figura 3.9 - Representação da malha elétrica de um varistor com resistores não lineares residindo entre os nós.	40
Figura 3.3.10 - (a) espalhamento e rearranjo de partículas. (b) sinterização em estado sólido. (c) Superfície cerâmica mostrando a capilaridade da fase líquida entre os cristais	45
Figura 4.1 - (a) Prensa hidráulica uniaxial. (b) Matriz cilíndrica para síntese das pastilhas cerâmicas à base de ZnO.	50
Figura 4.2 - Forno tubular MAITEC.	50
Figura 4.3 - Ciclo de sinterização das amostras de ZnO.	51
Figura 4.4 - foto do equipamento Keithley modelo 237.....	52
Figura 4.5 - Desenho esquemático da montagem experimental utilizada no Laboratório de Caracterização Elétrica de Materiais.	53

Figura 4.6 - Difratômetro de Raios-X MPD 1880, Philips, para análise de estruturas cristalinas.	57
Figura 5.1- Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para a amostra de ZnO com 0,33 % molar de Co_3O_4	61
Figura 5.2 - Gráfico comparativo de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado das amostras de ZnO com 0,33; 0,17; 0,66 % molar de Co_3O_4	63
Figura 5.3 - Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para o varistor à base de ZnO dopado com 0,05, 0,10 e 0,30 % molar Pr respectivamente, em atmosfera de ar ou de nitrogênio.	66
Figura 5.4 - Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado, característico as dos varistores à base de ZnO de Formulações 1, 4, 5 e 6, sinterizados ao ar.	68
Figura 5.5 - Corrente elétrica em função da tensão aplicada variando a temperatura.	70
Figura 5.6 - Corrente elétrica em função da tensão aplicada característica de uma amostra de ZnO puro sem tratamento térmico.	71
Figura 5.7 - Diagrama de banda de energia para uma junção metal-semicondutor, semicondutor com alta concentração de dopantes.	74
Figura 5.8 - Amostras de varistor Formulação 1 não dopado, sinterizado em ar. (a) Micrografia de superfície. (b) Micrografia de fratura.	75
Figura 5.9 - Amostras de varistor Formulação 5, sinterizado em ar. (a) Micrografia da superfície. (b) Micrografia da fratura.	76
Figura 5.10 - Micrografia obtida por elétrons secundários identificando precipitado na região de contorno de grão.	77
Figura 5.11 - Amostras de varistor Formulação 5, sinterizado em N_2 . (a) Micrografia da superfície. (b) Micrografia da fratura.	79
Figura 5.12 - Microscopia do varistor comercial.	80
Figura 5.13 - Difratograma de raios X.	83

Lista de Tabelas

Tabela 4.1- Composição dos varistores à base de ZnO dopados com Pr	49
Tabela 5.1- Valores do coeficiente de não linearidade (α) das amostras de varistor à base de ZnO para as formulações 1, 2 e 3, com Co_3O_4 variando em 0,33, 0,17 e 0,66 % molar, respectivamente.	63
Tabela 5.2- Valores de α das amostras de ZnO varistor dopado com Pr e sinterizados em atmosfera de ar e nitrogênio.	69
Tabela 5.3- Valores de resistividade de amostras de ZnO puro sintetizadas no CDTN.	72
Tabela 5.4 -Valores de coeficiente de não linearidade (α), a tensão de ruptura (V_R), tamanho médio de grão (\bar{d}) e tensão por barreira (V_B).	78
Tabela 5.5- Distancias interplanares, d e Intensidades relativas, I	82
Tabela 5.6- Parâmetros de rede padrão e calculados através dos dados dos dados de difração de raios X.	83
Tabela 5.7- Raio iônico dos elementos químicos obtidos da literatura utilizados na síntese dos varistores à base de ZnO ^[47]	84
Tabela 5.8- Comparação entre as densidades teóricas utilizando as distâncias interplanares obtidas dos difratogramas de raios x e as densidades geométricas com seus erros respectivos.	85

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Cerâmicas Varistoras

As cerâmicas varistoras, assim denominadas por serem resistores variáveis, têm características elétricas acentuadamente não lineares e grande aplicabilidade na obtenção de dispositivos eletro-eletrônicos. A primeira publicação sobre materiais varistores ocorreu em 1957, quando Kh.S. Valee, e M.D. Mashkovich descobriram que, o sistema binário ZnO-TiO₂ possuía propriedades não ôhmicas. Outros estudos em sistemas binários ZnO-Bi₂O₃ e ZnO-Al₂O₃ realizados por M.S. Kosman e colaboradores (1961) e S. Ivamov e colaboradores (1963) respectivamente, também mostraram que esses sistemas poderiam ser utilizados como varistores. Em 1971, Matsuoka e colaboradores, obtiveram varistores cerâmicos multicomponentes, (97ZnO-Sb₂O₃-0,5MnO-0,5CoO-0,5Cr₂O₃) com coeficiente de não linearidade ($\alpha=50$) com propriedades melhores que aquelas obtidas para sistemas binários^[1].

O funcionamento dos varistores é similar ao funcionamento dos diodos Zener e quando usados em paralelo com circuitos de carga, oferece proteção contra sobre tensão. Estas cerâmicas eletro-eletrônicas que, a baixas tensões são materiais ôhmicos (dependência linear da corrente elétrica com a tensão aplicada) com alta resistividade; contudo, acima de certa tensão chamada de tensão de chaveamento, ocorre um regime onde a resistividade aparente do varistor torna-se extremamente pequena e ele se apresenta altamente condutivo e permite a passagem de uma grande quantidade de corrente; quando a tensão retorna a situação normal de trabalho, o varistor retorna ao seu estado altamente resistivo.

Na região onde há uma brusca queda na resistividade (região em inglês chamada de *breakdown*) do varistor cerâmico, as variáveis corrente (I) e tensão (V) obedecem a seguinte lei empírica^[2, 3, 4]:

$$I \propto V^\alpha \quad (1.1)$$

O expoente α (coeficiente de não linearidade) é uma medida de como a corrente aumenta rapidamente com a voltagem aplicada, como mostra a Figura 1.1.

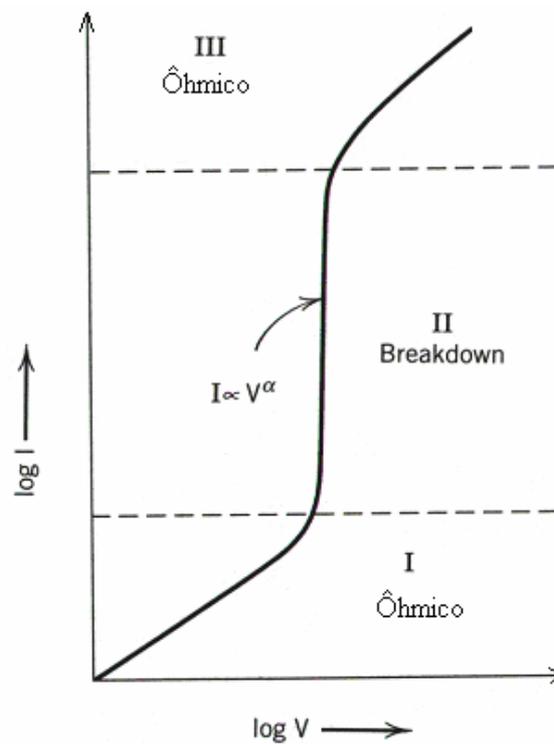


Figura 1.1- Curva corrente-tensão característicos de um varistor.

Uma aplicação importante para cerâmicas eletrônicas com características elétricas de resistência variável é, por exemplo, como protetores contra um aumento repentino de tensões.

Em um circuito equivalente, o varistor é conectado em paralelo com o aparelho conforme está representado na Figura 1.2^[2]; deste modo a sobre-tensão (tensão acima daquela que o aparelho suporta) passa pelo varistor, evitando que o aparelho eletrônico se danifique.

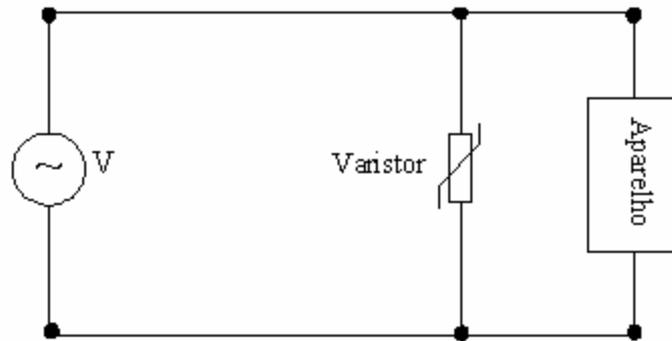


Figura 1.2 - Varistor usado no circuito em paralelo com o aparelho, contra sobre-tensão.

Varistores podem ser feitos a partir de uma variedade de cerâmicas semicondutoras, incluindo SiC, ZnO, TiO₂, SnO₂ e SrTiO₃, mas as composições mais usadas comercialmente são à base de ZnO.

Os varistores de ZnO já possuem uma diversidade de campos de aplicação, como por exemplo: na área de telecomunicação, em telefones com teclado e Telex; na área de informática são usados em linhas de transmissão e para proteção de circuitos integrados; na indústria eletrônica de entretenimento, em vídeos cassetes, televisores e equipamentos de som; em sinalização, são usados em instalações de semáforos, balizamentos de aeroportos, sistemas de “no break”; na indústria de energia, em transformadores, bobinas, geradores; na indústria eletrônica automotiva, em eletrônica de bordo e rádios.

Na construção dos dispositivos varistores, terminais de cobre estanhados são fixados sobre eletrodos que fazem o contato com as pastilhas policristalinas de óxido de zinco sinterizado, conforme pode ser visualizado na Figura 1.3(a). Para isolamento e proteção contra influências mecânicas e químicas, a pastilha de óxido de zinco é recoberta por um polímero, geralmente uma camada de epóxi.

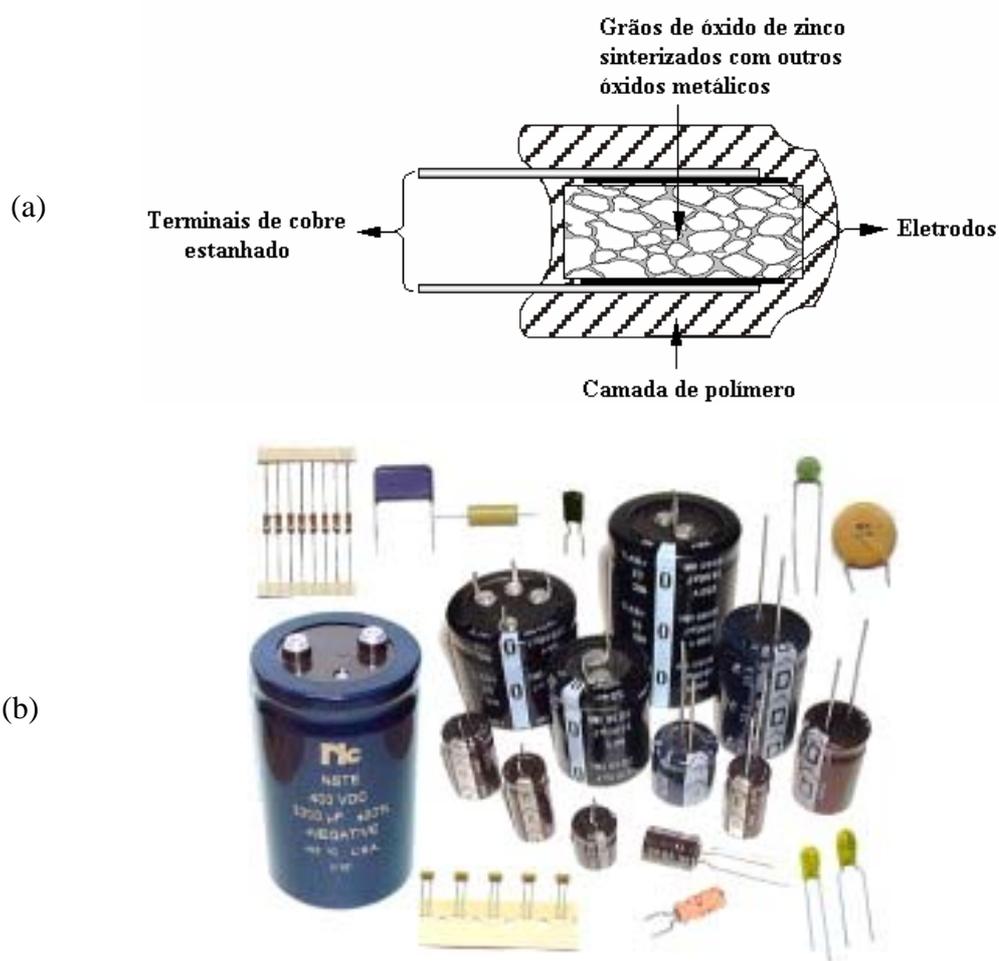


Figura 1.3 – (a) Desenho esquemático de um varistor comercial. (b) Fotografia de dispositivos varistores vendidos no mercado.

Para obtenção de um bom dispositivo varistor, é preciso que parâmetros importantes sejam bem definidos, como o coeficiente de não linearidade (α), tensão de chaveamento,

degradação, corrente de fuga (corrente que antecede a tensão de chaveamento) e resistividade. A tensão de chaveamento V_r é definida pela equação^[5]:

$$V_r = \bar{n} V_B \quad (1.2)$$

sendo \bar{n} é o número médio de barreiras elétricas efetivas (barreira de potencial) por unidade de comprimento na direção da corrente elétrica (entre os eletrodos) e V_B é a tensão por barreira.

O valor de \bar{n} é definido por:

$$\bar{n} \approx \frac{1}{\bar{d}} \quad (1.3)$$

Onde \bar{d} é o diâmetro médio do grão e para uma espessura (δ) fixa da pastilha, podemos determinar a tensão de chaveamento, V_r :

$$V_r = \frac{\delta V_B}{\bar{d}} \quad (1.4)$$

Sendo δ/\bar{d} é o número efetivo de barreiras ao longo da direção da corrente elétrica, para uma determinada espessura, δ , da amostra. O valor de V_r é importante porque indica o campo de aplicação dos varistores. Assim, mantendo a espessura fixa e controlando o tamanho de grão, ou seja, a quantidade de barreiras, ou mantendo fixo o tamanho de grão e variando a espessura da pastilha, podem ser projetados varistores de baixa (até 50 V), média (até 500 V), ou altas tensões (acima de 500 V) para as diversas aplicações citadas acima^[5].

Capítulo 2 - OBJETIVO

As variáveis que controlam as propriedades elétricas não lineares das cerâmicas varistoras têm despertado grande interesse dos pesquisadores desde a década de 50.

O controle da tensão de chaveamento depende de uma variedade de fatores que estão relacionados à granulometria do pó, ao processo utilizado na prensagem, ao tempo e à temperatura de sinterização, para gerar uma microestrutura que favoreça as propriedades não lineares características dos varistores; além disso, outros fatores influenciam nestas propriedades não lineares, como por exemplo a inclusão de outros óxidos através da dopagem.

O objetivo do nosso trabalho é sintetizar uma cerâmica à base de ZnO com a adição dos óxidos de bismuto (Bi_2O_3), óxido de cobalto (Co_3O_4) e óxido de manganês (MnO_2) pelo método da metalurgia do pó, e obter nestas amostras propriedades elétricas características de uma cerâmica varistora. Deseja-se também estudar o efeito combinado de um elemento de transição interna dopante, o praseodímio com os óxidos mencionados acima, nas propriedades elétricas da cerâmica varistora à base de ZnO obtida.

Caracterizar eletricamente as cerâmicas varistoras sintetizadas, medindo a corrente elétrica em função da tensão aplicada, utilizando o equipamento Keithley modelo 237 do Laboratório de Caracterização Elétrica dos Materiais. Será também estudado o transporte elétrico que envolve este tipo de cerâmicas eletroeletrônicas.

Capítulo 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Defeitos Pontuais

As propriedades elétricas dos materiais cerâmicos possuem algumas características únicas que as tornam especialmente úteis na área tecnológica. As propriedades elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de impurezas, mesmo em pequenas concentrações.

Nos materiais cerâmicos as ligações atômicas são predominantemente iônicas e as estruturas cristalinas podem ser consideradas como sendo compostas por íons eletricamente carregados. Estes materiais cerâmicos, na maioria das vezes, são compostos por um elemento metálico e um não-metálico, onde os íons do elemento metálico (cátions), perdem facilmente seus elétrons de valência para os íons não-metálicos (ânions). A seguir, os defeitos pontuais e eletrônicos serão descritos no contexto dos materiais cerâmicos iônicos, que é o caso do varistor cerâmico de ZnO estudado em nosso trabalho^[6, 7, 8].

Nos materiais cristalinos perfeitos, os átomos ou moléculas estão arranjados formando uma rede cristalina bem definida, entretanto na natureza os cristais possuem defeitos que estão relacionados com as posições desses átomos nessa rede, chamados defeitos pontuais. Podemos definir os defeitos pontuais como sendo de três tipos, as vacâncias, os átomos intersticiais e os átomos substitucionais.

O mais simples dos defeitos pontuais é a chamada vacância ou lacuna, que é a falta de um átomo na posição regular da rede cristalina; os átomos intersticiais são átomos que podem

ocupar um sítio intersticial, ou seja, um sítio da rede cristalina antes não ocupado; átomos substitucionais são defeitos provocados pela existência de átomos estranhos que ocupam um sítio que antes era ocupado por um átomo regular da rede. Esses defeitos de pontos que ocupam posições de átomos da rede são os chamados defeitos iônicos, Figura 3.1.

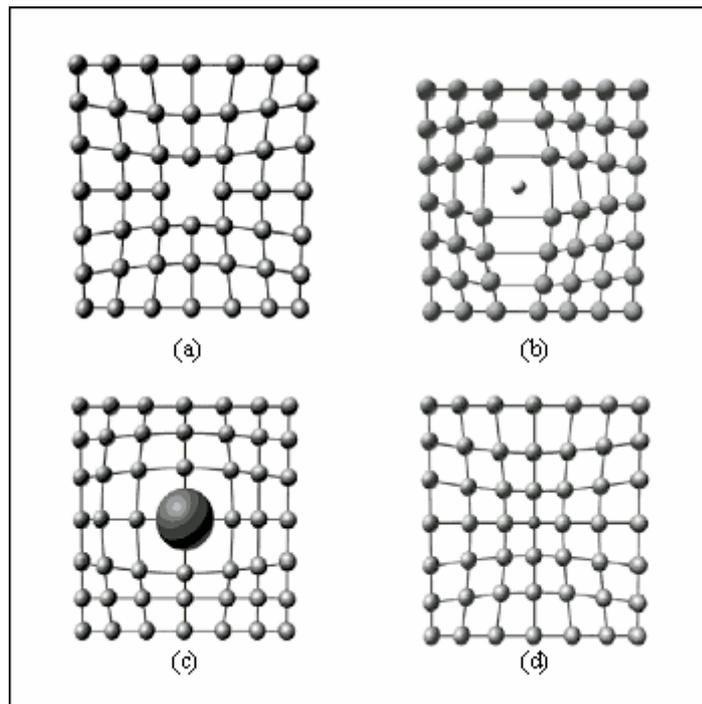


Figura 3.1 - Defeitos pontuais: (a) Vacância; (b) Intersticial; (c) e (d) Substitucionais^[7].

Nos materiais cerâmicos iônicos também se encontram os defeitos eletrônicos que são excitações dos estados eletrônicos de menor energia do cristal e são formados quando, elétrons de valência (responsáveis pelas ligações) são promovidos para um nível de energia mais alto, criando um elétron na banda de condução e/ou um buraco na banda de valência do cristal.

Os defeitos pontuais nas cerâmicas podem ser formados por excitação térmica em altas temperaturas, por adição de impurezas através do processo de dopagem, ou por processos de oxidação e redução que causam a variação na estequiometria dos íons cátion/ânion. Dois tipos de defeitos são mais comuns nas cerâmicas iônicas cristalinas, são os defeitos Frenkel e Schottky.

3.1.1- Defeito Frenkel

Uma vez que os átomos existem como íons carregados, quando são consideradas as estruturas de defeitos, as condições de eletroneutralidade devem ser mantidas. A eletroneutralidade é o estado eletricamente neutro, ou seja, quando há o mesmo número de cargas elétricas positivas e negativas. O defeito frenkel, ilustrado na Figura 3.2a, envolve um par composto por uma vacância de cátion e um cátion intersticial, podendo ser considerado pelo movimento do cátion, que deixa a sua posição normal e se move para um sítio intersticial. Assim, não existe alteração de carga efetiva na rede, pois o cátion mantém a mesma carga positiva como um átomo intersticial^[6, 7, 8].

3.1.2- Defeito Schottky

O defeito Schottky consiste em um par que é composto por uma lacuna de cátion e uma lacuna de ânion; podendo ser criado pela remoção de um cátion e de um ânion do interior do cristal, seguido pela colocação de ambos os íons na superfície. Uma vez que tanto os cátions como os ânions possuem a mesma carga, a neutralidade da carga é mantida, conforme se pode visualizar na Figura 3.2b.

A razão entre o número de cátions e o número de ânions não é alterada pela formação de um defeito Frenkel ou um defeito Schottky. Se nenhum outro tipo de defeito estiver presente, diz-se que o material é estequiométrico, ou seja, possui cargas eletricamente compensadas.

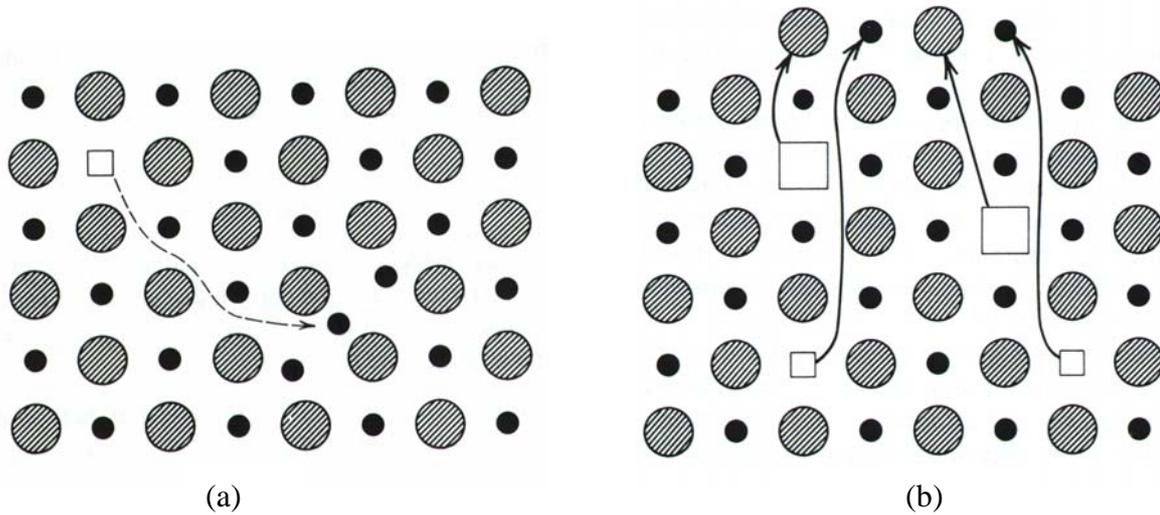


Figura 3.2 - (a) Defeito Frenkel. Um íon sai da sua posição normal e vai para um interstício deixando um vazio ou vacância no sítio regular da rede. (b) Defeito Schottky, um anion e um cátion saem da sua posição normal e são levados à superfície, formando um par de vacâncias.

Um defeito pontual difere de uma discordância e de um defeito em duas dimensões de duas maneiras, a primeira é que é muito difícil de ser observado diretamente, em muitos casos o defeito somente é detectado depois de um estudo realizado para algum efeito nas propriedades físicas do cristal. A segunda distinção é que os defeitos pontuais podem estar presentes em concentrações apreciáveis enquanto o cristal está em equilíbrio termodinâmico.

3.2 - Estrutura Cristalina do ZnO

A síntese das cerâmicas eletroeletrônicas requer conhecimento das características físico-químicas dos óxidos envolvidos no projeto. Na obtenção de uma cerâmica varistora é importante compreender o processo de densificação resultado da sinterização. O processo de sinterização será descrito na seção 4.1. Nesse estágio ocorre a difusão dos átomos e conseqüentemente a formação dos defeitos atômicos e eletrônicos, bem como a formação dos estados eletrônicos que estão presentes nos contornos de grão, os quais são os responsáveis pelas características elétricas dos varistores.

O ZnO se cristaliza em uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita, na qual cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro oxigênios. Apenas metade da cela que representa a estrutura hexagonal está preenchida com os sítios tetraédricos, com separação máxima entre os cátions (Zn^{2+}). O número de coordenação, isto é, número de ânions vizinhos mais próximos de um cátion, satisfeita pela estrutura da wurtzita é quatro, obedecendo às exigências segundo as regras de Pauling (o número de íons em uma cela é determinado pelo tamanho relativo dos cátions e ânions), contendo somente duas unidades “MX” (ZnO) por cela, isto é, todos os átomos estão coordenados tetraedricamente^[9, 10]. A cela unitária do ZnO é apresentada na Figura 3.3.

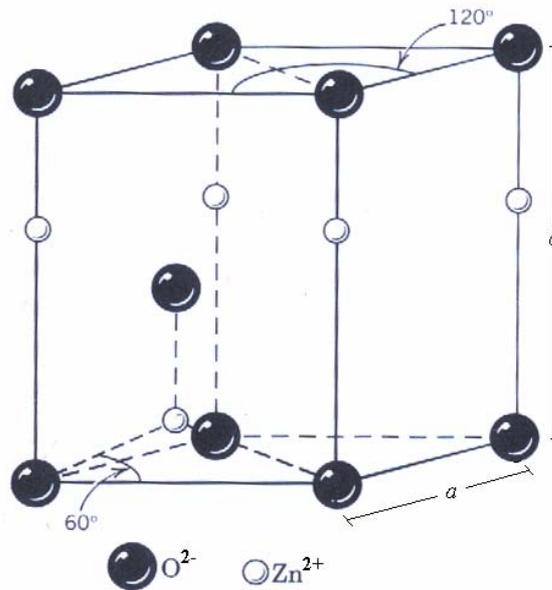


Figura 3.3 - Cella unitária do óxido de zinco^[9].

3.3 – Notação de Kröger e Vink

A notação usada para descrever defeitos iônicos em materiais cerâmicos é a notação de Kröger e Vink, esta notação permite identificar, dentre outras coisas, quando o defeito pontual é uma vacância “V” ou quando é um íon “O”, além disso, é possível saber se o átomo está ocupando o seu sítio regular ou se ele ocupa uma posição intersticial da rede e qual é a sua carga efetiva. A equação a seguir exemplifica a notação para defeitos do tipo Frenkel^[9, 10]:

$$O_O^x = O_i^{\beta'} + V_O^{\beta\bullet} \quad (3.1)$$

onde O_O^x é um íon em seu sítio regular. Um ponto (\bullet) representa uma carga efetiva positiva, uma linha ($'$) indica uma carga efetiva negativa, e o x corresponde a uma carga efetiva nula, β

é o grau de ionização, ou seja, o número de cargas positivas ou negativas que o íon pode assumir com relação a rede cristalina perfeita^[10, 11].

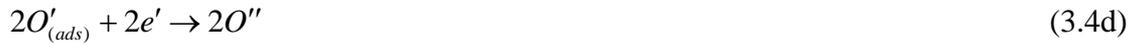
O ZnO é um semicondutor do tipo *n* porque as vacâncias de oxigênio, V_o , e os átomos de zinco intersticiais, Zn_i , presentes no cristal se comportam como doadores. Dos dopantes geralmente adicionados ao varistor à base de ZnO, somente o bismuto (*Bi*) é claramente segregado para o contorno de grão^[12, 13]. De acordo com Baptista e Mantas, o processo de segregação do *Bi* para os contornos de grão do ZnO ocorre durante o resfriamento das amostras a temperaturas próximas de 950°C^[12, 13]. Embora a solubilidade do contorno de grão é significativamente maior que a solubilidade do grão de óxido de zinco, quando a solubilidade limite é atingida, ocorre a seguinte reação^[12]:



Onde os átomos de *Bi* ocupam posições regulares dos átomos de *Zn*, e se encontram ionizados uma vez positivamente, os átomos de *O* ocupam seus sítios regulares com carga efetiva nula preenchendo vacâncias antes existentes. A reação (3.2) deve ser observada em uma atmosfera de redução. Em atmosfera de ar, como usada na sinterização das amostras desse trabalho, ou em atmosfera de oxidação a reação de incorporação do *Bi* pode ser descrita como^[12]:



À medida que a temperatura aumenta no processo de sinterização, a molécula de oxigênio pode passar pelas seguintes situações^[12]:



Cada um dos processos acima depende da temperatura para ser completado. Assim, na equação (3.3) o produto da reação pode ser $Bi_2^{\bullet}O_2 \cdot \frac{1}{2}O''_{2(ads)}$ se a temperatura for baixa, enfatizando o fato que não é um processo completo de exsolução (segregação de diferentes fases durante o resfriamento)^[12]. Isto significa que a análise química da superfície de fratura pode mostrar a presença de Bi_2O_3 em diferentes fases, ou nenhuma segunda fase presente. *Greuter e Blatter* (1990) mostraram uma relação entre o contato do oxigênio com os grãos da superfície da amostra no instante da sinterização e as propriedades elétricas do varistor nestes materiais. Quanto maior a concentração de oxigênio na sinterização, maior é a resistividade da região de baixa tensão, isto é, mais elevada a altura da barreira. O fenômeno da degradação dos varistores também está diretamente ligado à presença do oxigênio no processo de sinterização; pois há o empobrecimento dos estados de superfície e liberação de oxigênio das amostras, na sinterização realizada em atmosfera com baixo ou nenhum teor de oxigênio.

3.4 – Processo de Difusão

Muitas reações e processos que são importantes para aprimorar as características dos materiais dependem da transferência de massa chamado, difusão, que é o fenômeno de transporte de material através de movimento de átomos.

De forma particular, a difusão é a migração de átomos de um sítio para outro sítio energeticamente mais favorável na rede cristalina. De fato os átomos em materiais sólidos estão em constante vibração e eventualmente mudam rapidamente de posição. Para um átomo fazer esse tipo de movimento, duas condições devem ser atendidas: (1) deve existir um sítio adjacente vazio e (2) o átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações atômicas que os une aos átomos vizinhos e ser capaz de causar algumas distorções na rede cristalina durante o deslocamento^[6, 7, 8].

No caso estacionário da difusão, onde existe um fluxo contínuo de átomos de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração, o transporte é descrito pela solução da equação da primeira e segunda lei de Fick, conforme pode ser visto na equação 3.5.

$$J_x = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.5)$$

Onde J_x é o fluxo (átomos por unidade de área e por unidade de tempo), na direção de x , que é proporcional ao gradiente de concentração $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$ e D é constante de proporcionalidade chamada de coeficiente de difusão ou difusividade. O sinal negativo nesta expressão indica

que o sentido da difusão é oposto ao gradiente de concentração, isto é, da concentração mais alta para a concentração mais baixa.

A segunda lei de Fick descreve a variação da concentração, C , enquanto a condição de estado estacionário não é atingida, ou seja, relaciona a variação da concentração na direção de x com o tempo:

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (3.6)$$

Através dessa lei, pode-se perceber que a taxa temporal de variação de concentração $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)$ diminui quando o gradiente de concentração $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ também diminui ^[7, 8, 9, 10].

Os coeficientes de difusão variam com a natureza dos átomos do soluto, com o tipo de estrutura e com a temperatura. Coeficientes de difusão mais elevados ocorrem em temperaturas mais altas, porque os átomos têm maior energia térmica e, portanto maiores probabilidades de serem ativados de forma a ultrapassarem a barreira de energia existente entre os eles.

3.5 - Transporte eletrônico em semicondutores

Nos sólidos cristalinos, os átomos estão tão próximos uns dos outros de modo que seus elétrons de valência constituem um sistema único de elétrons, comum para o cristal inteiro. Os estados energéticos das camadas eletrônicas mais externas dos átomos sofrem influência

dos átomos vizinhos, e no lugar de um mesmo nível de energia discreto de cada átomo individual com características definidas, o cristal todo, possui o que chamamos de banda de energia, que é composta de vários níveis de energia muito próximos entre si^[14, 15]. A condutividade elétrica dos materiais cristalinos em geral é determinada tanto pela estrutura das bandas de energia, como pela forma como tais bandas são normalmente preenchidas por elétrons.

Em alguns materiais, a banda de valência é separada da banda de condução, por uma região que os elétrons não podem ocupar, esta região é chamada de banda proibida (*bandgap*, em inglês). Quanto menor é a largura da banda proibida, maior o número de elétrons que passam da banda de valência para a banda de condução, e maior a condutividade do material. Os materiais condutores, como os metais, são aqueles que têm a banda de valência semi-ocupada. Neste caso, é possível mudar os estados dos elétrons aplicando um campo elétrico, resultando em uma corrente elétrica. Materiais que possuem a banda de valência totalmente ocupada e a banda de condução completamente vazia são chamados de isolantes. Nestes materiais, quando um campo elétrico é aplicado, não há fluxo líquido de portadores de carga, porque a energia cinética dos elétrons não é alterada, e nenhum momento é fornecido a eles, pois todos os estados de energia disponíveis estão ocupados.

Materiais isolantes próximos ao zero absoluto, mas com banda proibida relativamente pequena, da ordem de 1 eV, à temperatura ambiente, têm condutividade significativa e por isso são chamados de semicondutores. A principal diferença entre um isolante e um semicondutor é o valor da largura da banda proibida. Embora essa diferença não pareça tão grande para produzir uma mudança significativa na condutividade, a ocupação da banda de

condução decresce exponencialmente com o aumento da razão E_g/kT , sendo E_g a energia da banda proibida, k a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin.

Acima do zero absoluto nos semicondutores, alguns elétrons da banda de valência podem ganhar energia térmica suficiente para atingirem a banda de condução. Assim, na banda de valência são deixados estados que se comportam como portadores de carga elétrica positiva, chamados buracos. Os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência produzem corrente elétrica sob a ação de um campo elétrico externo^[16].

3.6 - Propriedades Elétricas em Semicondutores

As propriedades elétricas dos semicondutores dependem da concentração de portadores de carga livres, tais como elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência. Esta concentração depende do número de estados disponíveis e da probabilidade de ocupação de cada estado. A probabilidade dos elétrons ocuparem um estado de energia E é dada pela função de Fermi-Dirac^[8, 17].

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (3.7)$$

Sendo E_F a energia de Fermi. A zero kelvin E_F corresponde ao nível a partir do qual todos os estados eletrônicos estão desocupados e abaixo de E_F todos os estados eletrônicos estão ocupados e, no semicondutor puro, E_F localiza-se muito próximo ao centro da banda proibida.

Num semicondutor intrínseco, a concentração de elétrons n é exatamente igual à concentração de buracos p , porque a excitação de um elétron para a banda de condução deixa em seu lugar um buraco na banda de valência. Através da equação (3.8) pode-se calcular a concentração de elétrons e buracos num semicondutor. O produto np pode ser calculado por^[18]:

$$n_i^2 = KT^{3/2} \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right) \quad (3.8)$$

Sendo n_i a concentração intrínseca, E_g a energia da banda proibida e K uma constante do material. Supondo que o produto n_i^2 depende apenas da temperatura e, introduzindo impurezas doadoras ou aceitadoras no cristal utilizando o processo de dopagem, pode-se alterar diferencialmente a concentração de elétrons ou buracos; porém, o produto np não é alterado sendo válida a lei da ação as massas^[18]:

$$np = n_i^2 \quad (3.9)$$

Os semicondutores dopados são chamados de extrínsecos. Essa adição de impurezas dopantes num cristal perfeito pode gerar níveis de energia, ou estados eletrônicos, na banda proibida. Algumas dessas impurezas dopantes podem ser do tipo doadoras, que são aquelas que geram estados eletrônicos próximos à banda de condução, chamado de níveis doadores. Em temperaturas acima do zero absoluto, os elétrons dessas impurezas são excitados para a banda de condução.

As impurezas dopantes podem ser também do tipo aceitadoras, são aquelas que geram estados próximos à banda de valência, chamados de níveis aceitadores. A energia térmica em temperaturas pouco acima do zero absoluto é suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para os níveis aceitadores gerados pelas impurezas. Assim são deixados na banda de valência estados desocupados ou buracos.

A concentração de portadores majoritários determina o tipo de condutividade no cristal. Deste modo, nos semicondutores do tipo n , os elétrons são os portadores de carga majoritários, e no semicondutor do tipo p os buracos são os portadores de carga majoritários. À temperatura ambiente praticamente todas as impurezas eletricamente ativas estão ionizadas, portanto,

$$n, p = \frac{n_i^2}{N_{A,D}} \quad (3.10)$$

Sendo N_A e N_D as concentrações de impurezas aceitadoras e doadoras, respectivamente.

3.6.1-Mobilidade

O movimento térmico dos elétrons pode ser visualizado como uma sucessão de espalhamentos aleatórios causados por colisões com os átomos da rede, impurezas, e outros centros de espalhamento. O movimento aleatório, chamado movimento browniano, resulta num deslocamento líquido nulo de elétrons num período de tempo suficientemente longo. A distância média e o tempo médio (τ_c) entre as colisões são chamados de livre caminho médio e tempo livre médio, respectivamente. Quando um campo elétrico \vec{E} é aplicado num semicondutor, cada elétron sofrerá uma força $-e\mathbf{E}$ e será acelerado em sentido oposto a esse

campo. Logo, uma velocidade adicional, chamada de velocidade de deriva, v_n , será imposta ao movimento dos elétrons^[18].

No estado estacionário, todo o momento recebido é perdido para a rede durante as colisões, portanto, o momento transferido ao elétron é determinado por $-e\mathbf{E}\tau$, e o momento recebido por $m\mathbf{v}$. Conseqüentemente, a velocidade de deriva é dada por:

$$\vec{v} = -\left[\frac{e\tau_c}{m_n}\right]\vec{\mathbf{E}} \quad (3.11)$$

Sendo m_n a massa efetiva dos elétrons, e a carga elementar do elétron.

O fator de proporcionalidade, chamado de mobilidade elétrica μ , depende do tempo livre médio (τ) e da massa efetiva (m):

$$\mu_n \equiv \frac{e\tau}{m} \quad (3.12)$$

$$\vec{v}_n = \pm\mu\vec{\mathbf{E}} \quad (3.13)$$

Na equação (3.11), a velocidade de deriva será positiva quando os portadores de carga forem buracos (p), e negativa quando forem elétrons (n). A mobilidade é uma função da quantidade de impurezas, porque estas são obstáculos para os elétrons e perturbam a estrutura cristalina^[9].

3.6.2-Condutividade e Resistividade

Aplicando um campo elétrico \vec{E} num semiconductor a densidade de corrente de elétrons \vec{J}_n e a densidade de corrente de buracos \vec{J}_p que fluem são:

$$\vec{J}_n = \sum_{i=0}^n (-e\vec{v}_i) = -en\vec{v}_n = en\mu_n\vec{E} \quad (3.14)$$

$$\vec{J}_p = ep\vec{v}_p = ep\mu_p\vec{E} \quad (3.15)$$

A corrente total que flui num semiconductor devido ao campo elétrico aplicado é:

$$\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_p = (en\mu_n + ep\mu_p)\vec{E} \quad (3.16)$$

A expressão entre parênteses é conhecida como condutividade σ :

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3.17)$$

A resistividade num semiconductor é definida por:

$$\rho = \frac{1}{e(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (3.18)$$

Sendo μ_n e μ_p as mobilidades dos elétrons e buracos, respectivamente. Nos semicondutores intrínsecos a resistividade depende diretamente da geração térmica dos pares elétrons-buracos de acordo com a equação (3.18)^[19].

3.7 - Junção metal-semicondutor

A maioria das propriedades do contato metal-semicondutor podem ser explicadas de forma semelhante a uma junção $p-n$, se não for considerado nenhum efeito indesejado na interface, podemos considerá-lo como um contato plano abrupto entre duas espécies cristalinas^[18].

A Figura 3.4 a-d mostra o diagrama de energia de um contato ideal metal-semicondutor tipo n na ausência de estados de superfície. Na Figura 3.4a, os materiais não estão em contato e o sistema não está em equilíbrio térmico. Quando o contato é estabelecido (Figura 3.4 b), haverá fluxo de carga do semicondutor para o metal até que o equilíbrio seja atingido, e os níveis de Fermi se alinharão. Como resultado, na superfície do semicondutor (próximo à interface) é formada uma região onde há cargas não compensadas. Esta região exaurida de seus portadores é denominada por região de carga espacial ou camada de depleção, e sua largura é representada por w .

Em relação ao nível de Fermi do metal, o nível de Fermi do semicondutor será reduzido de uma quantidade igual à diferença entre as funções de trabalho dos dois materiais. Esta diferença de energia potencial, $e\phi_m - e(\chi + V_n)$, é chamada de energia potencial de contato. Sendo $e\chi$ a afinidade eletrônica medida do fundo da banda de condução até o vácuo, e eV_n é a diferença de energia de potencial entre o fundo da banda de condução e o nível de Fermi.

Quando a largura δ diminui, a carga negativa aumenta na superfície do metal, e uma quantidade igual de carga positiva é criada no semiconductor e distribuída na superfície próxima à região de interface.

Quando δ é suficientemente pequeno e comparável com a distância interatômica, esse espaço δ se torna transparente para os elétrons, permitindo um fluxo maior de elétrons do semiconductor para o metal (Figuras 3.4 c-d), aumentando a camada de depleção w . Desconsiderando o efeito *Schottky*, que será discutido posteriormente, o valor limite da energia da barreira, $e\phi_B$, é:

$$e\phi_{Bn} = e(\phi_m - \chi) \quad (3.19)$$

Sendo ϕ_{Bn} a tensão da barreira, a energia da barreira de potencial $e\phi_{Bn}$, é a diferença entre a função de trabalho do metal e a afinidade eletrônica do semiconductor.

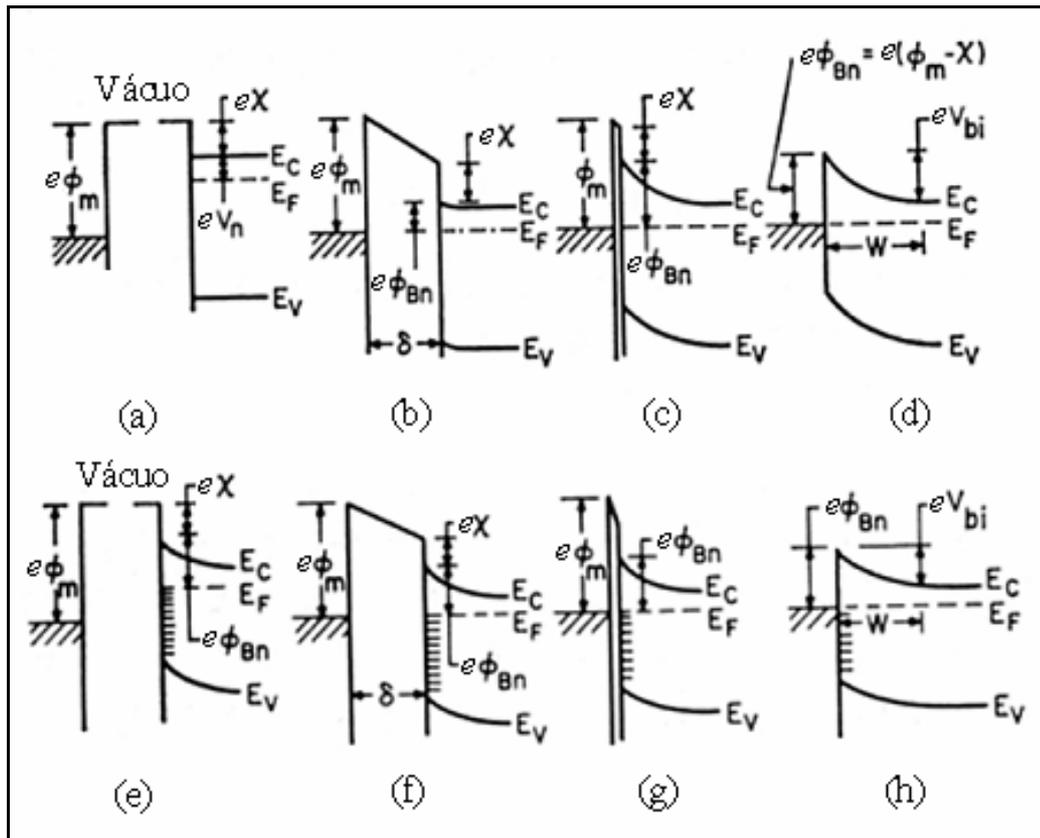


Figura 3.4 - Diagrama de energia de uma junção metal-semicondutor.

A Figura 3.4 e-h, mostra o diagrama de banda de energia de um metal em contato com um semicondutor, com alta densidade de estados de superfície. Esses estados estão em equilíbrio com o semicondutor, porém o metal e o semicondutor não estão em equilíbrio. Neste caso, os estados de superfície são ocupados até o nível de Fermi.

No equilíbrio, o nível de Fermi relativo ao metal cai de uma quantidade igual ao potencial do contato, e um campo elétrico é produzido na região entre o metal e o semicondutor devido ao acúmulo de cargas negativas no metal e positivas no semicondutor. Se a densidade de estados é suficientemente grande para acomodar cargas adicionais, uma redução da largura δ não altera praticamente o nível de Fermi, e conseqüentemente, a carga espacial no semicondutor

permanece inalterada. A altura da barreira de potencial é por essa razão determinada pelas propriedades da superfície do semiconductor e independe da função de trabalho do metal.

Conforme discutido anteriormente, quando um metal é colocado em contato com um semiconductor, as bandas de condução e valência do semiconductor possuem uma relação de energia definida com o nível de Fermi do metal. Uma vez que esta relação é conhecida (isto é, as alturas das barreiras), ela serve como uma condição de contorno para a solução da equação de Poisson no semiconductor. A largura da camada de depleção no semiconductor, o campo elétrico e o potencial, para contato metal-semiconductor, são escritos na forma^[18]:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{eN_D} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{e} \right)} \quad (3.20)$$

$$|\mathbf{E}(x)| = \frac{eN_D}{\varepsilon_0} (w - x) = \mathbf{E}_m - \frac{eN_D}{\varepsilon_0} x \quad (3.21)$$

$$V(x) = \frac{eN_D}{\varepsilon_0} \left[Wx - \frac{1}{2} x^2 \right] - \phi_{Bn} \quad (3.22)$$

Considerando que $\rho \approx eN_D$ para $x < w$, e $\rho \approx 0$, $dV/dx \approx 0$ para $x > w$, onde w é a largura da camada de depleção. Sendo $V(x)$ o potencial elétrico e ε_0 a permissividade do vácuo.

A tensão aplicada na equação (3.22) é positiva para polaridade direta (terminal positivo da bateria ligado ao metal e o terminal negativo da bateria ligado ao semiconductor), e negativa

para polaridade reversa. O termo kT/e destaca a contribuição dos portadores móveis ao campo elétrico \mathbf{E}_m , que é o campo elétrico máximo que ocorre em $x=0$.

$$\bar{\mathbf{E}}_{\text{máx}} = \bar{\mathbf{E}}(x=0) = \sqrt{\frac{2eN_D}{\epsilon_0} \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{e} \right)} = \frac{2 \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{e} \right)}{w} \quad (3.23)$$

A Figura 3.5 mostra os diagramas de bandas de energia para contato metal-semicondutor tipo n , para diferentes condições de polarização. O potencial de contato V_{bi} é determinado por:

$$V_{bi} = \phi_{Bn} - V_n \quad (3.24)$$

A carga espacial Q_{sc} por unidade de área do semicondutor e a capacitância da camada de depleção C por unidade de área são determinadas por:

$$Q_{sc} = eN_D W \quad (3.25)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2 \left(V_{bi} - V - \frac{kT}{e} \right)}{e\epsilon_0 N_D} \quad (3.26)$$

Assim, medidas de capacitância C por unidade de área em função da tensão aplicada, fornecem a distribuição das impurezas diretamente da equação (3.26). Se N_D for constante ao longo da região de depleção, o gráfico $1/C^2$ versus V fornece uma reta. O ponto em que a reta

intercepta o eixo $I/C^2 = 0$ corresponde ao potencial V_{bi} . Conhecendo V_{bi} e a altura da barreira ϕ_{Bn} é calculada da equação (3.24), podemos obter V_n da concentração de impurezas^[18].

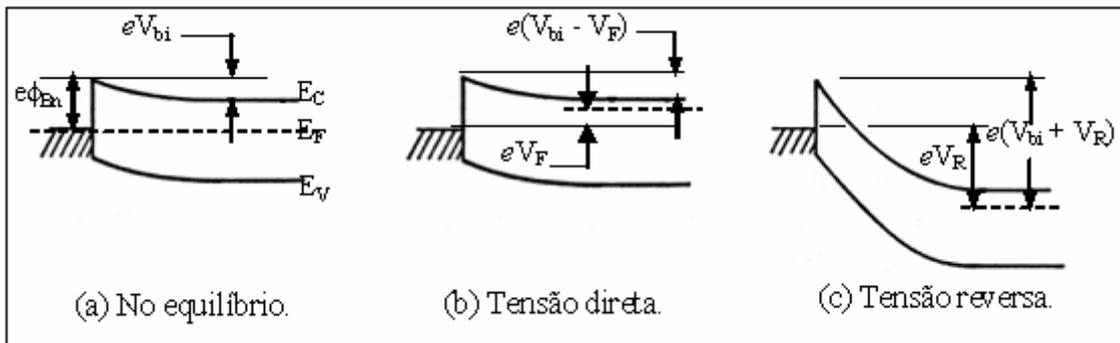


Figura 3.5 – Diagrama de energia de uma junção metal-semicondutor tipo n , sob diferentes condições de polarização.

A Figura 3.5 mostra que no equilíbrio os níveis de Fermi do metal e do semicondutor são iguais e, um elétron que se move do semicondutor para o metal deve transpor a barreira de energia eV_{bi} da junção.

Na polarização direta, o pólo negativo é ligado ao semicondutor tipo n e o pólo positivo é ligado ao metal. O campo elétrico externo tem sentido contrário ao campo estabelecido devido ao potencial de contato. Assim o campo resultante diminui e a barreira de energia que uma carga negativa deve transpor, do semicondutor para o metal, é também diminuída $e(V_{bi} - V_F)$. O quase-nível de Fermi do semicondutor (assim chamado por existirem estados eletrônicos ocupados acima deste nível. O melhor termo a ser usado para semicondutores seria potencial químico, no lugar de nível de Fermi, porém continuaremos a fazer uso do nível de Fermi para melhor entendimento) sobe de uma quantidade eV_F em relação ao nível de Fermi do metal e os elétrons devem fluir do semicondutor para o metal. No semicondutor a

diferença de energia entre o fundo da banda de condução e o nível de Fermi (eV_n) diminui devido às cargas negativas providas pelo terminal negativo da bateria, e a concentração de elétrons na banda de condução aumenta^[18].

Na polarização reversa, o pólo positivo é ligado ao semiconductor tipo n e o pólo negativo é ligado ao metal, logo o contato fica polarizado inversamente. Os elétrons do semiconductor são atraídos pelo terminal positivo e os elétrons do metal devem transpor a barreira de energia $e\phi_{Bn}$, para alcançarem o lado do semiconductor, ou tunelarem através da barreira para atingir este mesmo objetivo.

Como um semiconductor do tipo n , praticamente não há buracos para seguirem para o metal, onde se recombinariam; a energia potencial eletrostática, $e(V_{bi} + V_R)$, e o campo elétrico na região de depleção, é maior neste caso, que quando em equilíbrio térmico. O quase-nível de Fermi do semiconductor abaixa de uma quantidade eV_R em relação ao nível de Fermi do metal.

3.8 - Efeito Schottky

Na seção anterior foi mostrada a origem da barreira de potencial numa junção metal-semiconductor. Também, foi apresentada a influência da tensão aplicada sob polarização direta e reversa na configuração do potencial eletrostático desta barreira.

Nesta seção, é apresentado o abaixamento dessa barreira devido ao efeito Schottky, e também, são apresentadas as expressões da densidade de corrente em função da tensão aplicada, através da junção metal-semiconductor sob polarização direta e reversa.

Num sistema metal-vácuo quando um elétron é trazido a uma distância x da superfície do metal, uma carga positiva, referida como a carga imagem, é induzida no metal. A força de atração, \vec{F} , entre o elétron e a carga positiva é equivalente à força entre um elétron e uma carga positiva localizada a uma distância $-x$. O trabalho realizado por esta força para trazer o elétron do infinito até x é:

$$\mathfrak{T}(x) = \int_{\infty}^x F dx' = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x^2} \quad (3.27)$$

A energia acima corresponde à energia potencial do sistema com um elétron à distância x da superfície do metal. Quando um campo elétrico ($\vec{E} = -E\hat{x}$) é aplicado, o potencial total, P , em função da distância é dada pela soma:

$$P(x) = -\left(\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} + e\vec{E}x\right) \quad [eV] \quad (3.28)$$

O abaixamento da barreira Schottky, $\Delta\phi$, e a localização do abaixamento, x_m , são dados pela condição $d[P(x)]/dx = 0$, ou

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{e\vec{E}}{4\pi\epsilon_0}} = 2\vec{E}.x_m \quad [V] \quad (3.29)$$

O abaixamento da função de trabalho do metal da quantidade $\Delta\phi$ devido à força imagem e ao campo elétrico aplicado é chamado de Efeito Schottky.

Os resultados anteriores também são aplicados a sistemas metal-semicondutor. Porém, o campo elétrico deverá ser substituído por campo elétrico máximo $\mathbf{E}_{máx}$ na interface e, a permissividade do vácuo deverá ser substituída pela permissividade do semicondutor $\epsilon_s^{[18]}$.

Na Figura 3.6 $e\phi_{B0}$ é a energia da barreira intrínseca; $e\Delta\phi_F$ e $e\Delta\phi_R$ são o abaixamento da barreira de energia para tensão direta e reversa, respectivamente. Quando uma tensão é aplicada, a energia potencial e o campo elétrico dentro da camada de depleção mudam, alterando o fluxo de corrente através da barreira. Observa-se que a altura da barreira, $e\phi_{Bn}$ sem tensão aplicada, é maior que aquela correspondente a polarização reversa.

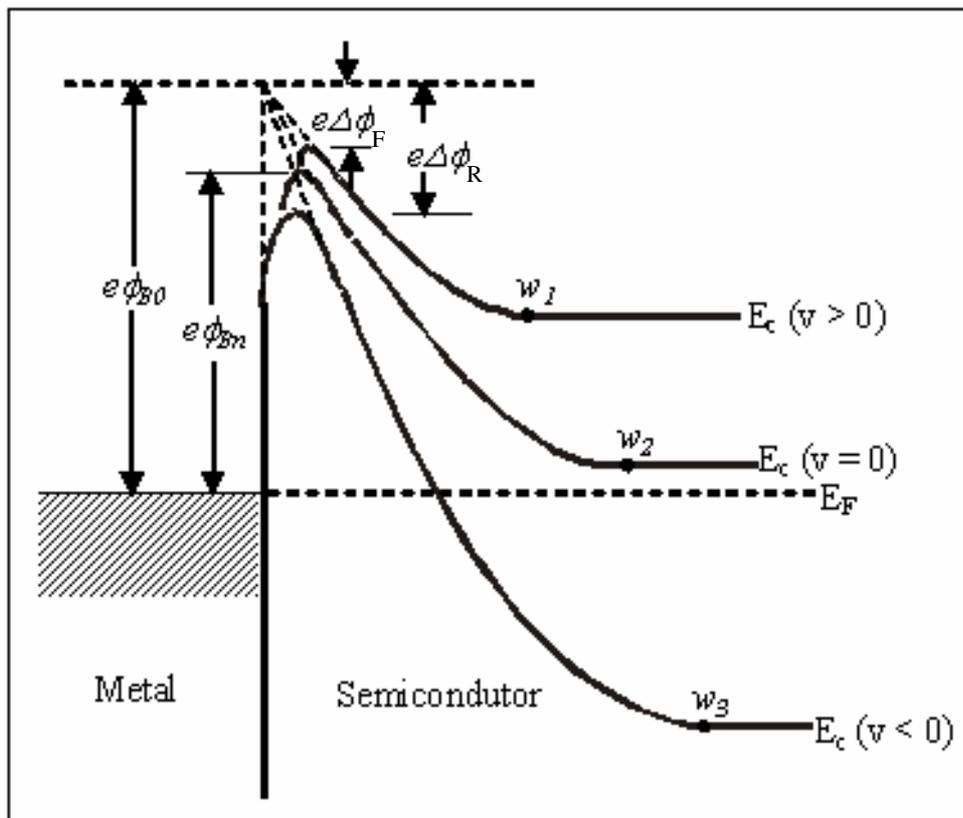


Figura 3.6 – Diagrama de energia de uma junção metal-semicondutor tipo n , sob diferentes condições de polarização considerando o efeito Schottky.

Da discussão da Figura 3.5, pode-se inferir que este efeito está relacionado com o fato de que o quase-nível de Fermi do semiconductor eleva-se de eV_F em relação ao metal, para polarização direta, e abaixa-se de eV_R , também no semiconductor em relação ao metal, para polarização reversa. Neste último caso, o campo elétrico aplicado está no mesmo sentido do campo pré-estabelecido no equilíbrio, e por isso o campo elétrico na junção aumenta, aumentando assim a largura da camada de depleção, portanto a energia potencial do contato diminui. Deste modo, o pico próximo à interface com o metal se estreita e fica mais íngreme, tornando o tunelamento mais provável. Isso cria um fluxo de elétrons do metal para o semiconductor muito maior que do semiconductor para o metal.

No semiconductor e longe da interface com o metal, o quase-nível de Fermi está próximo do fundo da banda de condução, ou seja, se localiza abaixo do nível de Fermi do metal, favorecendo o deslocamento de elétrons do metal para o semiconductor. Este fluxo de elétrons só é possível através do processo de tunelamento, ou pela emissão térmica de elétrons com energia igual a $e\phi_B = e\phi_{B0} - \Delta\phi_R$.

3.8.1 - Transporte Eletrônico na Barreira Schottky

A Figura 3.7 mostra os mecanismos pelos quais pode haver o transporte eletrônico numa junção metal-semiconductor sob condição de polarização direta.

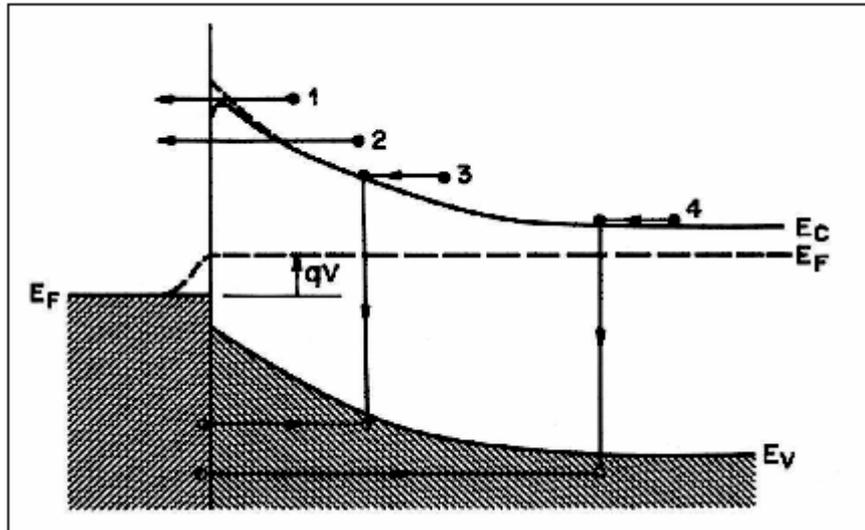


Figura 3.7 – Processo de transporte elétrico sobre a barreira para polarização direta.

O processo (1) corresponde ao transporte de elétrons sobre a barreira de potencial do semicondutor para o metal, este pode ser devido à emissão termiônica ou difusão. A teoria da emissão termiônica é aplicada para semicondutores de alta mobilidade. A teoria da difusão é aplicada para semicondutores de baixa mobilidade.

O processo (2) corresponde ao tunelamento quântico de elétrons através da barreira. Este é o processo mais importante na obtenção da maioria dos contatos ôhmicos. No processo (3) ocorre recombinação na região de carga espacial. No processo (4) ocorre injeção de buracos desde o metal através de toda a região de depleção e, na região neutra, este processo termina com recombinação. Além disso, pode haver corrente de fuga devido ao alto campo elétrico no contato ou devido às armadilhas na interface do metal-semicondutor^[18].

Dos processos de condução descritos acima, o transporte de elétrons sobre a barreira através da emissão termiônica, e a contribuição à corrente devido ao tunelamento são descritos quantitativamente pela expressão de Sze-Crowell^[18]. Esta equação relaciona a densidade de

corrente \vec{J} com a tensão aplicada V , com a temperatura T e com a altura da barreira de potencial ϕ_{Bn} :

$$\vec{J} = \vec{J}_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (3.30)$$

A densidade de corrente de saturação \vec{J}_s é dada pela equação:

$$J_s = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{e\phi_{Bn}}{kT}\right) \quad (3.31)$$

Na equação (3.31) A^{**} é uma constante proporcional à constante de Richardson, A^* , que depende basicamente da temperatura e da massa efetiva do portador de carga. A constante A^{**} é uma função de valores relacionados com os efeitos de tunelamento e reflexão quântica na barreira.

Em semicondutores altamente dopados sob baixas temperaturas, sabe-se que a corrente de tunelamento domina o processo de transporte eletrônico. Para baixas dopagens e altas temperaturas o transporte de elétrons é denominado pela emissão termiônica^[17, 18, 20].

Da equação (3.30) é possível prever as características da barreira Schottky, a partir da curva densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada, para a polarização direta com $V > 3kT/e$, temos:

$$\bar{J} = A^{**}T^2 \exp\left(\frac{e\phi_{Bn}}{kT}\right) \exp\left[\frac{e(\Delta\phi + V)}{kT} - 1\right] \quad (3.32)$$

Onde a constante A^{**} e $\Delta\phi$ dependem da tensão aplicada.

No gráfico correspondente à densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada e, extrapolando o valor da densidade de corrente para tensão zero, obtém-se a densidade de corrente de saturação J_S , e a altura da barreira é dada por:

$$\phi_{Bn} = kT \ln\left(\frac{A^{**}T^2}{J_S}\right) \quad (3.33)$$

Como discutido anteriormente, para polarização reversa, a barreira para os elétrons que fluem do metal para o semiconductor é mais baixa que nas condições de equilíbrio e para polarização direta. A largura da camada de depleção aumenta e a barreira se estreita próximo à interface, favorecendo o tunelamento. A densidade de corrente para polarização reversa, J_R , é aproximadamente igual à densidade de corrente de saturação, J_S , para tensão aplicada $V_R > 3kT$, podemos obter:^[18]

$$J = A^{**}T^2 \exp\left(\frac{e\phi_{Bn}}{kT}\right) \exp\left[e \frac{\sqrt{eE/4\pi\epsilon_s}}{kT}\right] \quad (3.34)$$

3.9 – Modelo para Dupla Barreira Schottky

O contorno de grão de uma cerâmica varistora é descrito como uma região de alta densidade de estados eletrônicos desocupados, gerados pelos óxidos ali presentes. Essa região é comparada com um metal, devido à sua alta densidade de estados. Porém é uma região não condutora, conforme visto na seção 3.7.

Para compreender as características elétricas de um varistor, em geral a teoria apresentada descreve o transporte dos portadores majoritários (elétrons no caso do ZnO semiconductor do tipo n) atravessando a dupla junção grão-contorno-grão, descritas como duas junções metal-semicondutor, uma de costas para a outra, com dupla camada de depleção^[19], formando junções equivalentes a semiconductor-metal-semicondutor, uma delas polarizadas diretamente e a outra reversamente.

Esse modelo de condução de dupla barreira considerando o efeito Schottky é chamado de dupla barreira Schottky (DBS).

A equação (3.34) mostrou como se calcula a densidade de corrente para polarização reversa em uma única junção metal-semicondutor. A seguir a equação (3.35) descreve a densidade de corrente considerando dupla barreira Schottky^{[12],[13]}.

$$J = A^*T^2 \exp\left[-\left(\frac{e\phi_B(V)+\xi}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right) \quad (3.35)$$

Sendo ξ a energia do nível de Fermi próximo ao fundo da banda de condução, conforme pode ser visualizado na Figura 3.8^[13]. Essa equação se aplica apenas para os casos onde o coeficiente de não linearidade do varistor é $\alpha < 25$, pois um valor alto de α implica na incorporação de outros mecanismos de transporte elétrico além da emissão termiônica^[12], que não são considerados pela equação (3.35).

O modelo DBS considerado na equação (3.35) é adequado para descrever as características dos varistores na região de baixa tensão, região que antecede a tensão de chaveamento e descreve a relação de dependência com a temperatura.

A explicação para as características não lineares de um varistor foi elucidada por Pike em 1982^[12]. Ele mostrou que quando é aplicado um alto campo elétrico na região de contorno de grão, são gerados portadores minoritários (buracos) por elétrons “quentes” na região de carga espacial ou camada de depleção. Este processo de não equilíbrio é mostrado esquematicamente na Figura 3.8.

Sob ação de campos elétricos elevados, alguns dos elétrons que cruzam a barreira de potencial do contorno de grão, ganham energia cinética suficiente para que eles possam gerar buracos por impacto na banda de valência e também gerar estados aceitadores dentro da camada de depleção. Os buracos se difundem para uma região logo abaixo da superfície, próximo à região do contorno, atraídos pelos elétrons capturados pelos estados eletrônicos presentes nesta região, resultando no estreitamento da barreira de potencial, tornando-a fina o suficiente para que o tunelamento seja facilitado.

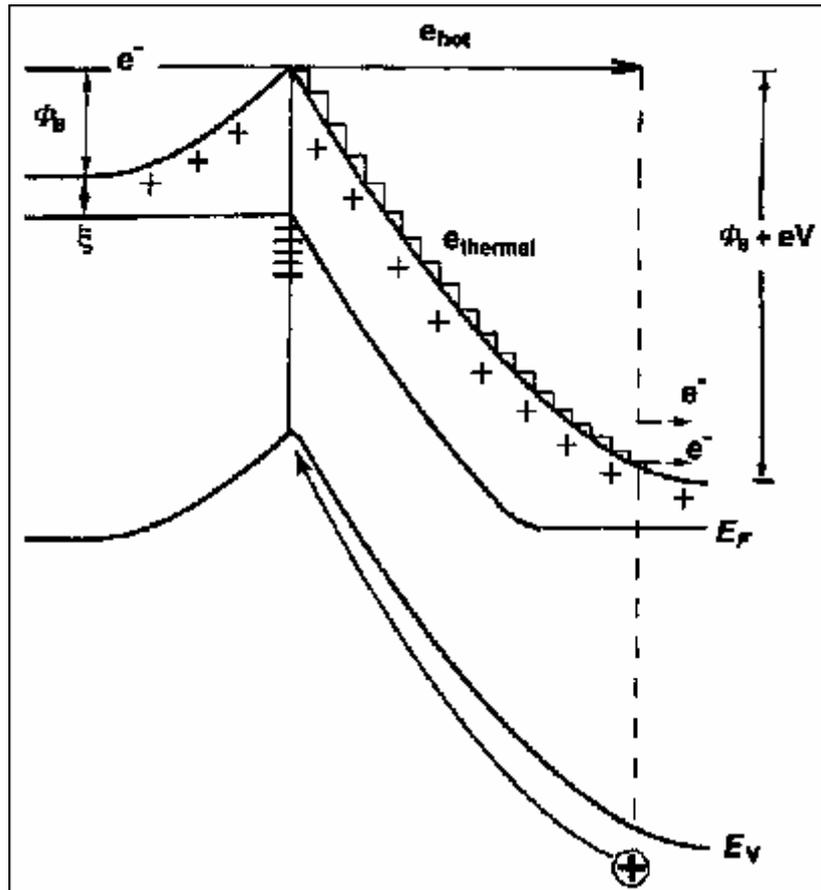


Figura 3.8 – Diagrama de banda de energia para o contorno de grão de um varistor submetido a tensão aplicada, ilustrando o processo de ionização por impacto e geração de buracos.

O transporte elétrico dos varistores considerando os portadores de carga minoritários foi descrita por Blatter^[13] e colaboradores. Eles explicam que, existe uma densidade crítica de dopante de aproximadamente 10^{17}cm^{-3} , para o qual será necessário um campo elétrico acima de $0,4 \text{MV/cm}$ para que ocorra o efeito avalanche, efeito que expressa o fluxo de elétrons através da barreira de potencial, gerando buracos pelo processo de ionização por impacto. Para níveis de dopantes pouco abaixo da dessa densidade crítica, os campos elétricos localizados nos contornos de grão, não são suficientemente altos para provocar o processo de ionização por impacto, resultando em uma cerâmica sem características varistoras.

A limitação do modelo de DBS é descrever somente o transporte de elétrons atravessando um contorno de grão individual, entretanto, varistores policristalinos, contém um número enorme de contornos individuais, cada qual com características diferentes. Na seção 3.9.1 será proposto um modelo que descreve a microestrutura do varistor como uma malha elétrica de resistores, cada resistor representando um contorno de grão individual. A partir desse modelo pode-se simular computacionalmente a distribuição das linhas de corrente em resposta à tensão aplicada a um varistor como um todo.

3.9.1 – Simulação do Transporte Elétrico em Varistores

Nesta seção, a microestrutura do varistor cerâmico é descrita em termos equivalentes ao de uma malha elétrica de resistores não lineares e a distribuição espacial das linhas de corrente é determinada em resposta à tensão aplicada. Para simular as características $I-V$ do varistor descrito como malha elétrica, são requeridos recursos computacionais consideráveis, devido à quantidade e a variedade de resistores não lineares individuais.

A microestrutura considerada como uma malha elétrica, é constituída supondo que cada grão possui o formato de um quadrado, contendo uma fase isolante em cada vértice do grão. Um resistor não-linear representa a junção de dois grãos como mostra a Figura 3.9^[13]. Os resistores se dispõem em relação aos contornos de grão de modo a formarem quadrados.

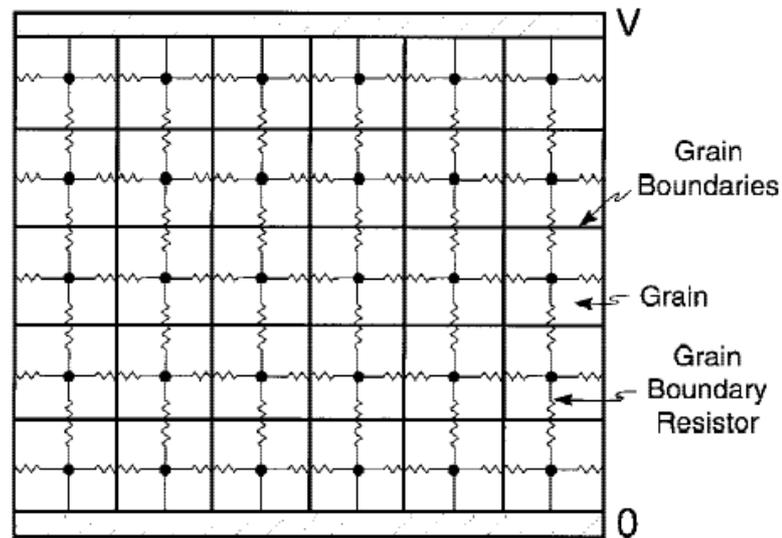


Figura 3.9 – Representação da malha elétrica de um varistor com resistores não lineares residindo entre os nós.

Definindo-se a estrutura da rede e as características $I-V$ de cada resistor que representa uma junção de dois grãos, um fator chamado desordem é introduzido no sistema. A desordem é um fator aleatório que faz variar a forma e a posição dos grãos, visto que numa cerâmica policristalina os grãos têm tamanho e formas variadas.

Idealmente, para descrever as características da corrente elétrica em função da tensão aplicada em uma cerâmica varistora, seria necessário considerar o modelo de emissão termiônica visto na equação (3.35) para descrever de maneira apropriada a junção de dois grãos representada pelos resistores não lineares, mas isso resulta em um aumento muito grande no tempo computacional. Considera-se então a junção representada pelo resistor não linear de uma maneira simplificada, usando-se uma relação empírica que descreve a corrente elétrica através de somente um resistor não linear:

$$I = V\sigma_s + V \frac{\sigma_g}{2} [1 + \tanh \Psi(V - \phi_B)] \quad (3.36)$$

Onde σ_s é a condutância do grão antes da tensão de chaveamento, o que corresponde a corrente de fuga, σ_g é a condutância não linear do grão que ocorre no momento do chaveamento (*breakdown*), e Ψ é um parâmetro adicional que é usado para ajustar o grau de não-linearidade da curva I - V ^[13].

A desordem pode ser introduzida de diferentes maneiras e diferentes quantidades, por exemplo, para analisar o fato de que, o tamanho de grão é variável, uma proporção de contornos pode ser atribuída como sendo ôhmica, assim fazendo o contorno e o grão indistinguíveis. Analisando a variação na altura da barreira, o valor para altura da barreira na equação (3.36) para um resistor individual pode ser escolhido aleatoriamente, através de uma função distribuição apropriada, por exemplo, uma distribuição Gaussiana.

Uma vez que a rede é selecionada e a desordem introduzida, a condutividade elétrica é calculada, em resposta à tensão aplicada através da malha elétrica, sujeita à conservação de corrente para cada nó da rede. Contatos ôhmicos são estabelecidos supondo a primeira e a última fileira de contornos como sendo resistores ôhmicos. Deste modo é aplicada à rede condições de contorno periódicas, na direção perpendicular à tensão aplicada. A aplicação da lei de Kirchoff, da conservação de corrente através de cada nó é dada pela equação^[13]:

$$\sum_j I_{ij} = \sum_j (V_i - V_j) \left[\sigma_s + \frac{\sigma_g}{2} (1 + \tanh s [V_i - V_j - \phi_B^{ij}]) \right] = 0 \quad (3.36)$$

Onde i e j representam o nó e seus vizinhos, respectivamente.

Para um sistema com N grãos, há N equações de Kirchoff acopladas. A solução dessas equações acopladas é obtida numericamente. Dos valores de tensões calculadas para cada nó, a distribuição espacial de corrente através da rede pode ser obtida e a corrente total em função da tensão aplicada à malha é computada.

Outras dependências podem ser incluídas na simulação computacional, tais como, a dependência com a temperatura, corrente de fuga e condutância no grão. Correntes capacitivas e o aquecimento por efeito Joule de uma determinada região são calculados, de modo que, a temperatura local e a densidade de corrente passam a serem consideradas para o cálculo das características elétricas da cerâmica varistora. Com as potencialidades sempre crescentes dos computadores e a sofisticação dessas redes elétricas, este tipo de simulação trará decisivamente uma maior compreensão do comportamento dos varistores e de outras cerâmicas elétricas.

3.10 Sinterização

A sinterização é um tratamento térmico onde ocorre o coalescimento de partículas de pó, previamente prensadas, através de mecanismos de transporte de massa, resultando em um único sólido denso^[9, 21, 22].

O processo de sinterização pode ser dividido em: sinterização no estado sólido e sinterização em presença de fase líquida. As reações que ocorrem na sinterização no estado sólido são termicamente ativadas e algumas dessas reações ocorrem espontaneamente, quando uma

temperatura particular é atingida, outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura e somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura, como o tamanho de partícula e a área de contato entre elas são muito importantes.

Para cerâmicas varistoras utilizadas em nosso trabalho, a sinterização mais adequada é a sinterização em presença de fase líquida. Neste tipo de sinterização necessariamente existem no mínimo dois tipos diferentes de pós misturados. A fase líquida surge como consequência da fusão de um dos componentes, ou de uma reação entre eles a uma determinada temperatura.

A fase líquida é a responsável pela diminuição da porosidade, resultando numa densificação da estrutura quando a amostra é resfriada e o líquido é solidificado.

A sinterização por fase líquida pode ser dividida em três estágios, mostrados na Figura 3.10, mas nem sempre todos eles ocorrem. Os estágios são: espalhamento e rearranjo de partículas, dissolução, precipitação e sinterização em estado sólido.

Assim que o líquido é formado, ele se espalha e molha as partículas sólidas, podendo acontecer rapidamente. A ocorrência deste processo é controlada pela quantidade de líquido formado e pela molhabilidade da fase líquida sobre a fase sólida. A quantidade da fase líquida vai depender da quantidade das fases participantes na reação e da velocidade de sua formação, o que está ligada à taxa de aquecimento empregada e da relação entre a temperatura e a reação. Quanto mais líquido maior será o efeito de sua penetração pela estrutura porosa.

A molhabilidade depende das energias interfaciais das fases sólida e líquida. Esta pode ser medida pelo ângulo de contato ou pelo ângulo diedral. Quanto menor for o ângulo de contato maior será a molhabilidade e isto significa que mais o líquido pode penetrar pela estrutura. Acredita-se que para ângulos de contato acima de 90° , o líquido sairá da estrutura ao invés de penetrar pelos poros. Em decorrência disso, a estrutura não sinteriza ou tende a quebrar. Ângulos de contato próximo de zero caracterizam sistemas de fácil sinterização^[9, 20, 21].

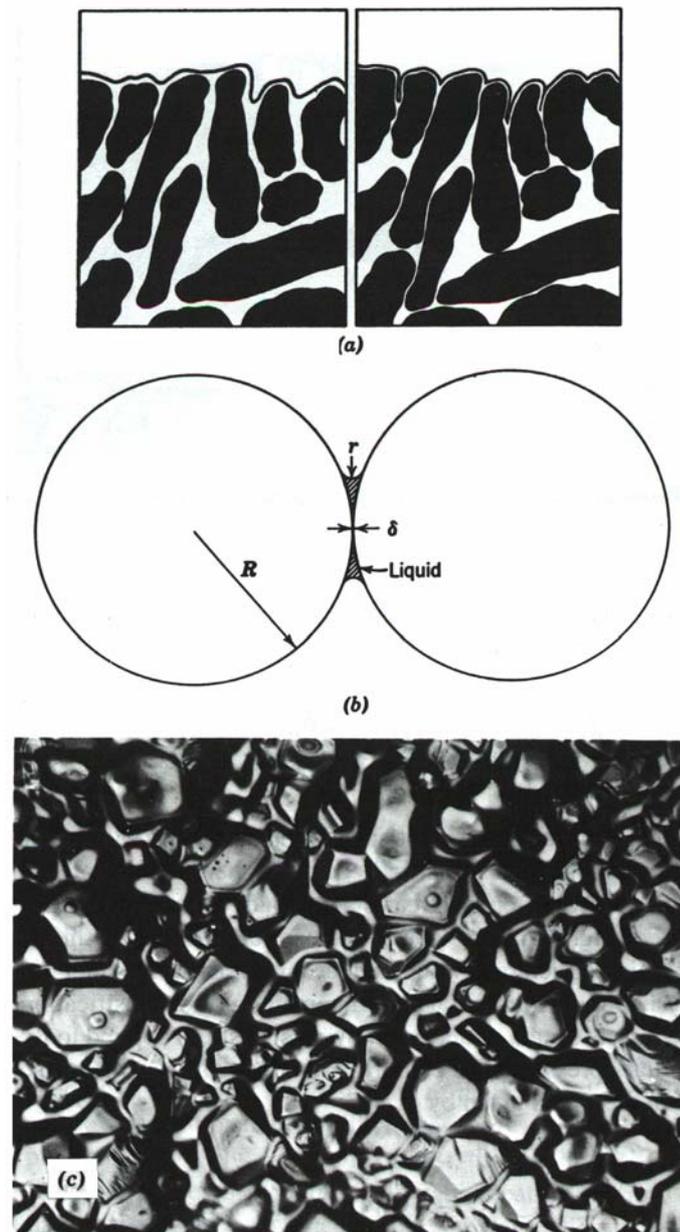


Figura 3.3.10 – (a) espalhamento e rearranjo de partículas. (b) sinterização em estado sólido. (c) Superfície cerâmica mostrando a capilaridade da fase líquida entre os cristais

Quando o líquido se forma e se espalha pelos poros da estrutura, ele molha a superfície de partículas vizinhas, unindo-as. Isto gera uma força de capilaridade, mostrado na Figura 3.10c, que tende a aproximar estas partículas, caso não haja obstáculos. Estas forças podem provocar translação, rotação e deslizamento de partículas e opera sempre no sentido de aproximá-las,

produzindo melhor empacotamento, ou seja, aumento da densidade da estrutura. Este processo é chamado de rearranjo de partículas e ocorre logo após a formação do líquido, acompanhado por seu espalhamento através da porosidade. Este processo pode ocorrer muito rapidamente, entre segundos ou poucos minutos e geralmente é o responsável pela maior parte da densificação da estrutura.

Quando a fase líquida dissolve a fase sólida, o mecanismo de solução de precipitação também opera para promover a sinterização. Caso a fase líquida não dissolva a sólida, este mecanismo não ocorre. O mecanismo opera da seguinte forma: a fase sólida é dissolvida pelo líquido e difunde-se nele, por isso o processo de solução é dependente do tamanho de partículas, pois, partículas menores tendem a dissolver mais que as partículas maiores.

Existe ainda um tamanho de partícula crítico além do qual, ao invés de serem dissolvidas, as partículas recebem material e crescem, ou seja, material é precipitado sobre elas. Isto faz com que as partículas menores tendam a diminuir de tamanho e a desaparecer, enquanto que as partículas maiores tendam a aumentar de tamanho.

Além de crescimento de grão, ocorre mudança na forma das partículas. Dependendo da estrutura cristalina do material, as partículas tendem a ficar arredondadas ou ganhar faces cristalográficas bem definidas. Em ambos os casos ocorrem densificação. No caso da mudança de forma, o formato mais arredondado das partículas permite um maior contato entre elas, aumentando assim o empacotamento.

A solução-precipitação contribui tanto mais para a densificação da estrutura, quanto maior for a solubilidade do sólido no líquido. Este mecanismo pode provocar uma significativa densificação, contudo pode ser inferior à provocada pelo rearranjo de partículas em um período de tempo mais longo.

Estes dois mecanismos podem ser responsáveis por toda a densificação da estrutura. Caso isto não ocorra, um terceiro mecanismo também deve ser considerado. Se existir contato entre as partículas, pode ocorrer sinterização por fase sólida, Figura 3.10b. Porém esta sinterização ocorrerá na presença de uma fase líquida, ao invés de na presença de fase vapor, como é o caso da sinterização convencional por fase sólida. Este processo é bem mais lento que os anteriormente descritos.

Em algumas ocasiões, a presença do líquido pode acelerar a sinterização em estado sólido através da mudança das energias superficiais específicas sólido/vapor e sólido/líquido^[21, 23].

Os varistores podem ser fabricados de várias formas, dando origem a microestruturas bem diferenciadas. Porém todas exibem características típicas de cerâmicas preparadas por sinterização por fase líquida. A microestrutura típica de varistores à base de ZnO consiste numa grande quantidade de grãos de ZnO com uma segunda fase rica em bismuto (Bi_2O_3) presentes nos contornos de grãos da cerâmica.

Capítulo 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese das Cerâmicas

As cerâmicas de ZnO foram obtidas através de técnica de metalurgia do pó, essa é uma técnica que envolve a compactação de pós, seguida de tratamento térmico de sinterização para o coalescimento das partículas tendo em vista uma melhor densificação das pastilhas. Essa é uma alternativa eficaz na fabricação de semicondutores, porque essa técnica possui melhor aproveitamento de matéria prima, baixo consumo de energia e, portanto baixo custo.

Para este trabalho foram adicionado ao ZnO semicondutor (99,0% de pureza), os óxidos de Bismuto (Bi_2O_3) com 99,5% de pureza, óxido de cobalto (Co_3O_4) com 99,2% de pureza e óxido de manganês (MnO_2) com 99,7% de pureza, visando a densificação da cerâmica, propiciada pela formação da fase líquida rica em Bi_2O_3 , e presença dos demais óxidos que são de extrema importância, para que o processo de condução elétrica, característico dos varistores, seja estabelecido nas amostras. Os óxidos adicionados ao semicondutor formam uma camada isolante, na região de contorno de grão do ZnO, dando início ao processo de resistência variável quando o material é submetido a um aumento de tensão. Posteriormente o varistor à base de ZnO com pequenas concentrações de Bi_2O_3 , MnO_2 e Co_3O_4 , foi dopado com um elemento de transição interna, praseodímio (Pr_6O_{11}), com o objetivo de verificar seu efeito conjunto com os óxidos mencionados acima, nas propriedades elétricas dos varistores sintetizados.

Os óxidos de bismuto (Bi_2O_3), cobalto (Co_3O_4), manganês (MnO_2) e o dopante Pr foram utilizados na proporção molar mostrado na tabela 4.1:

Tabela 4.1- Composição dos varistores à base de ZnO dopados com Pr

Amostra	Pr ₆ O ₁₁ (% molar)	ZnO + Bi ₂ O ₃ + MnO ₂ + Co ₃ O ₄ (% molar)
Formulação 1	---	98,84 + 0,50 + 0,33 + 0,33 = 100
Formulação 2	---	99,00 + 0,50 + 0,33 + 0,17 = 100
Formulação 3	---	98,51 + 0,50 + 0,33 + 0,66 = 100
Formulação 4	0,05	98,84 + 0,50 + 0,33 + 0,33 = 100
Formulação 5	0,10	98,84 + 0,50 + 0,33 + 0,33 = 100
Formulação 6	0,30	98,84 + 0,50 + 0,33 + 0,33 = 100

Os pós-cerâmicos foram homogeneizados em almofariz de ágata por 1 hora, utilizando álcool etílico como umectante; em seguida, foram calcinados a 700°C por 1 hora. Após a secagem foi adicionado ao pó, 2% em massa de polivinilpirolidona (pvp), usado como aglomerante para uma melhor densificação das pastilhas. A seguir, as misturas dos pós-cerâmicos obtidos foram prensadas em matriz de compactação cilíndrica à pressão uniaxial de 50MPa, em uma prensa hidráulica *Marconi*, mostrados na Figura 4.1a As pastilhas prensadas foram colocadas em cadinho de alumina e mergulhadas em pó de Al₂O₃ (com o objetivo de homogeneizar a temperatura dentro do cadinho durante o aquecimento), e foram sinterizadas em forno tubular MAITEC, Figura 4.2, em atmosfera de ar. As Formulações 4, 5 e 6 foram sinterizadas em atmosfera de ar ou em atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.



(a)



(b)

Figura 4.1 – (a) Prensa hidráulica uniaxial. (b) Matriz cilíndrica para síntese das pastilhas cerâmicas à base de ZnO.



Figura 4.2 – Forno tubular MAITEC.

Os patamares de sinterização utilizados foram 800°C por 20min, e 1350°C por 1h. A Figura 4.3 mostra a ciclo de tratamento térmico das amostras.

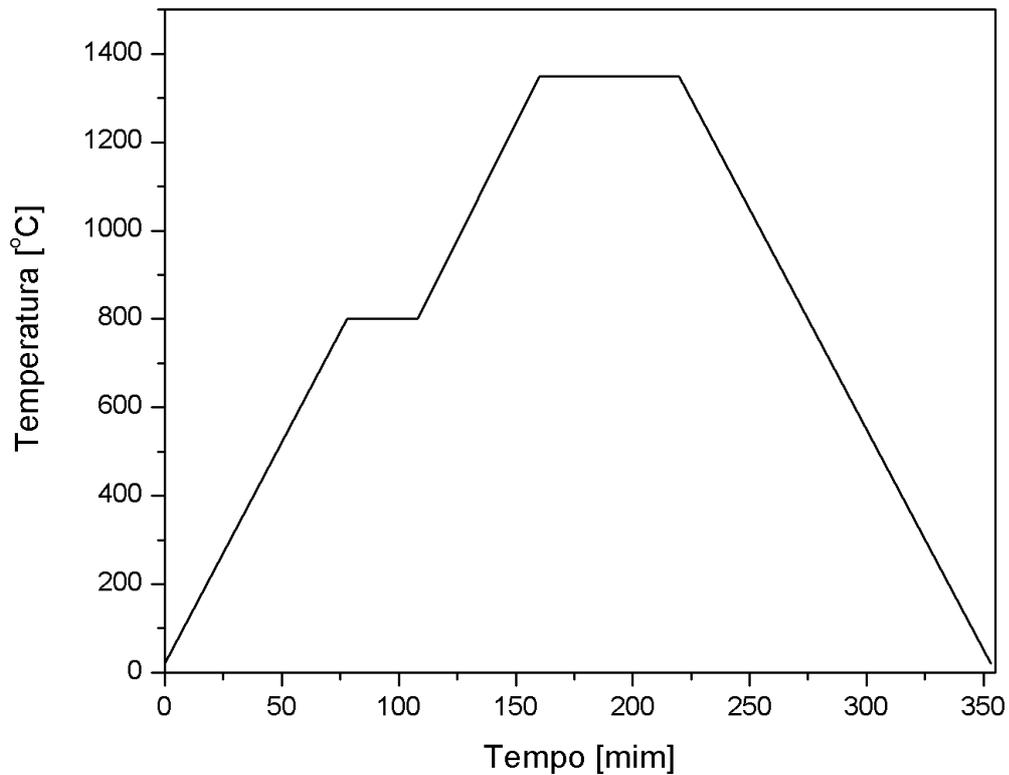


Figura 4.3 – Ciclo térmico de sinterização das amostras de ZnO.

4.2 Caracterização Elétrica.

A caracterização elétrica das amostras foi efetuada após estabelecimento de um contato elétrico nas pastilhas com um filme fino de prata, seguido de um tratamento térmico a 200°C por 20 minutos para evaporação do solvente presente na solução de prata e para estabelecer melhor aderência da prata à cerâmica, com o intuito de minimizar os efeitos do contato metal-semicondutor^[24]. A aplicação do filme de prata é importante também, para que a tensão aplicada na cerâmica se espalhe em toda a superfície da amostra de forma homogênea sem que haja região de maior concentração de fluxo de corrente.

As medidas da corrente em função da tensão dos varistores foram realizadas utilizando a unidade fonte medidora, modelo Keithley 237, ilustrada na Figura 4.4. Este equipamento pode funcionar tanto como fonte de corrente, medindo tensão ou como fonte de tensão medindo corrente, realizando com precisão medidas de tensão de $10\mu\text{V}$ a 1100V e medidas de corrente de 10fA a 100mA .

Para a aquisição de dados, o equipamento possui interface IEEE-488 padrão, o que permite a programação via microcomputador através do *software* LabVIEW, onde é feito o controle da tensão aplicada às amostras para obtenção das curvas corrente elétrica em função da tensão aplicada (*I versus V*).



Figura 4.4 - foto do equipamento Keithley modelo 237.

Quando a unidade é programada como fonte de tensão, um amperímetro é conectado em série com a fonte de tensão e a saída. Quando a unidade é programada como fonte de corrente, um voltímetro é conectado em paralelo entre a fonte de corrente e a saída.

A operação da unidade Keithley 237, fonte-medidor (*dc* ou *sweep*) consiste numa série de ciclos de “fonte-espera-medida” (*SDM-source-delay-measure*). O equipamento executa três etapas principais para a realização das medições:

1. Ajuste do nível de tensão de saída da fonte;
2. Espera, tempo de ajuste da fonte antes da realização da medida;
3. Realização da medida.

A “espera” é utilizada para permitir que a fonte se ajuste antes que a medida seja realizada. O período total de espera interna (*default*) é programado pelo usuário, sendo o último habilitado a fim de compensar ajustes demorados causados por circuitos externos.

A montagem experimental utilizada nas medições realizadas no Laboratório de Caracterização Elétrica de Materiais da UNIFEI está ilustrada na Figura 4.5.

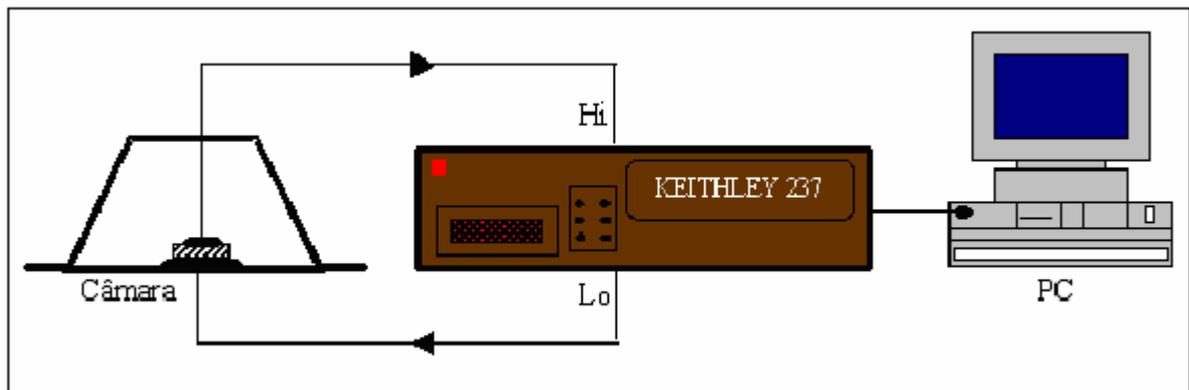


Figura 4.5 – Desenho esquemático da montagem experimental utilizada no Laboratório de Caracterização Elétrica de Materiais.

As cerâmicas varistoras à base de ZnO foram submetidas a uma tensão de 0 a 300V com uma corrente elétrica limitada em 7mA.

4.3 Caracterização Microestrutural.

A fim de compreender a correlação entre a microestrutura, os defeitos e as propriedades das amostras cerâmicas de ZnO, utiliza-se para esse tipo de análise a microscopia óptica e eletrônica. No caso da microscopia óptica, o contraste da imagem é resultado da diferença de reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes, podendo atingir aumento de até 1000 vezes. A superfície das amostras cerâmicas de ZnO varistor estudadas, foram cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes que estão mostrados no item 5.2 deste trabalho.

A microscopia eletrônica de varredura permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia óptica. Normalmente para análise de materiais o aumento pode chegar até 10.000 vezes. No caso da microscopia eletrônica a área a ser analisada é bombardeada por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitida tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente, poderão fornecer informações características sobre a amostra, como topografia da superfície, composição, cristalografia dentre outras.

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários “varre” a amostra, estes sinais sofrem modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados

forneem imagem característica de variação de composição possibilita detectar formação de outras fases.

As microscopias eletrônicas foram realizadas nos laboratórios do IPEN/CNEN-USP, no equipamento da marca Phillips modelo XL 30, e também no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da UFSCar, com o equipamento da marca Jeol, modelo JSM-5800.

4.4 Difração de raios X.

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação dos parâmetros de rede característicos da estrutura do material analisado. Além das diferentes fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos.

A técnica consiste em um feixe de raios X que, ao atingir o material, pode ser espalhado elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). Os fótons de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém a mesma fase e energia dos fótons incidentes. Pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida e reemitida pelo elétron. Portanto cada elétron atua como centro de emissão de raios X.

Se os átomos que geram este espalhamento, estiverem arranjados em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que os efeitos de difração dos raios X podem ser observados em vários ângulos.

Considerando-se um conjunto de planos, de índices de Miller (hkl) de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra uma difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase), depende da diferença de caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg^[22, 25]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Onde n é número inteiro (ordem de difração), λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe de incidência e os planos cristalinos).

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo. Os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que vários, planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, diferentes para diversos planos cristalinos.

Os difratogramas de raios X foram obtidos na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelo Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, equipamento MPD 1880 da marca Philips com tubo de cobre, Figura 4.6.



Figura 4.6 - Difratorômetro de Raios-X MPD 1880, Philips, para análise de estruturas cristalinas.

Com base na estrutura hexagonal do ZnO, seção 3.2, e utilizando o espectro de difração de raios X das amostras, podemos determinar os parâmetro de rede a e c da cela unitária, vide Figura 3.3, através da equação^[22, 26, 27,28]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.2)$$

Onde h k e l são os índices de Miller, e d é a distância interplanar. Os valores teóricos dos parâmetros de rede calculados para o ZnO, cristalizado com a estrutura do tipo wurtzita no sistema hexagonal é descrito pela carta padrão JCPDS 36-1451 (*Joint Committee for Powder Diffraction Studies*). O volume da cela pode ser determinado por:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 0,866 a^2 c \quad (4.3)$$

A densidade teórica de um material cerâmico cristalino é determinada a partir dos dados da sua cela unitária^[6],

$$\rho = \frac{n' \sum A_C + n'' \sum A_A}{V_C N_A} \quad (4.4)$$

n' e n'' são a quantidade de cátions e de ânions dentro da cela unitária, respectivamente, para a cela da wurtzita $n' = n'' = 2$, $\sum A_C$ é a soma dos pesos atômicos de todos os cátions da cela, $\sum A_A$ é a soma dos pesos de todos os ânions da cela, V_C o volume da cela unitária e N_A é o número de Avogadro, $6,023 \times 10^{23}$.

A equação (4.4) expressa a densidade desconsiderando a presença de impurezas, contendo somente os átomos regulares da rede. Porém, quando se considera a presença de impurezas dentro da cela unitária, introduzida através da dopagem. A equação (4.4) pode ser substituída por:

$$\rho = \frac{l_1 (n' \sum A_C + n'' \sum A_A) + l_2 (n'' \sum A_A + (n' - 1) \sum A_C + \sum A_{Ci})}{V_C N_A} \quad (4.5)$$

$$l_2 = \% A_{Ci} \times \frac{1}{100} \times 2 \quad (4.6)$$

$$l_1 = 1 - l_2 \quad (4.7)$$

l_1 é a fração de celas ideais, ou seja, sem impurezas e l_2 é a fração de celas com um átomo de impureza por cela. $\sum A_{Ci}$ é a soma do peso atômico dos átomos de impureza ou cátions substitucionais.

Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados da Caracterização da Elétrica

A principal formulação que adotamos para a síntese do varistor à base de ZnO estudado neste trabalho de mestrado, foi a seguinte: 98,84 % molar de ZnO; 0,50 % molar de Bi₂O₃; 0,33 % molar de MnO₂; 0,33 % molar de Co₃O₄^[29] (Formulação 1), cujas amostras apresentaram os melhores resultados e que estão em concordância com os resultados apresentados na literatura. Outras concentrações do óxido de cobalto foram em 0,17 (Formulação 2) e 0,66 % molar (Formulação 3), com o objetivo de se verificar o seu efeito na densificação das amostras e nas propriedades elétricas dos varistores à base de ZnO.

Sabe-se que as características não lineares e a barreira de potencial dos varistores à base de ZnO estão diretamente ligadas ao óxido de bismuto dopante, ao oxigênio e a outros íons maiores como o Pr³⁺, já que é conhecido que a adição dos óxidos de cobalto e de manganês realçam a não linearidade do varistor^[14, 30, 31].

A segregação e mobilidade de oxigênio e do bismuto para os contornos de grão formam barreiras eletricamente ativas, os quais são os responsáveis pelas propriedades não lineares dos varistores.

As caracterizações elétricas foram realizadas à temperatura ambiente e as amostras submetidas a uma seqüência consecutiva de medidas da densidade de corrente em função do

campo elétrico, com o objetivo de observar a reprodutibilidade das curvas geradas. A Figura 5.1 ilustra esta seqüência de medidas, realizada para a Formulação 1.

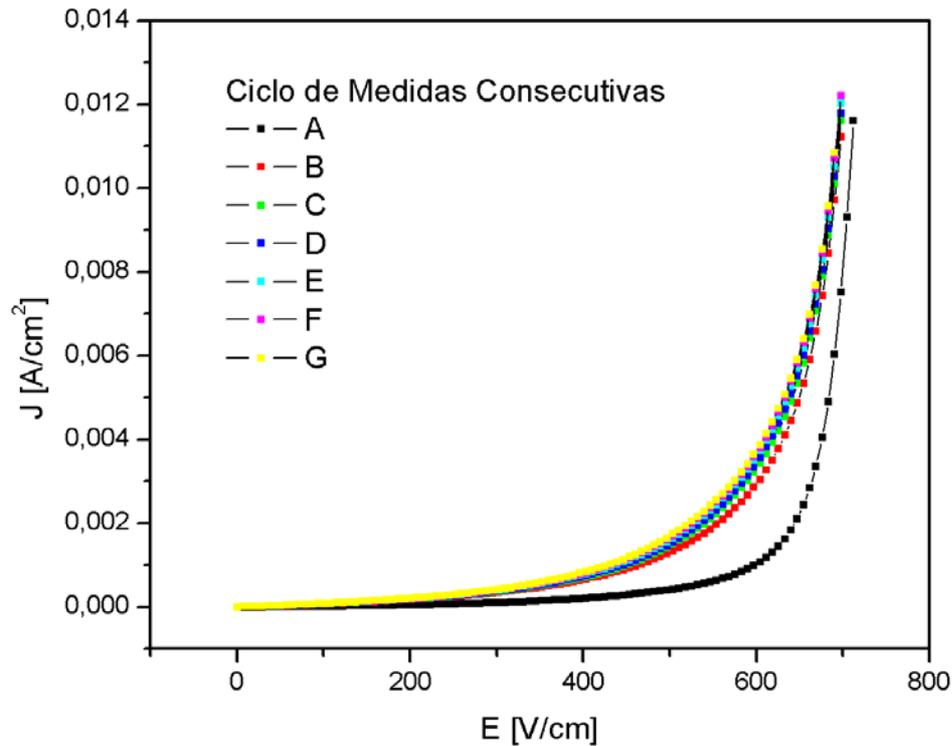


Figura 5.1–Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para a amostra de ZnO com 0,33 % molar de Co_3O_4 .

Podemos observar através do gráfico que para Formulação 1, a curva A, que representa a primeira medição, não se reproduz. Observa-se um aumento da corrente de fuga e uma diminuição no campo de chaveamento expressivo da curva A para a curva B. Porém para as curvas B, C, D, E, F e G, esses valores são praticamente os mesmos.

O gráfico mostrado na Figura 5.1 apresenta características típicas da densidade de corrente em função do campo elétrico de uma cerâmica varistora à base de ZnO de Formulação 1. O campo de chaveamento característico é de aproximadamente 500V/cm e a resistividade do

varistor à base de ZnO apresentada foi $6,1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, antes do campo de chaveamento, e $4,8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ após o campo de chaveamento ambos calculados para as curvas que foram reproduzíveis (B, C, D, E, F e G).

A variação da concentração do óxido de cobalto resultou na variação do campo de chaveamento e na variação do coeficiente de não linearidade (α).

A Figura 5.2 mostra as curvas características para as formulações 1, 2 e 3 com 0,33, 0,17 e 0,66 % molar de Co_3O_4 , respectivamente. Podemos observar pelo gráfico, que existem diferentes campos de chaveamento à medida que a concentração de óxido de cobalto (Co_3O_4) varia. Porém, o melhor valor do coeficiente de não linearidade (α) observado foi apresentado pela Formulação 1. A tabela 5.1 enumera as concentrações de Co_3O_4 estudadas e os valores de α obtidos, respectivamente.

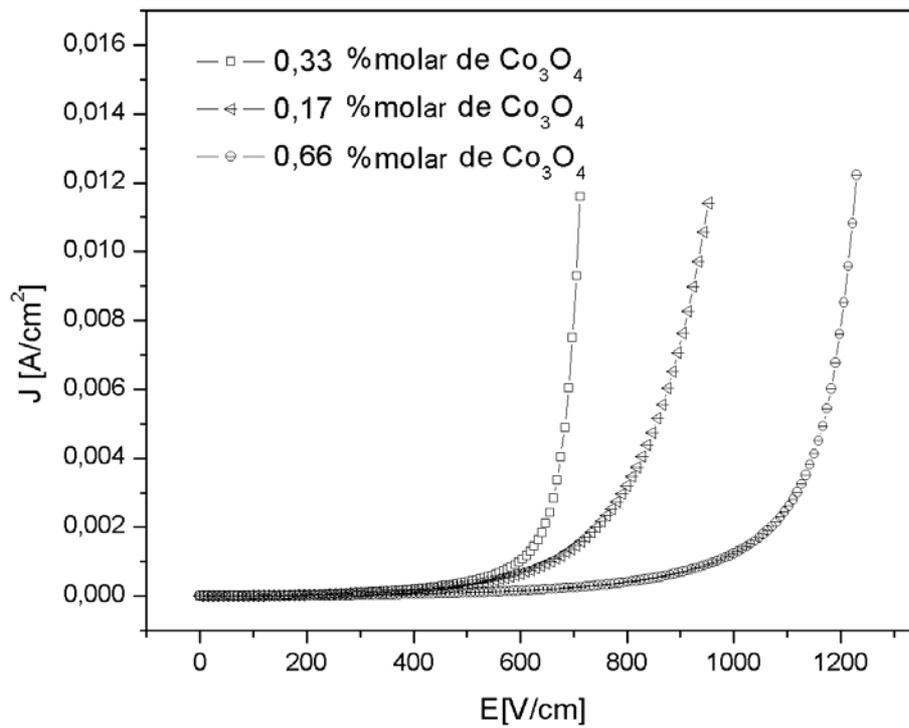


Figura 5.2 – Gráfico comparativo de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado das amostras de ZnO com 0,33; 0,17; 0,66 % molar de Co_3O_4 .

Tabela 5.1- Valores do coeficiente de não linearidade (α) das amostras de varistor à base de ZnO para as formulações 1, 2 e 3, com Co_3O_4 variando em 0,33, 0,17 e 0,66 % molar, respectivamente.

% molar de Co_3O_4	α
0,17	8
0,33	19
0,66	18

De acordo com a literatura, a formulação contendo 0,33 % molar de Co_3O_4 atingiu valores de $\alpha=25$ ^[29], porém, para amostras prensadas uniaxialmente (10MPa) e em seguida isostaticamente (150MPa).

Foi possível observar através do estudo realizado neste trabalho de mestrado um efeito bastante interessante e não relatado na literatura utilizada. Quando as amostras são submetidas a uma tensão aplicada a temperaturas em torno de 100°C, elas perdem suas características varistoras, tornando-se condutoras, mesmo depois de resfriadas à temperatura ambiente. As mesmas propriedades varistoras são restauradas após descanso de 48 horas ou após tratamento térmico como relatado a seguir.

Este fato interessante foi observado na Formulação 1, após ser aquecida a uma temperatura próxima a 100°C e uma tensão aplicada de 300V, a resistência elétrica da amostra se tornou muito baixa, inclusive para baixas tensões. Após ser resfriada apresentou resistência elétrica igual a 1,24kΩ, medida em multímetros de modelos Keithley 2001 e Minipa ET2082, para tensões aplicadas de 1 a 2V. Suas propriedades varistoras foram restauradas após descanso de 48h. As Formulações 2 e 3 também apresentaram tal efeito, em outras palavras, apresentaram perda das propriedades varistoras. Será observado a seguir, que este comportamento se repete em amostras com outras formulações, algumas dessas amostras só tiveram suas propriedades elétricas varistoras restauradas após serem submetidas a um tratamento térmico de 500°C por 20 minutos.

5.1.1 - Varistor à Base de ZnO Dopado com Pr₆O₁₁

Com base na Formulação 1, aquela que apresentou valor de α mais alto, as amostras foram sintetizadas com a adição de um elemento de transição interna, o praseodímio (Pr), com o intuito de investigar se as propriedades elétricas da cerâmica varistora à base de ZnO são sensíveis a adição de Pr₆O₁₁ nas concentrações de 0,05, 0,10, 0,30 % molar. Analisar se o

dopante é segregado para a região de contorno de grão, ou se ele permanece no grão como impureza substitucional, e se de fato o Pr dopante ajuda na densificação das amostras cerâmicas^[32, 33, 34,35].

As amostras de $\text{ZnO_Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ dopadas com Pr_6O_{11} foram sinterizadas em atmosfera de ar ou em atmosfera de nitrogênio (N_2), para averiguar a importância da presença do oxigênio durante o processo de sinterização nas propriedades elétricas dos varistores, como relatado na literatura^[36, 37].

Foram sintetizadas algumas pastilhas para o varistor à base de ZnO dopado com 0,05, 0,10, e 0,30 % molar Pr_6O_{11} , mostradas como as Formulações 4, 5 e 6, respectivamente, vide tabela 4.1. Observou-se uma apreciável dispersão dos valores de campo de chaveamento correspondentes a uma dada formulação, como mostrado na Figura 5.3.

Nesta Figura as curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado, característicos para o varistor à base de ZnO para as Formulações 4, 5 e 6 sinterizadas em atmosfera de ar ou em atmosfera de N_2 . Cada uma das curvas apresentadas nos gráficos da Figura 5.3 representa uma amostra dentro de uma dada Formulação com uma determinada concentração de dopante.

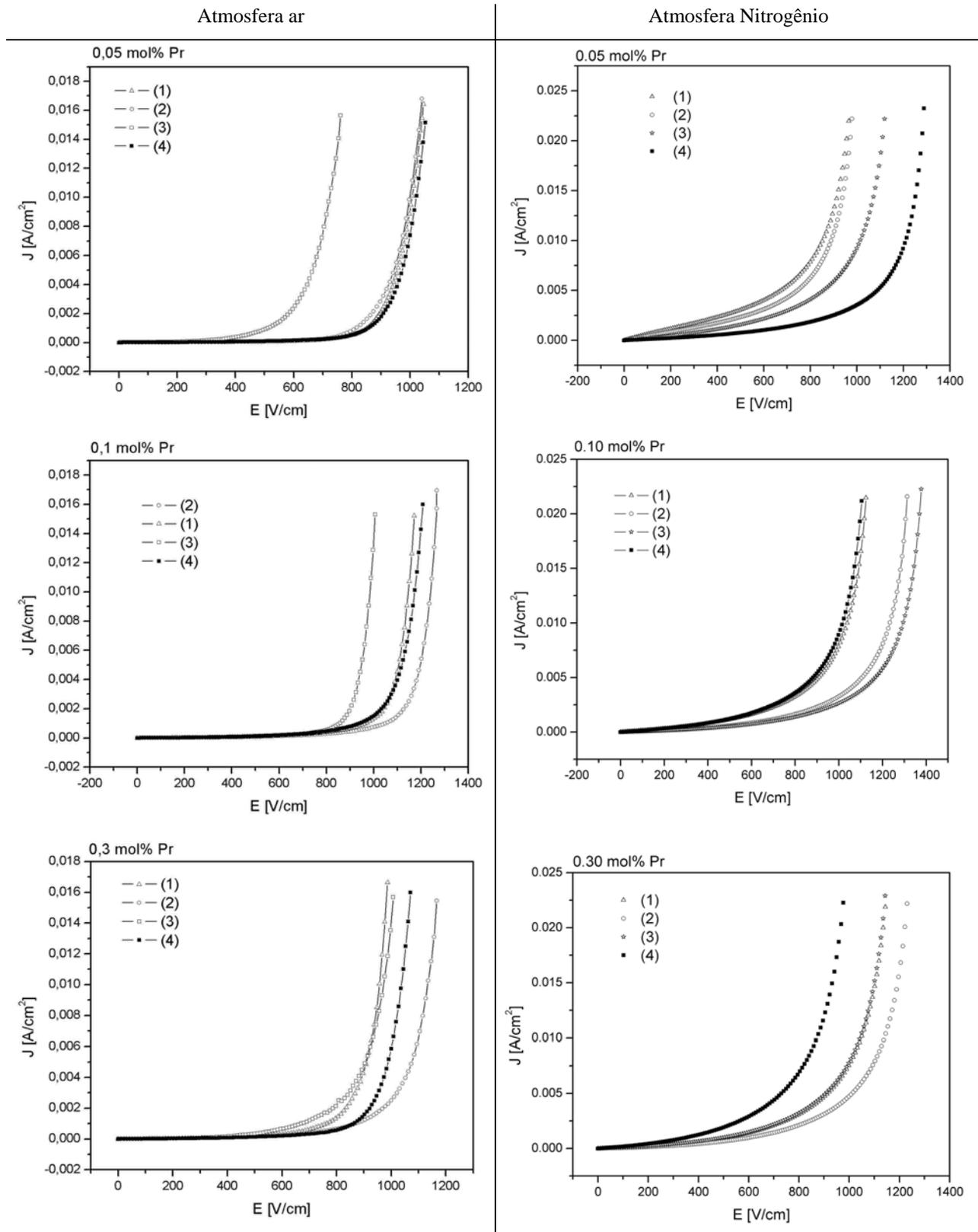


Figura 5.3 – Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para o varistor à base de ZnO dopado com 0,05, 0,10 e 0,30 % molar Pr respectivamente, em atmosfera de ar ou de nitrogênio.

Os gráficos da Figura 5.3, revelam um aumento significativo da corrente de fuga nas amostras sinterizadas em atmosfera de N_2 em relação às amostras sinterizadas em atmosfera de ar. Ou seja, isto significa que o oxigênio na atmosfera de sinterização assume um papel importante nos contornos de grão dos varistores à base de ZnO ^[14, 38]. Em uma atmosfera abundante de oxigênio pode-se dizer que os contornos de grão são eletricamente mais ativos criando um efeito imediato nas propriedades de transporte elétrico dos varistores sinterizados em atmosfera de ar.

Os campos de chaveamento característicos de cada pastilha de varistor sintetizada com a mesma Formulação ou mesma concentração de dopante apresentaram uma flutuação mais acentuada nos varistores sinterizados em atmosfera de N_2 . Apesar da dispersão obtida para os valores do campo de chaveamento para uma determinada Formulação do varistor, verifica-se que os varistores à base de ZnO dopados com Pr (Formulação 4, 5 e 6) sinterizados em ar ou em N_2 , tiveram um campo de chaveamento maior que o do varistor à base de ZnO não dopado (Formulação 1).

A Figura 5.4 compara as curvas de densidade de corrente em função ao campo elétrico aplicado característico das amostras de Formulação 1, 4, 5 e 6 sinterizadas em ar. As curvas apresentadas na Figura 5.4 são as curvas de número 4, apresentadas na Figura 5.3.

A tabela 5.2 mostra que para a mesma concentração de dopante (Pr_6O_{11}), os valores de α obtidos para os varistores sinterizados em atmosfera de ar se apresentaram significativamente maiores que os valores de α para varistores sinterizados em atmosfera de N_2 .

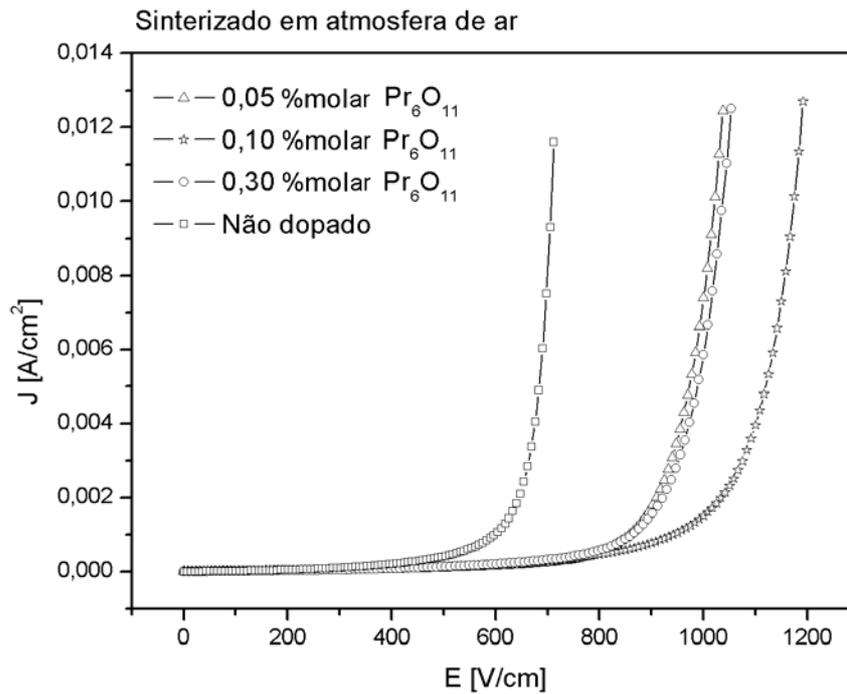


Figura 5.4 – Densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado, característico as dos varistores à base de ZnO de Formulações 1, 4, 5 e 6, sinterizados ao ar.

As energias de ativação, calculadas para as amostras varistoras à base de ZnO, sinterizadas em atmosfera de ar, através da equação de Arrhenius, $\rho = \rho_0 \exp(-E_{at}/kT)$, apresentaram valores de 0,661, 0,612 e 0,838 para as concentrações de 0,05, 0,10 e 0,30 % molar de Pr, respectivamente.

Tabela 5.2 - Valores de α das amostras de ZnO varistor dopado com Pr e sinterizados em atmosfera de ar e nitrogênio.

Concentração de Dopante	α (ar)	α (N ₂)
---	19	---
0,05 % molar Pr ₆ O ₁₁	12,0 ± 2,6	10,1 ± 2,8
0,10 % molar Pr ₆ O ₁₁	18,5 ± 1,8	11,5 ± 1,3
0,30 % molar Pr ₆ O ₁₁	13,3 ± 1,2	8,2 ± 1,1

Os valores de α mostrados na tabela 5.2, são valores médios, devido às flutuações apresentadas nos gráficos da Figura 5.3. Calculou-se o valor de α para cada curva apresentada. A estimativa do erro adotada foi $2 \times (S_d / \sqrt{4}) = S_d$, considerando o desvio padrão como sendo o erro, consideram-se apenas os erros estatísticos e, deste modo o intervalo $(\bar{\alpha} \pm S_d)$ terá uma confiança de 95%.

Conforme pode ser observado na tabela 5.2, a atmosfera de sinterização influenciou de forma mais significativa no valor do coeficiente α que a concentração de dopante. A concentração de 0,10 % molar de Pr₆O₁₁ apresentou valor de α médio mais alto, da mesma ordem do α obtido para o varistor não dopado, considerando a precisão do experimento.

O efeito citado na seção 5.1, que descreve a perda das propriedades varistoras quando as amostras são submetidas a tensões aplicadas a altas temperaturas, também aparece para os varistores dopados com Pr (Formulação 4, 5 e 6), sinterizados em atmosfera de ar ou de nitrogênio. A Figura 5.5 mostra o gráfico de um varistor cerâmico à base de ZnO de Formulação 4 sinterizada em ar, submetida à tensão aplicada variando-se a temperatura, desde

a temperatura ambiente até 100°C. Depois de resfriada, a amostra não possui mais as características apresentadas pela curva mostrada em amarelo, temperatura de 21°C, Figura 5.5.

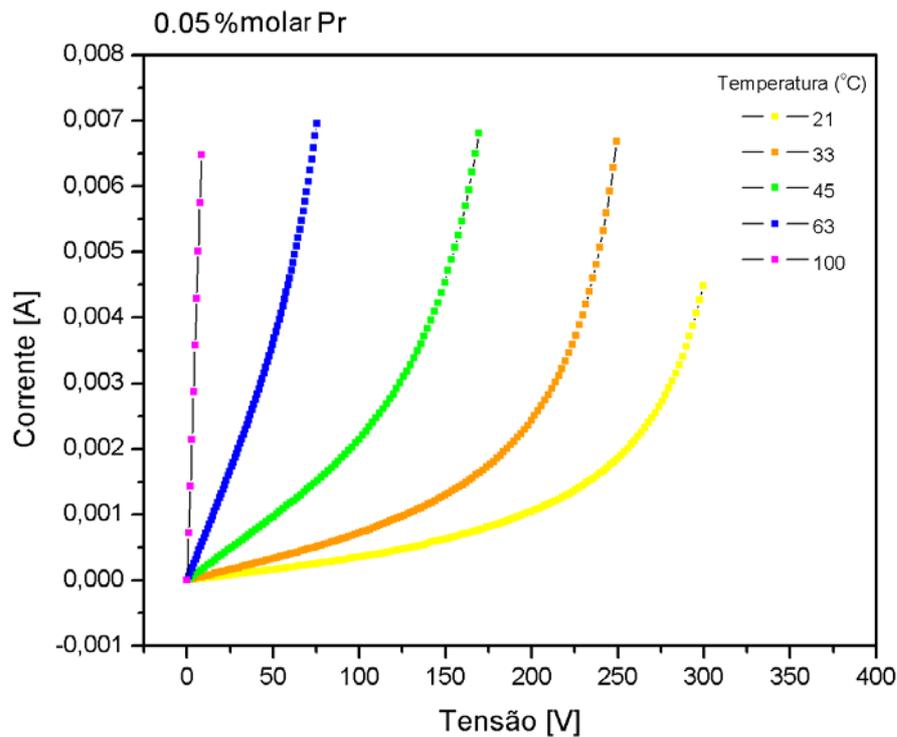


Figura 5.5 – Corrente elétrica em função da tensão aplicada variando a temperatura.

5.1.2 - Amostra de ZnO Puro

Foram sintetizadas amostras de ZnO puro (99,999% de pureza) no CDTN (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear), através da técnica de metalurgia do pó, com e sem pva (polivinil álcool) usado como aglomerante. As amostras foram prensadas utilizando-se o processamento de prensagem uniaxial e sinterizadas em atmosfera de ar à temperatura de 1300°C, com o objetivo de compreender melhor o efeito da resistividade com relação ao tamanho de grão. Para isso realizamos tratamento térmico à temperatura de 1400°C, em atmosfera de ar, para o crescimento de grão do ZnO, com duração de 5 horas, 20 horas e 50

horas. Estas amostras apresentaram uma leve característica não-ôhmica que lembra uma amostra varistora, porém com valor de α baixo, como era previsto, Figura 5.6. Todas essas amostras apresentaram densidades aproximadas de 95% do valor teórico.

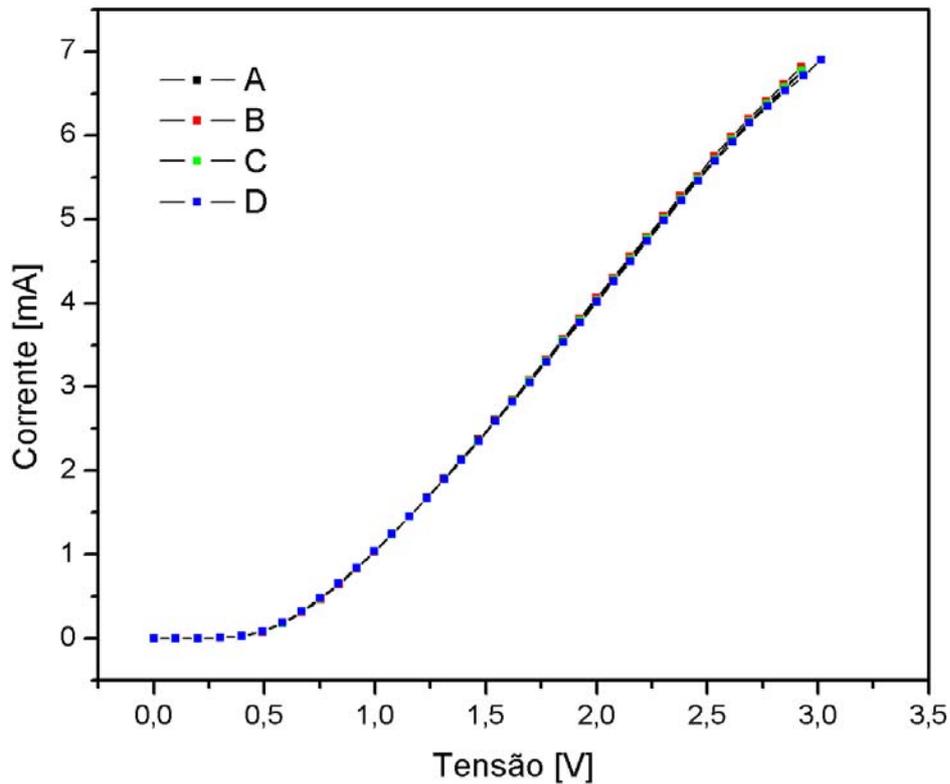


Figura 5.6 – Corrente elétrica em função da tensão aplicada característica de uma amostra de ZnO puro sem tratamento térmico.

A tabela 5.3 mostra os valores de resistividade^[4, 39] calculados para as amostras de ZnO puro com e sem pva como aglomerante, com diferentes tempos de tratamento térmico. As resistividades são calculadas para a região de 0 a 0,5 volts e para a região de 2,5 a 3,0 volts, que são chamadas de baixa e alta tensão, respectivamente^[40].

Tabela 5.3 - Valores de resistividade de amostras de ZnO puro sintetizadas no CDTN.

	Sem Tratamento Térmico		Tratamento Térmico 5 horas		Tratamento Térmico 20 horas		Tratamento Térmico 50 horas	
	Tensão baixa ($\Omega.cm$)	Tensão alta ($\Omega.cm$)	Tensão baixa ($\Omega.cm$)	Tensão alta ($\Omega.cm$)	Tensão baixa ($\Omega.cm$)	Tensão alta ($\Omega.cm$)	Tensão baixa ($\Omega.cm$)	Tensão alta ($\Omega.cm$)
ZnO	$1,3 \times 10^6$	$9,9 \times 10^2$	$1,0 \times 10^3$	$3,1 \times 10^2$	$2,1 \times 10^2$	$5,4 \times 10^1$	10,0	3,1
ZnO com pva	$6,2 \times 10^5$	$6,9 \times 10^2$	$1,2 \times 10^3$	$3,7 \times 10^2$	$3,6 \times 10^2$	$5,0 \times 10^1$	5,8	4,7

As resistividades das amostras nas condições citadas acima apresentaram valores próximos entre si, não podendo atribuir influência ao aglomerante quando as amostras são submetidas à prensagem uniaxial. À medida que a duração do tratamento térmico aumenta é esperado um aumento correspondente no tamanho de grão e a resistividade das amostras de ZnO puro diminui. Infelizmente não foi possível calcular os valores dos tamanhos de grão dessas amostras de ZnO, devido a uma falha no microscópio óptico do Laboratório de Metalurgia e Materiais do Instituto de Produção e Gestão da UNIFEI. Tais medições estão sendo feitas na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Quando essas amostras de ZnO puro sem tratamento térmico, com e sem pva, foram submetidas a tensões aplicada à temperatura próxima de 300°C , as suas resistências caíram para $1,7 \Omega$ e $2,1\Omega$, respectivamente, permanecendo neste estado até serem submetidas a tratamento térmico de 500°C durante 20 minutos em atmosfera de ar. Este efeito, já apresentado nas amostras com óxidos metálicos como aditivos, repetiu-se nestas amostras

puras, sugerindo que o efeito não está relacionado com a presença dos óxidos dopantes, mas deve estar relacionado com defeitos intrínsecos do ZnO.

O ZnO é um semicondutor tipo n. Esta característica de condução por elétrons é devido aos elétrons doados pelos átomos de zinco intersticiais, que se tornam Zn_i^\bullet ou $Zn_i^{\bullet\bullet}$, e pelas vacâncias de oxigênio. Tais vacâncias retêm os dois elétrons das ligações iônicas $Zn^{2+}O^{2-}$. Assim, quando elas doam um ou dois elétrons para a banda de condução, essas vacâncias tornam-se V_o^\bullet ou $V_o^{\bullet\bullet}$, respectivamente.

Quando uma cerâmica é aquecida, a mobilidade desses defeitos pontuais aumenta e, se é aplicado um campo elétrico externo a temperaturas acima da ambiente, propõe-se que esses centros de carga positiva movam-se para junto do contorno de grão, no sentido dado pelo campo elétrico. Desta forma, precisamente do lado da dupla junção onde se tem a polarização reversa, estabelece-se um contato ôhmico e a amostra, a partir daí, aumenta a condução. A Figura 5.7 mostra o diagrama de bandas de energia que é esperado quando se têm um contato ôhmico metal-semicondutor, com alta concentração de dopantes doadores logo abaixo do contorno^[18, 41].

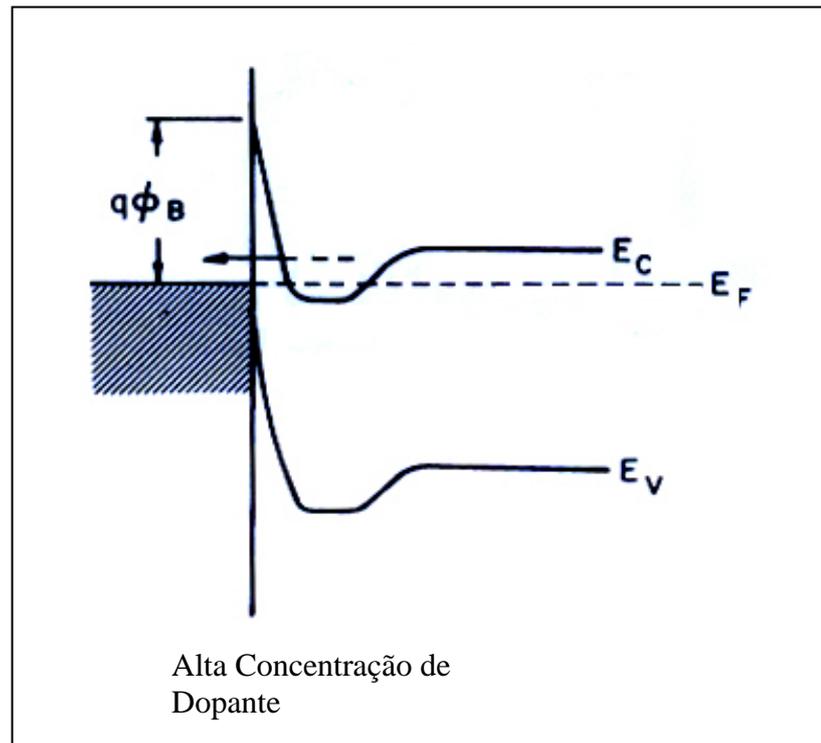


Figura 5.7 – Diagrama de banda de energia para uma junção metal-semicondutor, semicondutor com alta concentração de dopantes.

Após o resfriamento da amostra, a mobilidade desses defeitos diminui e a resistividade permanece baixa devido à manutenção da configuração de cargas descrita acima. Entretanto, há um gradiente de concentração de defeitos na amostra e, pela lei de Fick, após certo intervalo de tempo, esses dopantes tendem a assumir uma distribuição homogênea pelo grão semicondutor e o efeito da barreira de potencial da região do contorno de grão é restabelecido.

A maioria das amostras exigiu um tratamento térmico, sem campo elétrico, para restabelecer o efeito varistor. O efeito foi observado em todas as amostras, inclusive nas amostras sem óxidos dopantes, demonstrando que o fenômeno está relacionado apenas aos defeitos pontuais intrínsecos.

5.2 Resultados da Caracterização Microestrutural.

A técnica de microscopia eletrônica auxilia na compreensão das características elétricas descritas na seção 5.1. A partir da microscopia podem-se obter imagens da topografia e da superfície da amostra, que revelam informações sobre a densificação da cerâmica, segregação de fase, formação de precipitado na região do contorno de grão e ainda obter informações sobre o tamanho médio de grão característico de cada amostra. A Figura 5.8a-b mostra a micrografia da superfície e da superfície de fratura do varistor à base de ZnO não dopado (Formulação 1).

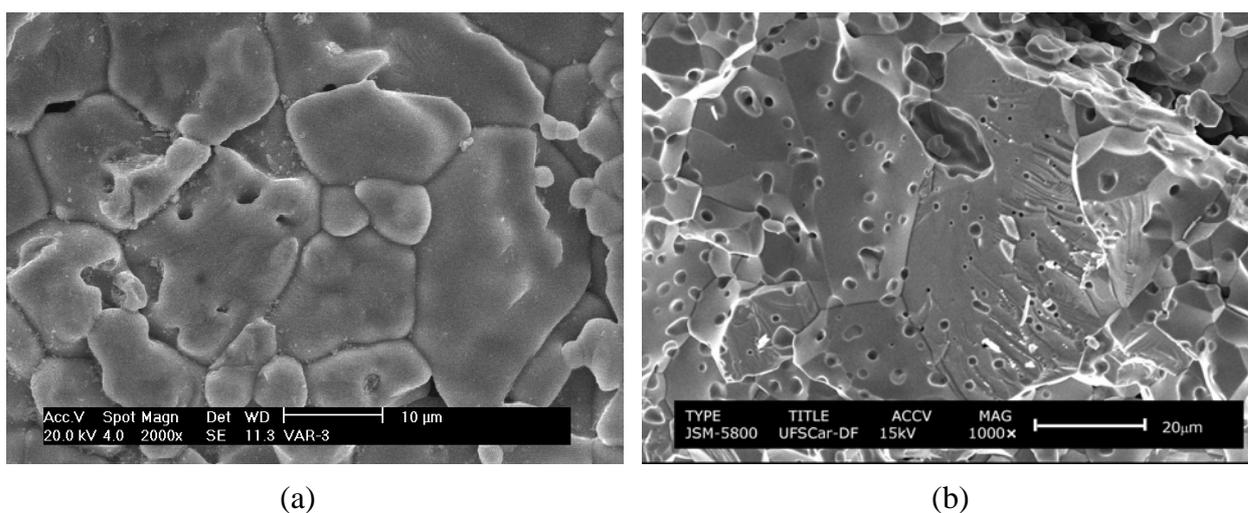


Figura 5.8 – Amostras de varistor Formulação 1 não dopado, sinterizado em ar. (a) Micrografia de superfície. (b) Micrografia de fratura.

Podemos dizer que na micrografia da Formulação 1 não foi possível perceber a formação de precipitado ou segunda fase no contorno de grão, o tamanho médio de grão^[42, 43] observado é de 15µm. As micrografias, apresentadas na Figura 5.9a-b mostram, a superfície e a superfície de fratura da Formulação 5 (0,10 % molar de Pr₆O₁₁).

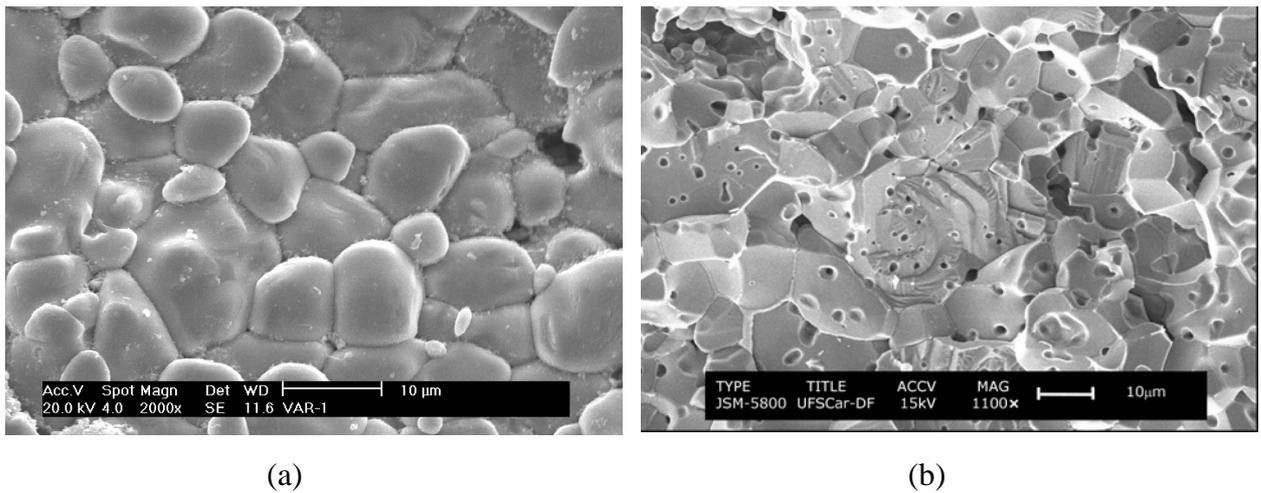


Figura 5.9 - Amostras de varistor Formulação 5, sinterizado em ar. (a) Micrografia da superfície. (b) Micrografia da fratura.

Para o varistor dopado com 0,10 % molar de Pr (Formulação 5) sinterizado em ar, o tamanho médio de grão característico é 9,4µm, o que justifica um campo de chaveamento mais alto em relação ao varistor não dopado, pois, quanto menor o tamanho do grão maior o número de barreiras efetivas, resultando num campo de chaveamento maior. Verifica-se a presença de segregação de fase no contorno de grão, que pode ser confirmado pela Figura 5.10, com imagem formada por elétrons retroespalhados que permitem verificar através do contraste a formação de precipitado ou formação de segunda fase.

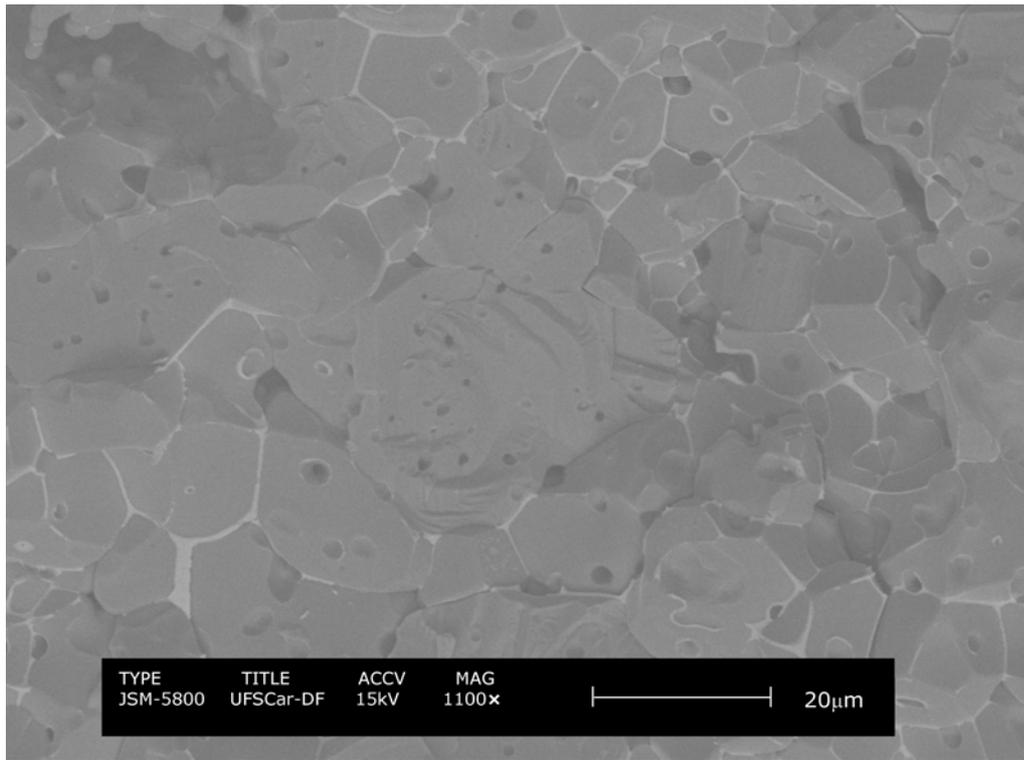


Figura 5.10 – Micrografia obtida por elétrons retroespalhados identificando precipitado na região de contorno de grão.

A literatura afirma que o bismuto e parte do praseodímio segregam para o contorno de grão^{[12],[13]}. Por esta razão e pelos resultados obtidos a partir da técnica de difração de raios X que será discutido na seção 5.3, pode-se propor que a fase precipitada no contorno de grão apresentada no varistor de Formulação 5, sinterizado em ar, mostrado na Figura 5.10, também é óxido de bismuto.

A Formulação 5 sinterizada em atmosfera de N_2 apresentou tamanho médio de grão em torno de $5,1\mu m$, valor próximo da Formulação 5 sinterizada em ar, o que implicaria em valores de campo de chaveamento próximos entre eles. Porém as barreiras efetivas presentes nos contornos de grão dos varistores sinterizados em N_2 são menos ativas ou menores, devido à ausência de oxigênio no processo de sinterização, o que resulta em propriedades varistoras

ruins, em outras palavras, baixo valor de α e maior corrente de fuga. A tabela 5.4 mostra valores de tensão por barreira efetiva (V_R), das amostras de Formulação 1 e 5, sinterizadas em ar ou em N_2 .

Tabela 5.4 – Valores de coeficiente de não linearidade (α), a tensão de ruptura (V_R), campo de chaveamento (E), tamanho médio de grão (\bar{d}) e tensão por barreira (V_B).

Amostra	α	V_R (V)	E (V/cm)	\bar{d} (μm)	V_B (V)
Formulação 1 sint. ar	19	154	554	15,0	0,83
Formulação 5 sint. ar	$18,5 \pm 1,8$	212 ± 26	$(88 \pm 11) \times 10^1$	9,4	0,83
Formulação 5 sint. N_2	$11,5 \pm 1,3$	218 ± 30	$(89 \pm 19) \times 10^1$	5,1	0,45

Pode ser observado que a presença do praseodímio reduz o tamanho médio de grão das amostras dopadas e a ausência do oxigênio no processo de sinterização reduz o valor de tensão por barreira efetiva. A altura da barreira de potencial depende da densidade de estados eletrônicos junto à superfície do grão, no contorno de grão. A deficiência de oxigênio no processo de sinterização deve diminuir esta densidade de estados, diminuindo também o potencial de contato, favorecendo uma maior corrente de fuga e, por fim, um coeficiente de não linearidade α mais baixo, como observado. O modelo que dá base a esta discussão é aquele apresentado no item 3.7 que considera a barreira como dependente dos estados de superfície do semiconductor e está ilustrado na figura 3.4: e-h.

De acordo com a Figura 5.11a-b, não foi possível observar segregação de fase para a região de contorno de grão para Formulação 5 sinterizada em N_2 .

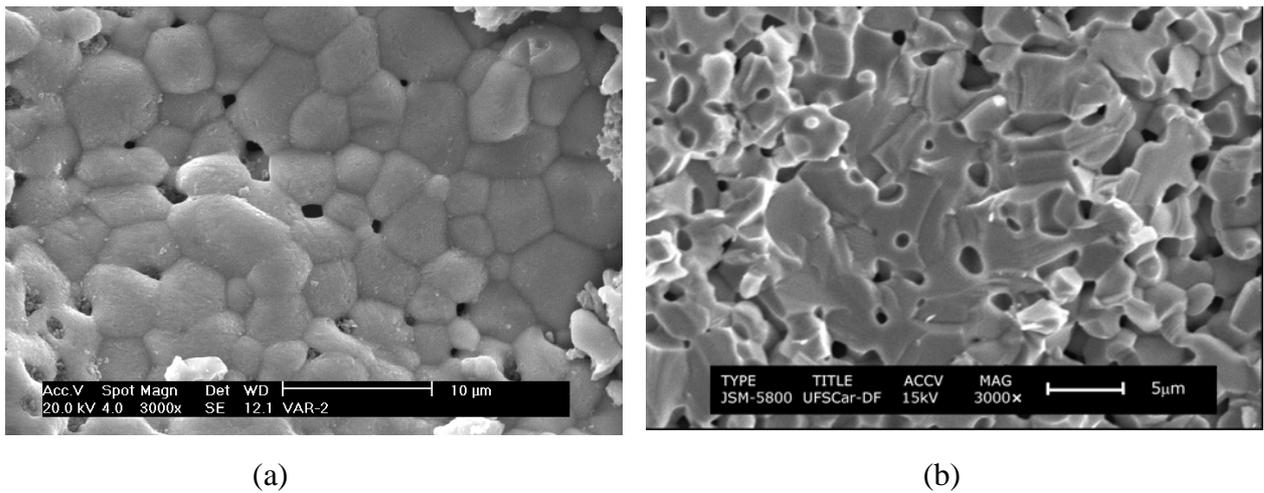


Figura 5.11 - Amostras de varistor Formulação 5, sinterizado em N_2 . (a) Micrografia da superfície. (b) Micrografia da fratura.

Nota-se um aumento na porosidade da amostra, o que pode justificar a grande flutuação no valor do campo de chaveamento para pastilhas diferentes, com a mesma concentração de dopante, para os varistores sinterizados em atmosfera de nitrogênio onde essa flutuação se mostrou mais significativa.

A Figura 5.12 mostra uma micrografia de um varistor comercial à base de óxido de zinco, e pode-se observar através dela, a presença de pequenos poros distribuídos em sua superfície de fratura. A presença desses pequenos poros é comparada com os apresentados pelas cerâmicas varistoras sintetizadas neste trabalho. Entretanto as amostras cerâmicas à base de ZnO que foram sintetizadas apresentaram também poros grandes, que podem ser oriundos da não homogeneização do pvp usado como aglomerante, durante o processo de síntese. Deveria ter sido acrescentado a ciclo térmico de sinterização um patamar em torno de $270^\circ C$ para permitir a degradação dos aglomerantes utilizados, sem possíveis efeitos agravantes na porosidade das amostras obtidas.

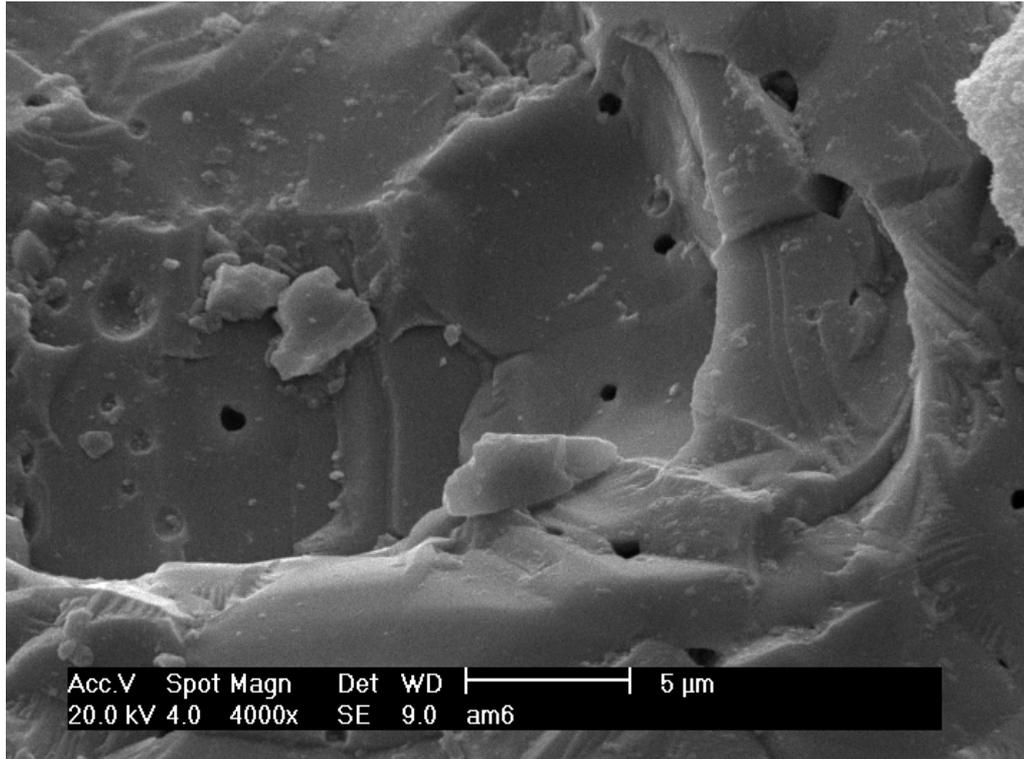


Figura 5.12 – Microscopia do varistor comercial.

As propriedades elétricas de cerâmicas eletro-eletrônicas estão diretamente relacionadas com a sua densificação, o aumento da quantidade de poros faz com que a área efetiva da seção transversal seja menor que a área medida na amostra fazendo com que a resistividade calculada seja maior que a real. A porosidade pode ser verificada quando a densidade teórica é comparada com a densidade geométrica das amostras estudadas. A densidade teórica prevista a partir dos parâmetros de rede calculados através do difratograma de raios X, é calculada na seção 5.3.

5.3 Resultados da Difração de raios X.

Os difratogramas de raios X, dos pós-cerâmicos sintetizados neste trabalho, estão apresentados na Figura 5.13. A varredura do feixe incidente de raios X ocorreu com 2θ variando de 20 a 70 graus, dentro desses limites de detecção, os pós-cerâmicos foram comparados com uma carta padrão JCPDS 36-1451 e apresentaram apenas os picos característicos relativos à fase zincita com estrutura do tipo wurtzita do sistema hexagonal, indicando que os sistemas estudados são monofásicos ou contém uma pequena proporção de fase de bismuto segregada no contorno de grão. Os valores experimentais da distância interplanar, as intensidades relativas, e os planos cristalinos dos sistemas estudados são mostrados na tabela 5.5.

A tabela 5.5 apresenta os planos cristalinos, das distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I) dos varistores à base de ZnO não dopado (Formulação 1), dopado com 0,10 % molar de Pr (Formulação 5) sinterizado em atmosfera de ar ou sinterizado em atmosfera de N_2 , respectivamente.

Tabela 5.5– Distancias interplanares, d e Intensidades relativas, I .

Planos	Formulação 1		Formulação 5 Sinterizado em ar		Formulação 5 Sinterizado em N ₂	
	d -interplanar	I -relativa	d -interplanar	I -relativa	d -interplanar	I -relativa
(100)	2,7946	59,702	2,8151	53,070	2,7963	34,039
(002)	2,5847	41,484	2,6065	78,752	2,5862	82,408
(101)	2,4600	100,00	2,4797	100,00	2,4613	100,00
(102)	1,9028	21,092	1,9125	27,8387	1,9027	27,796
(110)	1,6197	28,131	1,6265	33,967	1,6202	31,338
(103)	1,4737	23,477	1,4787	40,558	1,4733	39,669
(200)	1,4041	4,0865	1,4090	4,9220	1,4049	5,5321
(112)	1,3757	20,670	1,3800	24,671	1,3757	27,256
(201)	1,3559	9,9657	1,3600	12,549	1,3562	12,211

Os diferentes difratogramas indicam que a adição dos óxidos e a mudança de atmosfera não impediram a cristalização numa fase única. Porém para o varistor de Formulação 5 sinterizado em ar, descrito na Figura 5.9 como ZnO-Pr (0,1%) sinterizado em ar, apresenta um pico de pouca intensidade que não é característico da fase única do ZnO. Este pequeno pico coincide com o pico mais intenso do difratograma do Bi₂O₃^[44, 45] e está relacionado com o bismuto segregado visto na micrografia da superfície de fratura (Figuras 5.9, 5.10).

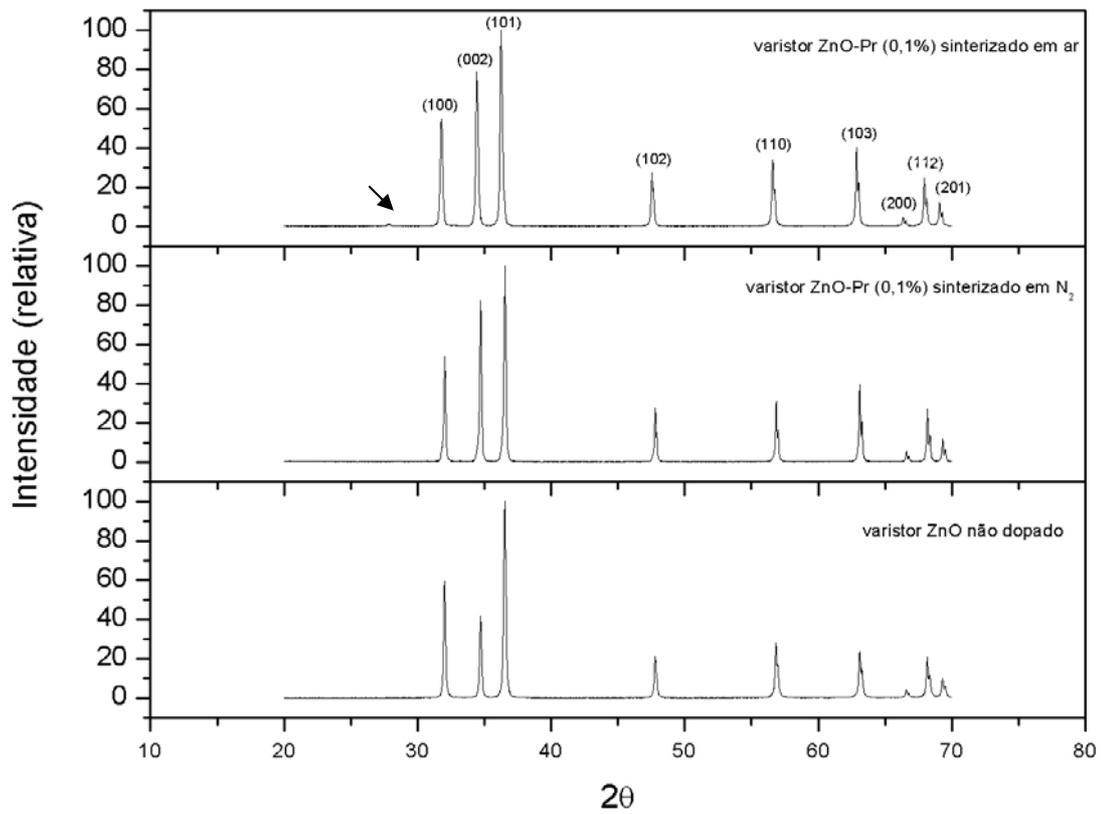


Figura 5.13 – Difratoograma de raios X.

Tabela 5.6– Parâmetros de rede padrão e calculados através dos dados dos dados de difração de raios X.

	JCPDS	Formulação 1	Formulação 5 sinterizada em ar	Formulação 5 sinterizada em N ₂
a (Å)	3,2498	3,2363	3,2525	3,2380
c (Å)	5,2066	5,1921	5,2264	5,2029
c/a	1,6021	1,6043	1,6069	1,6068

Os varistores dopados com 0,10 % molar de Pr₆O₁₁ (Formulação 5) tanto sinterizados em atmosfera de ar quanto em atmosfera de N₂, apresentaram uma expansão nos parâmetros de

rede em relação ao varistor à base de ZnO não dopado (Formulação 1), em outras palavras o praseodímio expande a rede, entrando na estrutura do ZnO substituindo um átomo de zinco.

Para cerâmicas varistoras sinterizadas em atmosfera de N₂ pode ocorrer migração de átomos de oxigênio para a região de contorno de grão deixando vacâncias de oxigênio na rede^[36], o que justifica a contração dos parâmetros de rede na amostra sinterizada em N₂ mostrado na tabela 5.6. Os raios iônicos dos íons dopantes utilizados na síntese dos varistores estudados estão mostrados na tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Raio iônico dos elementos químicos obtidos da literatura utilizados na síntese dos varistores à base de ZnO^[46]

Elemento	Zn ²⁺	O ²⁻	Bi ²⁺	Bi ³⁺	Co ⁺²	Co ⁺³	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Pr ³⁺
r _i [nm]	0,074	0,141	0,074	0,120	0,078	0,062	0,080	0,046	0,109

Os átomos de praseodímio (Pr³⁺) devem substituir átomos de zinco (Zn²⁺) na estrutura da wurtzita, pois isto explica o aumento no parâmetro de rede dos varistores dopados com 0,10 % molar de Pr₆O₁₁, já que o íon Pr³⁺ é maior que o íon Zn²⁺. Poderia explicar também a diferença nas intensidades dos picos, já que o fator de espalhamento atômico do íon Pr³⁺ é diferente do íon Zn²⁺. Contudo não há resolução suficiente para isto no difratograma. A diminuição da intensidade poderia estar relacionada com um alargamento do pico de difração, não observada por falta de resolução. O alargamento juntamente com o abaixamento da intensidade dos picos de difração está associado com a concentração de defeitos pontuais

presentes no volume dos grãos de óxido de zinco. Este estudo exige a análise do perfil de linha do pico de Bragg em alta resolução, técnica não utilizada neste trabalho.

Tabela 5.8- Comparação entre as densidades teóricas utilizando as distâncias interplanares obtidas dos difratogramas de raios x e as densidades geométricas com seus erros respectivos.

	Densidade teórica g/cm ³	Densidade geométrica g/cm ³	%
Formulação 1 sinterizada em ar	5,732	4,624 ± 0,046	80,7%
Formulação 2 sinterizada em ar	5,732	4,748 ± 0,056	83%
Formulação 3 sinterizada em ar	5,732	4,897 ± 0,062	85%
Formulação 4 sinterizada em ar	5,645	4,791 ± 0,049	85%
Formulação 4 sinterizada em N ₂	5,722	4,053 ± 0,014	71%
Formulação 5 sinterizado em ar	5,648	4,840 ± 0,108	85,7%
Formulação 5 sinterizado em N ₂	5,724	4,462 ± 0,021	78,0%
Formulação 6 sinterizada em ar	5,658	4,925 ± 0,047	87%

O aumento da concentração de praseodímio dopante parece ajudar a densificação, como o bismuto. Com relação aos valores do coeficiente de não linearidade (α), não foi possível estabelecer uma relação clara entre a concentração deste dopante e os valores de α . Os resultados obtidos demonstram que a atmosfera sem oxigênio no processo de sinterização atrapalha a densificação das amostras, aumenta a corrente fuga e reduz os valores de α .

As amostras de ZnO puras apresentaram densidades mais altas, de 95%, porém nestas amostras foi utilizado outro aglomerante, o pva, e além disto, a prensagem e sinterização foram executadas nos laboratórios do CDTN.

Capítulo 6 - CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusão

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que foi possível atingir o principal objetivo do trabalho, sintetizar amostras cerâmicas à base de ZnO com propriedades elétricas varistoras. A partir dos resultados obtidos através das técnicas de caracterização elétrica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X algumas conclusões importantes foram obtidas.

A difração de raios X evidenciou cerâmicas policristalinas com sistema monofásico ou com uma pequena proporção de fase de óxido de bismuto segregado na região de contorno de grão, em particular nos pontos triplos, como previsto pela literatura. A fase atribuída ao bismuto foi observada tanto no difratograma de raios X, como nas micrografias para o varistor de ZnO dopado com 0,10 % molar de Pr_6O_{11} sinterizado em ar.

As amostras varistoras de Formulação 5, sinterizadas em atmosfera de ar, apresentaram uma expansão nos parâmetros de rede da estrutura da wurtzita, característica do ZnO, com relação às amostras de Formulação 1, devido ao íon Pr^{3+} que entra na rede como átomo substitucional do íon Zn^{2+} . Já para Formulação 5 sinterizada em atmosfera de N_2 , essa expansão é anulada, devido à migração de átomos de oxigênio para a região de contornos de grãos, deixando vacâncias de oxigênio na rede, reduzindo novamente os parâmetros.

A microscopia eletrônica mostrou que as cerâmicas varistoras apresentaram pequenos poros semelhantes aos que estão presentes nas amostras de varistor comercial, entretanto as

cerâmicas à base de ZnO sintetizadas, apresentaram também poros grandes, provavelmente gerados pela homogeneização incompleta do pvp (polivinilpirolidona), usado como aglomerante no processo de síntese. A amostra que apresentou melhor densificação foi a Formulação 6, a qual contém maior concentração de Pr_6O_{11} dopante e foi sinterizada em atmosfera de ar, esta formulação atingiu a densidade de 87% da densidade teórica.

O elemento de transição interna dopante influenciou de maneira positiva na densificação das amostras cerâmicas e reduziu o tamanho médio de grão. A Formulação 1 não dopada apresentou tamanho médio de grão de $15\mu\text{m}$ enquanto as amostras dopadas com 0,10 % molar de praseodímio (formulação 5) apresentaram tamanho médio de grão de 9,4 e $5,1\mu\text{m}$, para amostras sinterizadas em ar e em atmosfera de N_2 , respectivamente. O aumento da concentração de praseodímio não apresentou influência significativa no valor de α .

A ausência de oxigênio no processo de sinterização diminuiu os valores de tensão por barreira efetiva, de 0,83V apresentado pelas amostras sinterizadas em atmosfera de ar, para 0,45V apresentado pelas amostras sinterizadas em atmosfera de N_2 . O que influenciou de forma negativa nas propriedades elétricas dos varistores, apresentando menor valor de α e maior corrente de fuga.

Todas as amostras estudadas tornaram-se condutoras após serem submetidas a campos elétricos externos, a temperaturas mais altas que a temperatura ambiente. Isto pode ser atribuído à migração de defeitos pontuais intrínsecos doadores (zinco intersticial e vacâncias de oxigênio ionizados) para a região logo abaixo da superfície do semiconductor próxima a interface com o metal. A alta resistividade é restabelecida após tratamento térmico ou após

um intervalo de tempo grande, o que indica que a configuração inicial de distribuição de defeitos pontuais é atingida através de um processo de difusão.

A resistividade das amostras de ZnO pura cai dramaticamente com o tempo de tratamento térmico, ou seja, com o aumento esperado do tamanho de grão. Aguarda-se o resultado das medições destes tamanhos de grãos, para que se possa avaliar mais precisamente o seu efeito na condutividade das amostras. Ressalta-se que as medições com o ZnO puro foram muito importantes para indicar uma possível causa da baixa resistividade persistente em todas as cerâmicas varistoras.

6.2 Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que o processamento das cerâmicas varistoras à base de ZnO precisa ser otimizado. Neste sentido, o nosso grupo de pesquisa busca uma nova rota de síntese que permita a obtenção de cerâmicas varistoras com maior densidade. Utilizando além do processo de prensagem com prensa uniaxial, também o processo de prensagem isostática, garantindo uma melhor densificação a verde. Além da mudança no processo de prensagem, é de grande interesse para um projeto futuro, fazer uma sinterização em atmosfera de oxigênio puro. Visto o importante papel do oxigênio nas propriedades varistoras das cerâmicas.

Buscar uma maior compreensão da ação do praseodímio e sua relação com o bismuto nas propriedades elétricas das amostras já estudadas e de novas amostras com novas formulações,

nas quais, pretende-se variar um pouco mais a concentração do elemento de transição interna, o praseodímio.

Investigar de modo mais aprofundado a questão da baixa resistividade que ocorre quando as amostras são sujeitadas a tensões e a temperaturas altas (em torno de 100°C a 200°C), resistividade que persiste mesmo quando a temperatura retorna à ambiente. Buscar entendimento, tanto para o mecanismo de degradação das propriedades varistoras, quanto aos mecanismos de restauração, visto que as propriedades elétricas de algumas amostras só foram restauradas após 72h de descanso à temperatura ambiente, ou somente após um tratamento térmico a 500°C por cerca de 20 min.

Concluir os trabalhos que buscam relacionar a condutividade do ZnO puro com o tratamento térmico e seu conseqüente efeito no tamanho de grão destas cerâmicas. Esse estudo deve ter prioridade pois nesta dissertação é sugerido que o mecanismo de baixa resistividade persistente envolve apenas defeitos intrínsecos do ZnO.

Capítulo 7 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.

- [1]. <http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/PHenrique&PMarcelo.pdf>, acessada em 04/04/2006.
- [2]. LEVINSON L. M., PHILIPP H. R., Zinc Oxide Varistors, *Ceramic Bulletin*, v. 66(4), p. 639, 1986.
- [3]. BUENO R. P., OLIVEIRA M. M., SANTOS R. M. C., LONGO E., TEBCHERANI M. S., VARELA A. J., Varistores à Base de SnO₂: Estado da Arte e perspectiva, *Cerâmica*, v. 46(299), p. 124, 2000.
- [4]. CARISON G. W., GUPTA K. T., Improved Varistor Nonlinearity via Donor Impurity Doping, *Journal Applied. Physics*, v. 53(8), p. 5746, 1982
- [5]. PIANARO, S.A. *Propriedades Não Ôhmicas De Cerâmicas À Base De SnO₂*. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química, 1995, 115p. (Tese de Doutorado em Química).
- [6]. VLACK L. H. *Princípio de Ciências dos Materiais*, Ed. Edgard, 1978.
- [7]. CALISTER D. W. *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*. Ed. LTC, 2002.
- [8]. KITTEL, CHARLES. *Introdução a Física do Estado Sólido*. Ed. Guanabara Dois, 1978.
- [9]. CHIANG M. Y., BIRNIE D., KINGERY D. W., *Physical Ceramics Principles for Ceramic Science and Engineering*. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [10]. MARTINS L. B. J., SAMBRANO R. J., VASCONCELLOS S. A. L., LONGO E., Análise Teórica da Interação de CO, CO₂ e NH₃ com ZnO, *Química Nova*, v. 27(1), p.10. 2004.

- [11]. SABIONI A.C. S., RAMOS M. J. F., FERRAZ W. B., Oxygen Diffusion in Pure and Doped ZnO, *Materials Research*, v. 6, n.2, p. 173, 2003.
- [12]. BAPTISTA J. L., MANTAS P. Q., High Temperature Characterization of Electrical Barriers in ZnO Varistors, *Journal of Electralceramics* v. 4(1), p. 215, 2000.
- [13]. CLARKE D. R., Varistor Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82 (3), p. 485, 1999.
- [14]. STUCKI F., GREUTER F., Key Role Oxygen at Zinc Varistor Grain Boundaries, *Applied Physics Letters*, v. 57 (5), p. 446, 1990.
- [15]. GREUTER F., BLATTER G., High Temperature Characterization of Electrical Barriers in ZnO Varistors, *Semiconductor Science Technology*, v. 5, p. 111, 1990.
- [16]. BEISER, *Conceitos de Física Moderna*. Ed. polígono; 1969.
- [17]. REZENDE, S.M. *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Ed. Universidade Federal de Pernambuco, 1996.C.
- [18]. SZE, S. M. *Semiconductor Devices Physics and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 1981.
- [19]. CABALLERO A.C, HEVIA D. F., FRUTOS J. PEITEADO M., FERNÁNDEZ J. F., Bulk Grain Resistivity of ZnO-Based Varistors, *Journal of Electroceramics*, v. 13, p. 759, 2004
- [20]. MAHAN D. G., LIONEL M.L. PHILIPP R. H., Theory of Conduction in ZnO Varistors, *Journal Applied Physics*, v. 50(4), p. 2799, 1979.
- [21]. GERMAN R. M., *Powder Metallurgy Science*, Ed. Metal Powder Industries Federation, 1984.

- [22]. MELIEGY E. M., SALEH H. I., SELIM. M., Sintering and Characterization of Bismuth-oxide-containing zinc Oxide Varistors, *Materials Characterization*, v. 52, p. 371, 2004.
- [23]. <http://grupopo.vilabol.uol.com.br/sobremp.htm#sinte>, 23/01/2006.
- [24]. SELIM F. A., GUPTA T. K., HOWER P. L., CARISON W. G., Low Voltage ZnO Varistor: Device process and Defect Model, *Journal Applied Physics*, v. 51(1), p. 765, 1980.
- [25]. CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction* 2.ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- [26]. FAROUME M., MAGHFOUL O., AGGOUR M., HARTITI B., CHRAÏBI F., ENNAUOUI A., Growth and Characterization of ZnO thin Films Prepared by Electrodeposition Technique, *Solar Energy Materials e Solar Cells*, v. 90, p.1437, 2006.
- [27]. PANATARANI C., LENGGORO W., OKUYAMA K., Synthesis of single Crystalline ZnO Nanoparticles by Salt-assisted Spray Pyrolysis, *Journal of Nanoparticle Research*, v. 5, p. 47, 2003.
- [28]. KAVITHA R., HEGDE S. R., JAYARAM V., Oxide films by Combustion Pyrolysis of Solution Precursors, *Materials Science and Engineering*, v.A359, p. 18, 2003
- [29]. KIM C. H.; KIM J. H., Microstructure and Electrical Properties of ZnO-ZrO₂-Bi₂O₃-M₃O₄ (M=Co, Mn) Varistors, *Journal Europe Ceramics Society*, v. 24, p. 2537, 2004.
- [30]. NAHM W. C., Influence of Praseodymium oxide/cobalt Oxide Ratio on Microstructure and Electrical Properties of Zinc Oxide Varistor Ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, p. 746, 2003.

- [31]. NAHM W. C., SHIN C.B., PARK A. J., YOO H.D., Effect of CoO on Nonlinear Electrical Properties of Praseodymia-based ZnO Varistors, *Materials Letters*, v. 60, p. 164, 2006.
- [32]. NAHM W. C, PARK C. H., YOON S. H., Microstructure and varistor properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Nd₂O₃ based ceramics, *Journal of Materials Science Letters*, v.19, p. 271, 2000.
- [33]. NAHM W. C., KIM S. H., Influence of Cooling Rate on Stability of Nonlinear Properties of ZnO-Pr₆O₁₁-Based Varistor Ceramics, *Materials Letters*, v. 57, p. 1544, 2003.
- [34]. NAHAM W. C., Electrical properties and stability of praseodymium oxide-based ZnO varistor ceramics doped with Er₂O₃, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 1345, 2003
- [35]. NAHAM W. C., Microstructure and Electrical Properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃- based Varistors, *Materials Letters*, v. 58, p. 849, 2004.
- [36]. CHUM S. Y., MIZUTANI N., Mass Transport via Grain Boundary in Pr-based ZnO Varistors and Related Electrical Effects, *Materials Science and Engineering*, v. B79, p.1, 2001.
- [37]. KIM Y. J., KIM D. W., AHN S. J., KIM H. S., AHN S., Study on the non-linear Property of Abnormally Grown Grain ZnO, *Materials Chemistry and Physics*, v. 82, p. 410, 2003.
- [38]. BUENO P. R., LEITE E. R., OLIVEIRA M. M., ORLANDI M. O., LONGO E., Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism, *Applied Physics Letters*, v. 79, p.48, 2001.

- [39]. KUKREJA L. M., BARIK S., MISRA P., Variable band gap ZnO Nanostructures grown by Pulsed Lazer Deposition, *Journal of Crystal Growth*, v. 268, p. 531, 2004.
- [40]. LAWLESS W. N., GUPTA T. K., Thermal Properties of Pure and Varistor ZnO at Low Temperatures, *Journal Applied Physics*, v.60(2), p. 607, 1986.
- [41]. ,LAI S. T., MEMBER S., The Mott Transition as a Cause of Anomalies on Spacecraft, *IEEE Transactions On Plasma Science*, v. 28(6), p. 2097, 2000.
- [42]. . MANNHEIMER W. A., *Microscopia dos Materiais: Uma Introdução*, Ed. E-papers Serviços Editoriais, 2002.
- [43]. YUAN F., RYU H., Microstructure of Varistors Prepared with Zinc Oxide Nanoparticles Coated with Bi₂O₃, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87(4), p. 736, 2004.
- [44]. EDA, K. Destruction mechanism of ZnO varistor due to high currents. *Journal of Applied Physical*, v. 56(10), p. 2948, 1984.
- [45]. VOLTJA, A; CLARKE, D. R. Electrical impulse induced fracture of zinc oxide varistor ceramics. *Journal American Ceramic Society*, v. 80(8), p. 2086, 1997.
- [46]. http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_083.asp#bas, acessada em 27/06/2006.
- [47]. <http://www.esec-tomas-cabreira.rcts.pt/tabelaperiodica/>, acessada em 07/06/2006.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)