

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO SnO_{2(s)} DOPADO COM
DOADORES/RECEPTORES DE ELÉTRONS PARA APLICAÇÃO COMO
ELETRODO ÓXIDO CONDUTOR**

DIEGO HENRIQUE OLIVEIRA FERREIRA

Itabira
Fevereiro de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

DIEGO HENRIQUE OLIVEIRA FERREIRA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO SnO_{2(s)} DOPADO COM
DOADORES/RECEPTORES DE ELÉTRONS PARA APLICAÇÃO COMO
ELETRODO ÓXIDO CONDUTOR**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação Multicêntrico em Química como
parte dos requisitos para obtenção do Título
de Mestre em Química.**

Área de Concentração: Química.

Linha de Pesquisa: Materiais.

**Orientador: Prof. Dr. Francisco Moura
Filho.**

**Itabira
Fevereiro de 2017**

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos e amados pais, Mary e Osvaldo.

À minha ilustre irmã Mayara.

À minha madrinha, avó Zita.

À minha companheira Flávia.

E àqueles que fazem à diferença em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho e especialmente:

A Universidade Federal de Itajubá e a Rede Mineira de Química, por proporcionar-me condições adequadas para realização deste trabalho.

Ao meu professor, orientador e amigo Prof. Dr. Francisco Moura Filho, por sua inestimável orientação, pela confiança, dedicação, comprometimento, generosidade, entusiasmo e esclarecimentos.

Aos professores, pela oportunidade de aprendizado, Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa (UNIFEI – Itajubá), Profa. Dra. Juliana Fedoce Lopes (UNIFEI – Itajubá), Profa. Dra. Renata Diniz (UFJF), Prof. Dr. Márcio Martins Lage Júnior (UNIFEI – Itabira), Profa. Dra. Renata Santos (UNIFEI – Itabira) Prof. Dr. Rero Marques Rubinger (UNIFEI – Itajubá), Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira (UNIFEI – Itajubá) e Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek (UNIFAL – Poços de Caldas).

Aos colegas de trabalho do LIMAv, Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (UNIFEI – Itabira), que colaboraram para esta conquista.

Aos professores do LSD – Laboratório de Sensores e Dispositivos (UNIFEI – Itajubá).

Aos colegas do grupo de materiais do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Materiais Cerâmicos (LIEC) da UFSCar, (LIEC) da Unesp e Laboratório de Sensores e Dispositivos (IFQ) da UNIFEI – Itajubá.

A CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela importante participação financeira, que viabilizou a realização deste trabalho.

A vocês, muito obrigado!

RESUMO

O $\text{SnO}_{2(s)}$ é um semicondutor do tipo n, possui baixa densificação, quando dopado com outros óxidos metálicos exibe um comportamento elétrico causados por defeitos intrínsecos e extrínsecos. Utilizou-se o $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ como agente densificante e $\text{MoO}_{3(s)}$ e $\text{WO}_{3(s)}$ como principais óxidos na obtenção das propriedades elétricas. As concentrações utilizadas dos dopantes variaram em porcentagem molar, empregou-se o processamento convencional de mistura de óxidos, após a identificação dos resultados de retração do material, analisados em dilatômetro definiu-se as temperaturas de sinterização para 1.250°C, 1.350°C e 1.450°C com aquecimento de 5°C/minutos. As amostras conformadas a 210 Mpa e tratadas termicamente em isoterma de 2 horas, demonstraram um aumento na densidade relativa, com média e desvio padrão de 99,03% \pm 0,68% para amostra contendo 99,0% $\text{SnO}_{2(s)}$ + 1,0% $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ 1.450°C. As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), ilustram a existência da fase cristalina rutilo do $\text{SnO}_{2(s)}$ e a inexistência de outras picos de formações de fases secundárias cristalinas, referente aos dopantes $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{MoO}_{3(s)}$ e $\text{WO}_{3(s)}$ indicando a presença da fase esperada. Os modos vibracionais das ligações químicas foram observados na Espectroscopia no Infravermelho (IV) e Espectroscopia Raman, identificando as ligações químicas do $\text{SnO}_{2(s)}$. Os valores de energia de *band gap*, foram obtidos pela Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis, proporcionando um melhor resultado de $E_{\text{gap}}=3,03\text{eV}$ para amostra 98,75% $\text{SnO}_{2(s)}$ + 1% $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ + 0,25% $\text{MoO}_{3(s)}$ 1.350°C, característica ideal para condução elétrica em semicondutores. As dopagens contendo $\text{Mo}_{(s)}$ e $\text{W}_{(s)}$ influenciaram na redução do tamanho de grãos das amostras, obtendo poucos poros localizados nos contornos de grãos, provavelmente ocasionados pelo processamento do material, indicam ainda a presença de aglomerados que após o processo de sinterização conduziu a formação de intra-aglomerados e inter-aglomerados, ilustradas em análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Através da caracterização elétrica verificou-se que as amostras apresentam um comportamento semicondutor de condução por barreiras com baixa energia que surge apenas em baixas temperaturas ($T < 195\text{K}$), indicando que o material estudado possui um grande potencial para aplicações em eletrodos óxido condutor. O parâmetro de condução aumenta, quando aumenta a temperatura que provavelmente é devido ao aumento das vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido de estanho. Os resultados de impedância, ilustram arcos de círculo com o centro abaixo do eixo Y (Z''), indicando tratar-se de um modelo de circuito paralelo de resistor e

capacitor com uma dispersão de permissividades dielétricas sendo melhor resultado para aplicação em eletrodo óxido condutor a amostra contendo 98,75% $\text{SnO}_{2(s)}$ + 1% $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ + 0,25% $\text{MoO}_{3(s)}$ 1.250°C, sendo representado pelo menor valor de Ω .

Palavras-Chave: Eletrodo óxido condutor, óxido de estanho, dopagem com doadores/receptores de elétrons.

ABSTRACT

The $\text{SnO}_{2(s)}$ is a semiconductor type n, has low densification, when doped with other metal oxides exhibits an electric behavior caused by intrinsic and extrinsic defects. $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ was used as densifying agent and $\text{MoO}_{3(s)}$ and $\text{WO}_{3(s)}$ as the main oxides in obtaining the electrical properties the concentrations of the dopants used varied in molar percentage, the conventional processing of the oxide mixture was used, after the identification of the material retraction results. The dilatometer was determined by sintering temperatures of 1.250°C , 1.350°C and 1.450°C with heating of $5^\circ\text{C}/\text{minutes}$. Samples formed at 210 Mpa and thermally treated in 2 hour isotherm demonstrated an increase in relative density with mean and standard deviation of $99,03 \pm 0,68\%$ for sample containing 99,0% $\text{SnO}_{2(s)}$ + 1,0% $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ 1.450°C . The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), illustrates the existence of the rutile crystalline phase of $\text{SnO}_{2(s)}$ and the absence of other peaks of crystalline secondary phase formations, referring to the dopants $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{MoO}_{3(s)}$ and $\text{WO}_{3(s)}$ indicating the presence of the expected phase. The vibrational modes of the chemical bonds were observed in Infrared Spectroscopy (IR) and Raman Spectroscopy, identifying the chemical bonds of $\text{SnO}_{2(s)}$. *Band gap* energy values were obtained by UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy, giving a better result $E_{\text{gap}} = 3,03\text{eV}$ for sample 98,75% $\text{SnO}_{2(s)}$ + 1,0% $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ + 0,25% $\text{MoO}_{3(s)}$ 1.350°C , ideal feature for electrical conduction in semiconductors. Molecules containing $\text{Mo}_{(s)}$ and $\text{W}_{(s)}$ influenced the reduction of grain size of the samples, obtaining few pores located in grain contours, probably caused by the processing of the material, also indicate the presence of agglomerates that after the sintering process led to the formation of intra-agglomerates and inter-agglomerates, illustrated in Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes. Through the electrical characterization, it was verified that the samples presented a conductive semiconductor behavior of barriers with low energy that appears only at low temperatures ($T < 195\text{K}$), indicating that the material studied has a great potential for applications in conductive oxide electrodes. The conduction parameter increases as the temperature increases, which is probably due to the increase in the oxygen vacancies in the tin oxide structure. The impedance results illustrate circle arcs with the center below the Y axis (Z''), indicating that it is a parallel circuit model of resistor and capacitor with a dispersion of dielectric permittivity being the best result for the application of conductive oxide electrode the sample containing 98,75% $\text{SnO}_{2(s)}$ + 1,0% $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ + 0,25% $\text{MoO}_{3(s)}$ 1.250°C , being represented by the smaller value of (Ω).

Keywords: electrode conductive oxide, tin oxide, doping with donor / electron acceptors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Célula unitária da estrutura cristalina do SnO _{2(s)} , distribuição dos átomos de Sn ⁴⁺ na rede cristalina. Círculos na cor preta representam átomos de estanho e os vermelhos representam átomos de oxigênios.....	20
Figura 2 – Ilustração esquemática de materiais sólidos, condutores, semicondutores e isolante.	27
Figura 3 – Ilustração das bandas de condução e valência do semicondutor. Em (a) ocupação do estado eletrônico. Em (b) ocupação do estado eletrônico após excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando um elétron livre e um buraco. Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012, p. 719-781).	30
Figura 4 – Ilustração das bandas de valência e condução do semicondutor. Em (a) ocupação do estado doador. Em (b) excitação do elétron no estado doador, gerando elétron livre na banda de condução e nenhum buraco na banda de valência. Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012, p. 719-781).	31
Figura 5 - Ilustração das bandas de valência e condução do semicondutor. Em (a) estado receptor. Em (b) excitação do elétron da banda de valência, gerando um elétron no estado receptor e um buraco na banda de valência. Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012, p. 719-781)	33
Figura 6 – Fluxograma do processo convencional de mistura de óxidos. Fonte: Próprio autor.	36
Figura 7 – Fluxograma da caracterização das amostras. Fonte: Próprio autor.....	37
Figura 8 – Representação da rampa de aquecimento, resfriamento e temperaturas de sinterização em 1.250°C, 1.350°C e 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	38
Figura 9 – Diagrama de impedância para combinações de circuito RC. Fonte: Adaptado de Bauerle (1969) e Gomes (2003).	44
Figura 10 – Diagrama de impedância (a) e circuito equivalente RC (b). Fonte: Adaptado de Jiang, Love e Badwal (1997).....	45
Figura 11 – Retração linear do SnO _{2(s)} , dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} . Fonte: Próprio autor.	46
Figura 12 – Taxa de retração linear do SnO _{2(s)} , dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} em (a) Y1.250°C, (b) Y1.350°C, (c) Y1.450°C e microscopia eletrônica de varredura MEV. Fonte: Próprio autor.	47

Figura 13 – Difração de raios X para SnO _{2(s)} puro em (b) e dopado com 1% de Co ₂ O _{3(s)} em (a), após sinterização à 1.400°C. Fonte: Próprio autor.....	49
Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 1 µm para amostra com 99% em mol de SnO _(s) dopada com 1% em mol de Co ₂ O _{3(s)} tratada termicamente à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.....	50
Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 5 µm para amostra com 99% em mol de SnO _(s) dopada com 1% em mol de Co ₂ O _{3(s)} tratada termicamente à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.....	50
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 20 µm para amostra com 99% em mol de SnO _(s) dopada com 1% em mol de Co ₂ O _{3(s)} tratada termicamente à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.....	51
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 30 µm para amostra com 99% em mol de SnO _(s) dopada com 1% em mol de Co ₂ O _{3(s)} tratada termicamente à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.....	51
Figura 18 - Retração linear do SnO _{2(s)} , dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,75% WO _{3(s)} . Fonte: Próprio autor.....	53
Figura 19 - Taxa de retração linear do SnO _{2(s)} , dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,75% WO _{3(s)} em (a) Y1.250°C, (b) Y1.350°C, (c) Y1.450°C e microscopia eletrônica de varredura MEV. Fonte: Próprio autor.....	53
Figura 20 - Retração linear do SnO _{2(s)} , dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,75% MoO _{3(s)} . Fonte: Próprio autor.....	54
Figura 21 - Taxa de retração linear do SnO _{2(s)} , dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 075% MoO _{3(s)} em (a) Y1.250°C, (b) Y1.350°C, (c) Y1.450°C e microscopia eletrônica de varredura MEV. Fonte: Próprio autor.....	54
Figura 22 – Difração de raios X para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} à 1.400°C (a) e 0,25% MoO _{3(s)} à 1.250°C (b), 1.350°C (c) e 1.450°C (d). Fonte: Próprio autor.....	57
Figura 23 - Difração de raios X para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} à 1.400°C (a) e 0,25% WO _{3(s)} à 1.250°C (b), 1.350°C (c) e 1.450°C (d). Fonte: Próprio autor.....	58
Figura 24 - Difração de raios X para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} à 1.400°C (d) e 0,50% MoO _{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.....	58
Figura 25 - Difração de raios X para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} à 1.400°C (d) e 0,50% WO _{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.....	59

Figura 26 - Difração de raios X para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} 1.400°C (d) e 0,75% MoO _{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.	59
Figura 27 - Difração de raios X para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} 1.400°C (d) e 0,75% WO _{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.	60
Figura 28 – Espectroscopia de infravermelho para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,25% MoO _{3(s)} à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	61
Figura 29 - Espectroscopia de infravermelho para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,25% WO _{3(s)} à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	62
Figura 30 - Espectroscopia Raman para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,25% MoO _{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (c) e 1.450°C (b). Fonte: Próprio autor.....	64
Figura 31 - Espectroscopia Raman para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,50% MoO _{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.....	64
Figura 32 - Espectroscopia Raman para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,75% MoO _{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (c) e 1.450°C (b). Fonte: Próprio autor.....	65
Figura 33 - Espectroscopia Raman para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,25% WO _{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (c) e 1.450°C (b). Fonte: Próprio autor.....	65
Figura 34 - Espectroscopia Raman para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,50% WO _{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (c) e 1.450°C (b). Fonte: Próprio autor.....	66
Figura 35 - Espectroscopia Raman para SnO _{2(s)} dopado com 1% Co ₂ O _{3(s)} e 0,75% WO _{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.....	66
Figura 36 - Espectros de UV-Vis para 0,25% MoO _{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	69
Figura 37 - Espectros de UV-Vis para 0,25% MoO _{3(s)} 1.350°C. Fonte: Próprio autor.	69
Figura 38 - Espectros de UV-Vis para 0,25% MoO _{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	69
Figura 39 - Espectros de UV-Vis para 0,25% WO _{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	69
Figura 40 - Espectros de UV-Vis para 0,25%	69
Figura 41 - Espectros de UV-Vis para 0,25% WO _{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	69
Figura 42 - Espectros de UV-Vis para 0,50% MoO _{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	70
Figura 43 - Espectros de UV-Vis para 0,50% MoO _{3(s)} 1.350°C. Fonte: Próprio autor.	70
Figura 44 - Espectros de UV-Vis para 0,50% MoO _{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	70
Figura 45 - Espectros de UV-Vis para 0,50% WO _{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	70
Figura 46 - Espectros de UV-Vis para 0,50%	70
Figura 47 - Espectros de UV-Vis para 0,50%	70
Figura 48 - Espectros de UV-Vis para 0,75% MoO _{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	71

Figura 49 - Espectros de UV-Vis para 0,75% MoO _{3(s)} 1.350°C. Fonte: Próprio autor.	71
Figura 50 - Espectros de UV-Vis para 0,75% MoO _{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	71
Figura 51 - Espectros de UV-Vis para 0,75% WO _{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	71
Figura 52 - Espectros de UV-Vis para 0,75% WO _{3(s)} 1.350°C. Fonte: Próprio autor.	71
Figura 53 - Espectros de UV-Vis para 0,75% WO _{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	71
Figura 54 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 5 µm para amostra com 98,75% em mol de SnO _(s) dopada com 1% em mol de Co ₂ O _{3(s)} e 0,25% em mol de MoO _{3(s)} tratada termicamente à 1.350°C.....	73
Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 20 µm para amostra com 98,75% em mol de SnO _(s) dopada com 1% em mol de Co ₂ O _{3(s)} e 0,25% em mol de MoO _{3(s)} tratada termicamente à 1.350°C.....	74
Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 30 µm para amostra com 98,75% em mol de SnO _(s) dopada com 1% em mol de Co ₂ O _{3(s)} e 0,25% em mol de MoO _{3(s)} tratada termicamente à 1.350°C.....	74
Figura 57 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 5 µm para amostra com 96,60% em mol de SnO _{2(s)} dopada com 1% em mol de Co ₂ O _{3(s)} e 0,50% em mol de WO _{3(s)} tratada termicamente à 1.350°C.....	75
Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 20 µm para amostra com 96,60% em mol de SnO _(s) dopada com 1% em mol de Co ₂ O _{3(s)} e 0,50% em mol de WO _{3(s)} tratada termicamente à 1.350°C.....	76
Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 30 µm para amostra com 96,60% em mol de SnO _(s) dopada com 1% em mol de Co ₂ O _{3(s)} e 0,50% em mol de WO _{3(s)} tratada termicamente à 1.350°C.....	76
Figura 60 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,25%, 0,50% e 75% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.250°C, apresentando o ajuste do modelo de contorno de grão. Fonte: Próprio autor.	79
Figura 61 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,25%, 0,50% e 75% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.	80
Figura 62 - Resistividade em função da temperatura para amostra contendo 0,75% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	80
Figura 63 – Resistividade em função da temperatura para amostra contendo 0,25% W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	81

Figura 64 – Resistividade em função da temperatura para amostra contendo 0,25% W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.	81
Figura 65 – Resistividade em função da temperatura para amostra contendo 0,75% W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	82
Figura 66 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,50% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.....	83
Figura 67 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,75% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.....	83
Figura 68 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,25% W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	84
Figura 69 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,25% W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.	84
Figura 70 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,75% W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	85
Figura 71 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,50% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	86
Figura 72 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,75% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.	87
Figura 73 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,75% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	87
Figura 74 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,25% W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	88
Figura 75 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,25% W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.	88
Figura 76 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,75% W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	89
Figura 77 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,50% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.....	90
Figura 78 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,75% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.....	90
Figura 79 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,75% Mo _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.....	91

Figura 80 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,25%W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	91
Figura 81 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,25%W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.	92
Figura 82 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,75%W _(s) , 1% Co _(s) na rede cristalina do Sn _(s) , sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	92
Figura 83 - Espectroscopia de Impedância para amostras contendo 0,25%, 0,50% e 0,75% Mo _(s) sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.	94
Figura 84 - Espectroscopia de Impedância para amostra de 98,75% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,75% Mo _(s) 1.450°C.	95
Figura 85 - Espectroscopia de Impedância para amostra de 98,75% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,25% W _(s) 1.250°C.	95
Figura 86 - Espectroscopia de Impedância para amostra de 98,75% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,25% W _(s) 1.350°C.	96
Figura 87 - Espectroscopia de Impedância para amostra de 98,75% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,75% W _(s) 1.450°C. Fonte: Próprio autor.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes químicos utilizados para a síntese dos pós cerâmicos.....	34
Tabela 2 – Dopagens estequiométricas em porcentagem molar dos sistemas de cerâmicas de SnO _{2(s)}	35
Tabela 3 - Resultados obtidos por ensaios dilatométricos, temperaturas de início de sinterização (T _{is}), temperatura de máxima taxa de retração linear (T _{max}) e retração do material (Y _{1.250°C} , Y _{1.350°C} , Y _{1.450°C}) para amostras de SnO _{2(s)} dopadas com Co ₂ O _{3(s)} . Fonte: Próprio autor.	48
Tabela 4 – Densidade relativa para dopagens utilizando Co ₂ O _{3(s)} na matriz do SnO _{2(s)} . Fonte: Próprio autor.	48
Tabela 5 - Tamanho médio de grãos e densidade das amostras. Fonte: Próprio autor.	52
Tabela 6 - Resultados obtidos por ensaios dilatométricos, temperaturas de início de sinterização (T _{is}), temperaturas de máxima taxa de retração linear (T _{max}) e retração do material (Y _{1.250°C} , Y _{1.350°C} e Y _{1.450°C}) para amostras de SnO _{2(s)} com 1% Co ₂ O _{3(s)} , dopadas com 0,75% WO _{3(s)} e 0,75% MoO _{3(s)} . Fonte: Próprio autor.	55
Tabela 7 - Densidade relativa para dopagens utilizando Co ₂ O _{3(s)} e MoO _{3(s)} na matriz do SnO _{2(s)} . Fonte: Próprio autor.	56
Tabela 8 - Densidade relativa para dopagens utilizando Co ₂ O _{3(s)} e WO _{3(s)} na matriz do SnO _{2(s)} . Fonte: Próprio autor.	56
Tabela 9 – Infravermelho para modos vibracionais dos padrões de SnO _{2(s)} representadas pelo (ν _{as}) estiramento assimétrico. Fonte: Próprio autor.	62
Tabela 10 – Raman para modos vibracionais de simetria, contendo molibdênio. Fonte: Próprio autor. Fonte: Próprio autor.	67
Tabela 11 – Raman para modos vibracionais de simetria, contendo tungstênio. Fonte: Próprio autor. Fonte: Próprio autor.	67
Tabela 12 – Valores de band gap para amostras contendo Mo _(s) . Fonte: Próprio autor.	72
Tabela 13 – Valores de band gap para amostras contendo W _(s) . Fonte: Próprio autor.	73
Tabela 14 - Tamanho médio de grãos e densidade das amostras. Fonte: Próprio autor.	77
Tabela 15 - Valores obtidos com o modelo de condução por barreira. São apresentados os valores da energia de barreira, E _b e a permissividade elétrica ε. Estimativa do tamanho do cristalito L/2, a concentração de doadores, N _d e o comprimento de difusão L _D . Fonte: Próprio autor.	79

Tabela 16 - Energia de ativação diferencial (EAD) em eV, temperatura de transição (TT) em K e Resistividade (ρ) em Ωm , para 5K antes e 5K após a TT para as amostras contendo molibdênio e tungstênio. Fonte: Próprio autor.	86
Tabela 17 - Energia de ativação diferencial (EAD) em eV, para as amostras contendo molibdênio e tungstênio. Fonte: Próprio autor.	93
Tabela 18 - Valores obtidos com o modelo de condução por barreira. São apresentados os valores de permissividade elétrica ϵ . Fonte: Próprio autor.	94

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Objetivo	19
1.1.1. Objetivos específicos	19
1.2. Justificativa	19
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1. Cerâmicas à base de SnO _{2(s)}	21
2.2. Agentes densificantes do SnO _{2(s)}	22
2.3. Defeitos estruturais do SnO _{2(s)}	23
2.4. Doadores / Receptores de elétrons.....	23
2.5. Resistividade elétrica.....	25
2.6. Condução elétrica em semicondutores	26
2.7. Condutividade elétrica em SnO _{2(s)}	28
2.8. Condutividade elétrica intrínseca	29
2.9. Condutividade elétrica extrínseca do tipo <i>n</i>	31
2.10. Condutividade elétrica extrínseca do tipo <i>p</i>	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. Materiais utilizados	34
3.2. Síntese e caracterização	34
3.3. Fluxograma do processo e caracterização das amostras.....	36
3.4. Dimensionamento das pastilhas.....	37
3.5. Dilatometria	38
3.6. Sinterização	38
3.7. Densidade pelo método utilizado por Archimedes.....	39
3.8. Difração de raios X.....	39

3.9. Espectroscopia de infravermelho	40
3.10. Espectroscopia Raman.....	40
3.11. Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis.....	41
3.12. Microscopia eletrônica de varredura – MEV	41
3.13. Caracterização elétrica.....	42
3.14. Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas	42
3.15 Condutividade elétrica pelo método de duas pontas	43
3.16. Medida elétrica em baixa e alta temperatura	43
3.17. Espectroscopia de impedância.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5. CONCLUSÕES	98
REFERÊNCIAS.....	100

1. INTRODUÇÃO

A ciência do estado sólido, que estuda métodos de síntese e caracterização dos sólidos, é capaz de esclarecer a composição química, estrutura atômica e eletrônica das cerâmicas, de acordo com Callister e Rethwisch (2012). O desenvolvimento de materiais com melhoria de uma ou mais propriedades é de grande interesse para diversos setores das indústrias. Por este propósito, pesquisadores trabalham para melhorias das propriedades físico-químicas, aumentando o desempenho de eletrodos para condução elétrica a ser aplicados em fornos panelas e fornos elétricos em siderurgias. As propriedades físico-químicas das cerâmicas são de fundamental importância para garantir uma melhor aplicação, buscando atender as expectativas das indústrias.

Durante duas décadas pesquisadores têm buscado evolução de técnicas para aplicação de vários óxidos semicondutores, procurando aprimorar os aspectos físico-químicos. Utiliza-se óxido de estanho como material matriz de cerâmicas, dopando-o com elementos capazes de propiciar densificação e propriedades elétricas. Os eletrodos óxido condutor são aplicados em indústrias vítreas para fusão de vidros e siderúrgicas para fusão e refino de aço. Com o advento das pesquisas, a performance dos eletrodos foi melhorada, proporcionando uma melhor condução térmica (facilidade em elevar e manter a temperatura), uma redução no consumo de energia e aumento da vida útil através da diminuição do ataque químico, segundo Andrade (2013), Gaponov e Glot (2010), Hashiguchi e Ohashi (2013) e Hashiguchi, Sakaguchi, Hishita e Ohashi (2014).

Dados da literatura demonstram que o óxido de estanho é utilizado como material base para aplicação em cerâmicas avançadas, segundo Zuca, Terzi, Zaharescu e Matiasovsky (1991). Ainda, Jarzebski e Marton (1976) e Perazolli e Varela (2012), sugerem em seus estudos que $\text{SnO}_{2(s)}$ é semicondutor do tipo n, possui estrutura cristalina tetragonal, similar a estrutura do rutilo e que tem como característica exibir baixa densificação. Durante o processo de sinterização, a uma temperatura de 1.500°C, o óxido de estanho puro não demonstrou-se denso de acordo com Dolet e Bonnet (1995), Muccillo R. e Muccillo S. (2014) e Pereira e Gouvêa (2003).

O aumento da condutividade nas cerâmicas semicondutoras a base de óxidos é proporcionadas por defeitos intrínsecos e extrínsecos, sendo ocasionada pela adição de dopantes e pelo agitação térmico, Kingery, Bowen e Uhlmann (1976).

1.1. Objetivo

Sintetizar e caracterizar o óxido de estanho ($\text{SnO}_{2(s)}$) modificado com doadores e receptores de elétrons pelo método de mistura de óxidos para aplicação em eletrodo óxido condutor.

1.1.1. Objetivos específicos

Correlacionar as variáveis de processamento:

- a) Síntese e caracterização.
- b) Concentração dos dopantes.
- c) Temperatura e tempo de sinterização.
- d) Propriedades elétricas.

1.2. Justificativa

O estanho é o 48º elemento em ordem de abundância na terra, possui valor agregado, sua principal fonte é o mineral cassiterita normalmente encontrado em reservas minerais que no Brasil, estão localizadas na região Amazônica. Sua aplicação é facilitada pelo grande valor de mobilidade dos elétrons e alta estabilidade térmica de sua estrutura.

É indispensável melhorias no desempenho de cerâmicas capazes de proporcionar condução elétrica de forma a reduzir o consumo elétrico, tempo de operação e menor ataque químico. A sinterização do $\text{SnO}_{2(s)}$ dopado com doadores/receptores de elétrons mostra-se promissor para aplicações como eletrodo condutor. Cerâmicas (com matriz à base) de $\text{SnO}_{2(s)}$ são criadas visando melhorias na estrutura e rearranjos dos grãos, gerando aumento na densificação, baixa resistividade e elevada temperatura de fusão, características ideais para nosso interesse.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

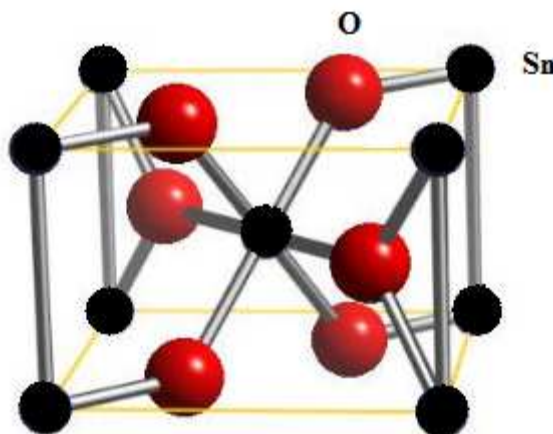
Neste capítulo serão relatadas algumas características da cerâmica a base de $\text{SnO}_{2(s)}$. Também serão apresentadas algumas propriedades elétricas do material, defeitos estruturais e seus dopantes.

O $\text{SnO}_{2(s)}$ possui estrutura cristalina tetragonal tipo rutilo, com simetria D_{4h}^{14} e grupo espacial $P4_2/mnm$, sua estrutura cristalina tem 2 átomos de estanho e 4 átomos de oxigênio por célula unitária, cada átomo de estanho é circundado por um octaédrico distorcido de 6 átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio tem 3 átomos de estanho próximos no vértices de um triângulo equilátero, Tilley (2014), conforme a Figura 1, adaptado de Coletto Júnior (2005). Os parâmetros estruturais do rutilo são representados por $a = b = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,186 \text{ \AA}$, segundo Munnix e Schmeits (1983).

Figura 1- Célula unitária da estrutura cristalina do $\text{SnO}_{2(s)}$, distribuição dos átomos de Sn^{4+} na rede cristalina.

Círculos na cor preta representam átomos de estanho e os vermelhos representam átomos de oxigênios.

Fonte: Adaptado do autor Coletto Júnior (2005, 145 f).



É crescente o número de estudos que correlacionam a influência de dopantes na estrutura do $\text{SnO}_{2(s)}$ com suas propriedades elétricas, microestrutura e densificação e que demonstram que este óxido possui propriedades fundamentais para aplicações eletrônicas, tem alta mobilidade eletrônica que o qualifica potencialmente, segundo Andrade (2013), Foschini, Perazolli e Varela (2004), Irion (2006), Leite, Cerri, Longo e Varela (2003), Lustosa (2014), Marques (2003), Moura Filho e Varela (2005), Perazolli e Longo (2003) e Pereira e Gouvêa (2003).

Pesquisas voltadas para óxido de estanho têm revelado à importância de estudar variáveis concentrações e temperatura de sinterização das cerâmicas com propósito de torná-las compactadas e com melhor rearranjo dos grãos segundo estudos de Koo e Ahn (2014) e Fu, Jiang, Gao e Peng (2014).

O SnO_{2(s)} puro não densifica durante a sinterização, Varela e Bonnet (1992) e Varela, Whittemore e Longo (1990) estudaram o fenômeno e demonstraram que a não densificação ocorre devido à predominância de mecanismos de transporte de massa não densificantes como a evaporação-condensação, promovendo apenas a junção e crescimento de grãos. A equação 1 descreve a não densificação do SnO_{2(s)} em temperatura de sinterização de 1.200°C.



A Equação 1 demonstra a necessidade de utilizar dopantes que sejam capazes de elevar a densificação.

2.1. Cerâmicas à base de SnO_{2(s)}

Cerâmicas de SnO_{2(s)} pura, apresentam-se monofásicas, durante a sinterização conforme Pianaro, Bueno, Longo e Varela (1995), possuem baixa densificação durante a sinterização, segundo Varela e Bradt (1999) e de acordo com Perazolli e Longo (2000) as propriedades físicas (baixa densificação) devem ser corrigidas com adição de pequenas quantidades de dopantes com número de valência (número de oxidação) menor do que o da matriz. Além disso, Pianaro, Bueno, Longo e Varela (1995) referenciaram que dopantes com número de valência (número de oxidação) maior do que o da matriz aumenta a condutividade elétrica do material.

Para obtenção de cerâmicas à base de óxidos, verificou-se que o método mais utilizado e de grande relevância econômica para a indústria é a mistura de óxidos, por apresentar menores ciclos de tratamento térmico, Bacelar Júnior (2000).

Cerâmicas a base de SnO_{2(s)} são aplicadas como sensores de gases, varistores, cristal líquido, fotodetectores, células solares, e protetores químicos de acordo com Bordignon e Perazolli (2009), Chopra, Major e Pandya (1983), Perazolli, Coletto Júnior e Varela (2005) e Pianaro, Bueno, Longo e Varela (1995). Andrade (2013) estudou cerâmicas à base de ZnO_(s) e SnO_{2(s)}, verificou-se que as junções destes óxidos proporcionam o aparecimento de diferentes

níveis de densificação que permitem relacionar com o comportamento elétrico das cerâmicas, as junções destas cerâmicas são atualmente aplicadas em diferentes tecnologias como em transistores, capacitores, supercapacitores, varistores, células fotovoltaicas, sensores e outros.

Dopadas com índio são aplicadas na fabricação de eletrodos finos, películas transparentes condutoras, utilizadas em monitores de televisão de tela plana, células solares, painéis de toque entre outros. Sua composição propicia alta densidade, estrutura uniforme microcristalina e baixa resistividade elétrica, segundo estudos de Medvedovski e Lippens (2013). Desenvolveu-se nanofitas de $\text{SnO}_{2(s)}$ para aplicação em dispositivos eletrônicos, verificou-se que este óxido possui alta resistência elétrica devido à falta de elétrons livres em temperaturas baixas. Inversamente proporcional, quando a temperatura aumenta a resistência do material cai, por motivo de transições eletrônicas através do *band gap* do material, conforme Araújo (2013).

Observou que nanopartículas de $\text{SnO}_{2(s)}$ dopado com óxido de vanádio ($\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$), demonstraram emissões de luminescência, efeito causado por defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio proporcionados pela dopagem do $\text{V}_2\text{O}_{5(s)}$, conforme Toloman e Biris (2014).

2.2. Agentes densificantes do $\text{SnO}_{2(s)}$

O $\text{SnO}_{2(s)}$ possui baixa densificação segundo Varela e Mariano (1985). Sua densidade teórica é $6,95\text{g/cm}^3$ de acordo com Irion (2006). Naquele trabalho, utilizou-se, na matriz do $\text{SnO}_{2(s)}$, a adição do $\text{CoO}_{(s)}$ por meio da qual Varela e Bradt (1999) confirmam a densificação obtida em 99% desta cerâmica. Ainda, Moura Filho e Varela (2005) e Cerri e Varela (1996), retrataram que a adição de $\text{CoO}_{(s)}$ cria vacâncias de oxigênio, proporcionando $\text{Co}'_{\text{Sn}(s)}$ ou $\text{Co}''_{\text{Sn}(s)}$, atuando nas fronteiras de cada grão de $\text{SnO}_{2(s)}$, favorecendo assim, o processo de densificação durante a sinterização.

Pensando na obtenção e desenvolvimento de cerâmicas densas a partir da matriz de $\text{SnO}_{2(s)}$, Leite, Cerri, Longo e Varela (2003), Perazolli, Varela, Leite e Longo (1999), Perazolli e Bertochi (2012) e Varela e Brant (1999) sugeriam que para resolver o grande problema da não densificação desta cerâmica, será necessário a adição de dopantes como $\text{CoO}_{(s)}$, $\text{ZnO}_{(s)}$ ou $\text{MnO}_{2(s)}$ em pequenas quantidades por serem agentes densificantes. Lustosa (2014) e Brankovic e Varela (2004) referenciaram trabalhos utilizando dopantes como $\text{CoO}_{(s)}$, Gaponov e Glot (2010) e Wang, C., Wang, J., Zhao e Su (2006) utilizaram o $\text{CuO}_{(s)}$ como densificantes e

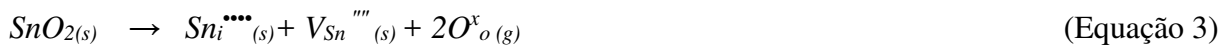
demonstraram que estes dopantes elevam a densificação da matriz do SnO_{2(s)}, atuando como receptores de elétrons. Outros trabalhos estudaram os possíveis aditivos úteis para densificar as cerâmicas, descobriram que o MgO_(s) também eleva a densificação de acordo com Hashiguchi e Ohashi (2013) e Hashiguchi, Sakaguchi, Hishita e Ohashi (2014), sendo confirmado por Pereira e Gouvêa (2003) e ZnO_(s) segundo Matthews e Kohnke (1968) e Sakaguchi e Ohashi (2013).

2.3. Defeitos estruturais do SnO_{2(s)}

A estrutura cristalina do SnO_{2(s)} é caracterizado por apresentar defeitos intrínsecos e extrínsecos. Conforme estudos de Irion (2006), Leite e Varela (2010) e Lustosa (2014) os defeitos intrínsecos são proporcionados por vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticial, pertencentes à estrutura do SnO_{2(s)} e os defeitos extrínsecos, são criados pela adição de dopagem na estrutura cristalina, sendo capazes de doar ou receberem elétrons para o SnO_{2(s)}.

De acordo com Pianaro e Varela (1997), o SnO_{2(s)} possui níveis eletrônicos doadores próximos da banda de condução, caracterizando um semiconductor do tipo n, representado teoricamente pela condutividade elétrica extrínseca, ocasionada por defeitos pontuais em sua estrutura, acarretada pelo agitação térmico e adição de dopantes. Os níveis eletrônicos são proporcionados pela formação de vacâncias de oxigênio $V_o^{\bullet\bullet}$ ou por átomos de estanho intersticiais $Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$, que atuam como doadores para o SnO_{2(s)} puro.

As equações 2 e 3 descrevem as reações de defeitos intrínsecos de vacâncias de oxigênio e átomos de estanho intersticiais a partir das notações de Kröger e Vink (1956).



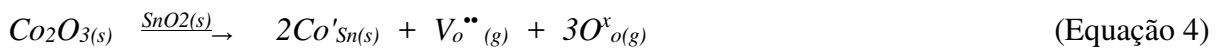
2.4. Doadores / Receptores de elétrons

Materiais semicondutores dopados são caracterizados pela adição proposital de impurezas doadores e/ou receptores de elétrons em uma matriz. Impurezas exavalentes introduzem elétrons na matriz do SnO_{2(s)} caracterizando como doador de elétrons,

proporcionando elétron a mais na banda de condução. Os receptores de elétrons atua na matriz do SnO_{2(s)} através da dopagem de impurezas trivalentes, introduzindo buracos na rede cristalina. Átomos de impurezas trivalentes aceitam elétrons da banda de valência para completar as ligações com átomos vizinhos, deixando buraco na banda, conforme Kittel (2006).

Recentes pesquisas relatam que o Co₂O_{3(s)} quando utilizado como dopante, propicia aumento na densificação e crescimento de grãos na matriz do átomo substituído, Ma e Li (2014). Receptores de elétrons (Co₂O_{3(s)}) são elementos químicos capazes de receber elétrons para sua estrutura cristalina, possuem número de valência (número de oxidação) menor do que o da matriz (SnO_{2(s)}).

O Co₂O_{3(s)} utilizado como dopante na matriz do SnO_{2(s)}, ajuda no processo de densificação de cerâmicas à base de SnO_{2(s)} devido à substituição do Sn_(s) pelo Co_(s), que leva a formação de vacâncias de oxigênio, através de adsorção de oxigênio. Então o CoO_(s) forma uma solução sólida através da substituição do íon Sn⁴⁺_(s) pelos íons Co³⁺_(s), conforme Varela e Bradt (1999). Perazolli e Longo (2000) confirmam que a adição de dopantes com menor número de valência do que o da matriz propicia a densificação, através da criação de vacâncias de oxigênio extrínsecas, transporte de massa e crescimento de grãos. A equação 4 descreve o fenômeno a partir das notações de Kröger e Vink (1956).



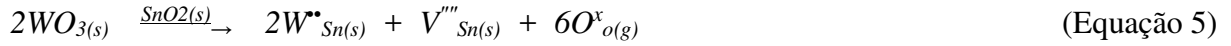
Pesquisas demonstraram que pequenas quantidades em mol de WO_{3(s)} inseridos na rede cristalina da matriz do SnO_{2(s)} proporciona aumento das propriedades elétricas, segundo Gan e Wang 2013.

Doadores de elétrons (WO_{3(s)} e MoO_{3(s)}) são elementos químicos que possuem número de valência maior do que o da matriz (SnO_{2(s)}). São capazes de doar seus elétrons para estrutura cristalina da matriz do SnO_{2(s)}, elemento químico de menor valência. Nesta pesquisa, utilizou como doadores de elétrons o WO_{3(s)} e MoO_{3(s)}, por terem na última camada de valência, 6 elétrons.

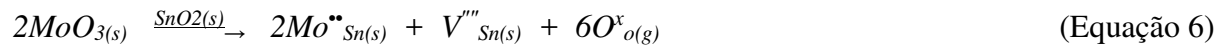
Logo, os autores, Coletto Júnior (2005) e Pianaro e Varela (1995) retratam que o dopante que possui maior número de valência do que o da matriz (átomo substituído) proporciona o aumento da condutividade do grão, devido ao excesso de elétrons.

Pesquisas, demonstram que a adição do WO_{3(s)} inibe o crescimento de grão do SnO_{2(s)}, diminuindo-o significativamente. Observa-se ainda que a temperatura de início de densificação

diminui com o aumento da concentração do $WO_{3(s)}$, devido a uma maior quantidade de vacâncias de $Sn_{(s)}$ de acordo com Margionte e Varela (2006). A equação 5 descreve a formação de vacâncias a partir das notações de Kröger e Vink (1956).



Trabalhos demonstram que quando se utiliza óxido de molibdênio como doadores de elétrons, inserido na rede cristalina de uma matriz de menor número de valência, causa mobilidade de seus elétrons, melhorando a condutividade do material, segundo Mohammadi, Abdizadeh e Golobostanfard (2013), característica que facilita o aumento da condutividade do grão. O $MoO_3(s)$ em solução sólida na matriz do $SnO_{2(s)}$ forma vacâncias de $Sn_{(s)}$ conforme a equação 6, promovendo condução elétrica conforme as notações de Kröger e Vink (1956).



2.5. Resistividade elétrica

A resistência elétrica de materiais semicondutores foi estabelecida pela diferença de potencial gerada pela passagem de corrente elétrica entre dois pontos do condutor e a corrente elétrica que passa por estes mesmos dois pontos, são descritas pela Lei de Ohm, representada pela equação 7, segundo Callister e Rethwisch (2012).

$$R = V / i \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo, a resistividade representada por R . Tensão em volts é representada por V . Corrente elétrica em amperes é representada por i .

A resistividade R é mensurada para levantar a propriedade de cada amostra. Já a resistividade ρ é mensurada para levantar a propriedade específica de cada material, para materiais com propriedades mecânicas e térmicas iguais em todas as direções, a resistividade é definida pela equação 8 de acordo com Callister e Rethwisch (2012).

$$\rho = E/J = (V/i) / (i/A) = R(A/L) \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo, a resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) é representada por ρ . Campo elétrico ($\text{Volt} \cdot \text{cm}^{-1}$) é representado por E . Tensão (Volts) é representada por V . Comprimento, espessura da amostra (cm) é representada por L . Intensidade da corrente (amperes) é representada por i . Resistência (Ω) é representada por R . Área da superfície da amostra (cm^2) é representada por A . Ainda, condutividade elétrica σ , de um sistema é definido pela equação 9, segundo Callister e Rethwisch (2012).

$$\sigma = L / \rho \quad (\text{Equação 9})$$

Onde, σ é dado em $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

A condutividade do material está relacionada com a Lei de Ohm e a resistividade independe da magnitude da diferença de potencial aplicada na amostra e depende somente da temperatura do condutor, representado pela equação 10, segundo Halliday, Resnick e Krane (1996).

$$\rho = \rho_0 + \alpha T \quad (\text{Equação 10})$$

Assim a temperatura do condutor é representada por T , α é o coeficiente de resistividade e ρ_0 está relacionado a defeitos na rede cristalina como porosidade e vacâncias.

2.6. Condução elétrica em semicondutores

Autores como Jarzebski e Marton (1976) e Munnix e Schmeits (1983), afirmam que o $\text{SnO}_{2(s)}$ é um semicondutor do tipo n que possui banda de energia proibida em torno de 3,60 eV. Ainda há relatos de que o $\text{SnO}_{2(s)}$ possui elevada estabilidade térmica dito por Teraoka e Kagawa (2001) e química dito por Sedghi, Mortazavi e Khodadadi (2010).

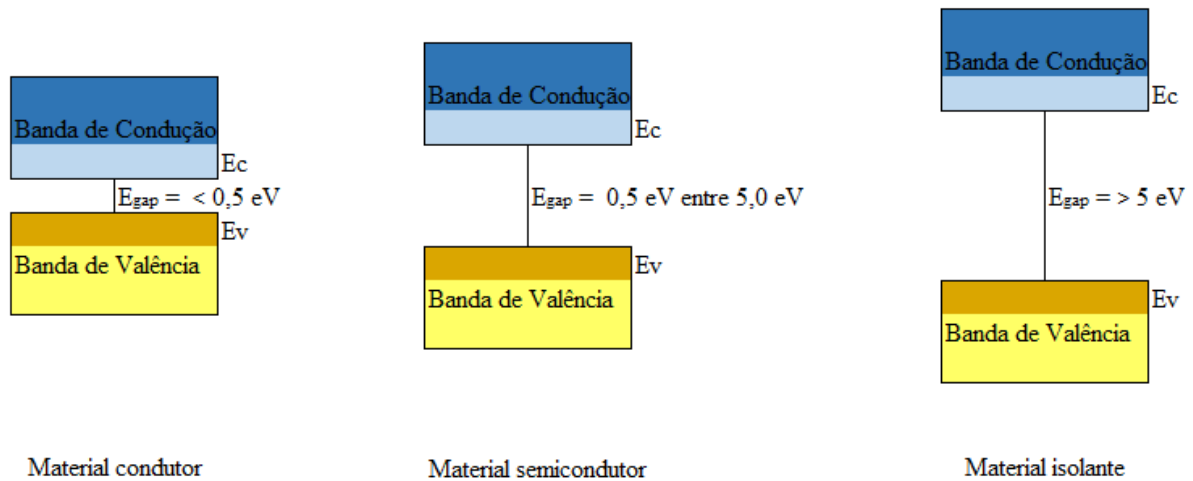
Os semicondutores possuem condutividade elétrica entre 10^{-6} a 10^4 ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹, Irion (2006) e Callister (2012) dizem que pode ser fundamentada na estrutura eletrônica do material cerâmico isento de dopantes, caracterizando condutividade elétrica intrínseca ou fundamentada na estrutura eletrônica do material cerâmico com presença de dopantes, caracterizando

condutividade elétrica extrínseca do tipo p ou tipo n, são compostos por um intervalo de banda de energia proibida que varia de 0,5 eV à 5,0 eV, entre a banda de valência e a de condução.

Pesquisas demonstram que a banda de valência e a de condução dos materiais condutores, podem se sobrepor, caracterizando uma boa condutividade. Já para os materiais semicondutores e isolantes são separadas por uma região denominada de E_{gap} , energia proibida, segundo Callister e Rethwisch (2012), ilustrado na Figura 2, representando esquematicamente os materiais sólidos, condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 2 – Ilustração esquemática de materiais sólidos, condutores, semicondutores e isolante.

E_{gap} (banda de energia proibida), E_c (nível de menor energia da banda de condução) e E_v (nível de maior energia da banda de valência). Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012, p. 719-781).



A condutividade elétrica é proporcionada pela alta mobilidade dos elétrons excitados termicamente, o fenômeno ocorre nos semicondutores quando certo número de elétrons da banda de valência pula para a banda de condução (ionização intrínseca). Os buracos gerados na banda de valência contribuem para a condução sob aplicação de campo elétrico, estes buracos são carregados positivamente e se movimentam em direção oposta à direção dos elétrons, de acordo com pesquisas de Kawasaki (1992).

2.7. Condutividade elétrica em SnO_{2(s)}

Medidas de condutividade elétrica são aplicadas para estudar o comportamento elétrico dos materiais tanto quanto para a caracterização dos defeitos pontuais de acordo com Messias (1998).

Trabalhos relatam que o dióxido de estanho possui elevada estabilidade térmica, mecânica e química, porém necessita de uma quantidade de energia para o elétron passar da banda de valência para a banda de condução, proporcionando aumento em sua condutividade elétrica, segundo Maciel (2004) e ainda, as propriedades elétricas surgem através da existência de defeitos estruturais na rede cristalina, causadas pela adição de dopantes e de excitações térmicas.

O SnO_{2(s)} foi estudado para aplicação em cerâmicas, dopadas com Pr₆O_{11(s)} com propósito de verificar a condutividade elétrica e as propriedades microestruturais do sistema (98,95% em mol de SnO_{2(s)} 1,0% em mol de CoO_(s) 0,05% em mol de Ta₂O_{5(s)}), variou-se as concentrações do dopante Pr₆O_{11(s)} em 0,05%, 0,1%, 0,3% e 0,5% em mol, com concentrações constantes de CoO_(s) e Ta₂O_{5(s)}, obtiveram resultados de propriedades elétricas quando variaram a dopagem com 0,3% e 0,5% em mol de Pr₆O_{11(s)}, segundo Irion (2006).

Pesquisadores investigaram as propriedades termoelétricas das cerâmicas, tais como condutividade elétrica e condutividade térmica para estequiometria (Sn_(s) 1-x-y Cu_(s) x Sb_(s) y), constatou-se que a adição em pequenas quantidades molares de CuO_(s) melhorou significativamente a densidade relativa das cerâmicas de SnO_{2(s)} e adição de Sb₂O_{5(s)} proporcionou aumento do número de elétrons, agindo como doadores de elétrons, ocasionando aumento na condutividade elétrica, observando melhor desempenho termoelétrico, segundo Toshiki, Shogo, Naoya e Teruhisa (2014).

O dióxido de estanho apresenta condutividade elétrica intrínseca, sendo fundamentada nas cerâmicas semicondutoras, isentas de dopantes, geram condutividade elétrica entre 10⁻⁶ a 10⁴ (Ω.cm)⁻¹ de acordo com Irion (2006).

O processo de condução é caracterizado pelo método de bandas, onde os elétrons excitados termicamente da banda de valência (BV) passam para banda de condução (BC), criando elétrons e buracos, conforme Mzenda, Goodman e Auret (2002), ainda retrataram que a condução elétrica é evidenciada pela migração de elétrons ou íons que é proporcionada por um ou outro portador, mas em alguns materiais inorgânicos nota-se a condução eletrônica e iônica simultaneamente.

A condutividade iônica de acordo com Barry e Grant (2007) não ocorre em grande proporção nos sólidos iônicos e covalentes como os óxidos, porém, os átomos tendem a manter sua posição no retículo e só podem se movimentar através da criação de defeitos no retículo cristalino, ocasionados por temperaturas altas e esta concentração de defeitos, torna-se alta por motivo de os átomos adquirirem energia térmica.

A condução elétrica em materiais policristalinos é dominada por barreiras de potencial entre os cristalitos, Oliveira e Ribeiro (2016). O modelo de potencial entre os cristalitos considera a resistividade elétrica, ρ , em função da temperatura pela equação 11.

$$\rho = [(2\pi m^* K_B T)^{1/2} / L e^2 n] \exp (E_b / K_B T) \quad (\text{Equação 11})$$

Onde e é a carga do elétron, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, L é o tamanho médio do cristalitos, n é a concentração de elétrons na região neutra dos cristalitos, m^* é a massa efetiva dos portadores de carga e E_b a altura da barreira de energia que é descrito pela equação 12.

$$E_b = L^2 e^2 N_d / 8 \epsilon \epsilon_0 \quad (\text{Equação 12})$$

E_b pode ser obtido da inclinação do gráfico de $\ln(\rho T^{-1/2}) \times 1000/T$. Este processo pode ser avaliado através do comprimento de blindagem de Debye (L_D), através da equação 13. Se $L_D < L/2$, as barreiras de potencial existem devido aos estados de captura na interface, Mardare e Vomvas (2011).

$$L_D = \sqrt{ (K_B T \epsilon_0 \epsilon / e^2 N_d) } \quad (\text{Equação 13})$$

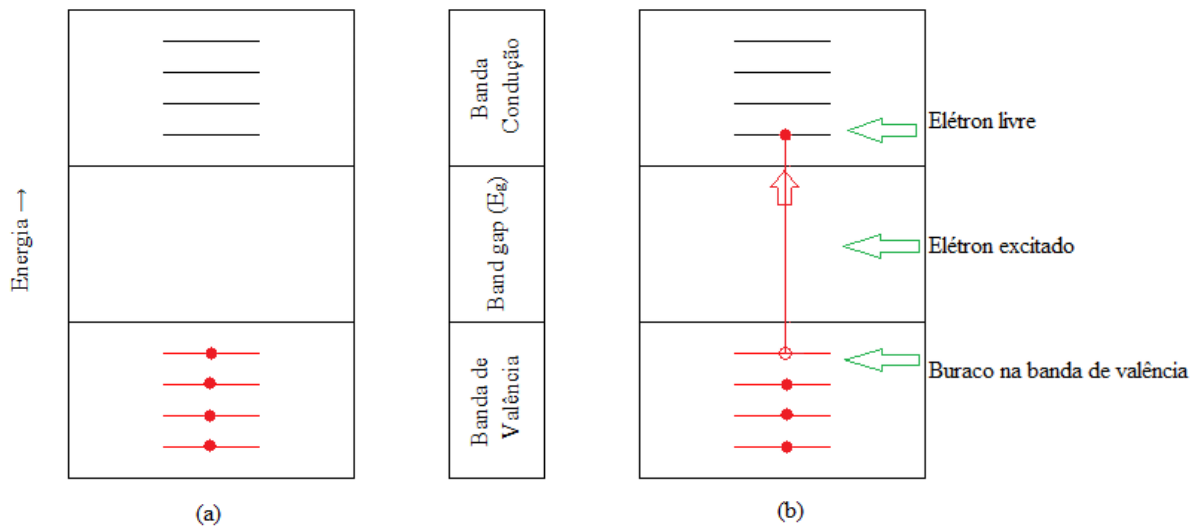
Onde ϵ é a constante dielétrica em baixa frequência, obtida através das medidas de impedância, Macdonald (1987).

2.8. Condutividade elétrica intrínseca

O aumento da condutividade do material semicondutor está diretamente relacionado com a excitação (térmica, óptica ou elétrica) dos elétrons, permitindo que saiam da banda de

valência e sejam encaminhados para a banda de condução, deixando buracos na rede, assim os elétrons encaminhados para a banda de condução e os buracos gerados na banda de valência, resultam em condução de eletricidade, a estrutura eletrônica do material puro é identificada como condutividade elétrica intrínseca sendo representada pela Figura 3, ilustrando as bandas de condução e valência do semiconductor, antes e após a excitação do elétron, segundo Callister e Rethwisch (2012) e Carter e Norton (2007).

Figura 3 – Ilustração das bandas de condução e valência do semiconductor. Em (a) ocupação do estado eletrônico. Em (b) ocupação do estado eletrônico após excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando um elétron livre e um buraco. Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012, p. 719-781).



Por motivo de termos dois tipos de portadores de cargas, elétrons livres presente na banda de condução e buracos da banda de valência a equação 14, descreve a condução elétrica, geradas pelos elétrons livres e buracos, conforme Callister e Rethwisch (2012).

$$\sigma = \eta|e|\mu_e + p|e|\mu_h \quad \text{(Equação 14)}$$

O número de buracos por cm^3 é representado por p , mobilidade do buraco é representada por μ_h , o número de elétrons livres por cm^3 é representado por η , a magnitude da carga elétrica do elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$) é representada por $|e|$ e a mobilidade das espécies portadoras de carga ($\text{cm}^2 \cdot \text{Volt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) é representada por μ_e . Cada elétron promovido para banda de condução, deixa

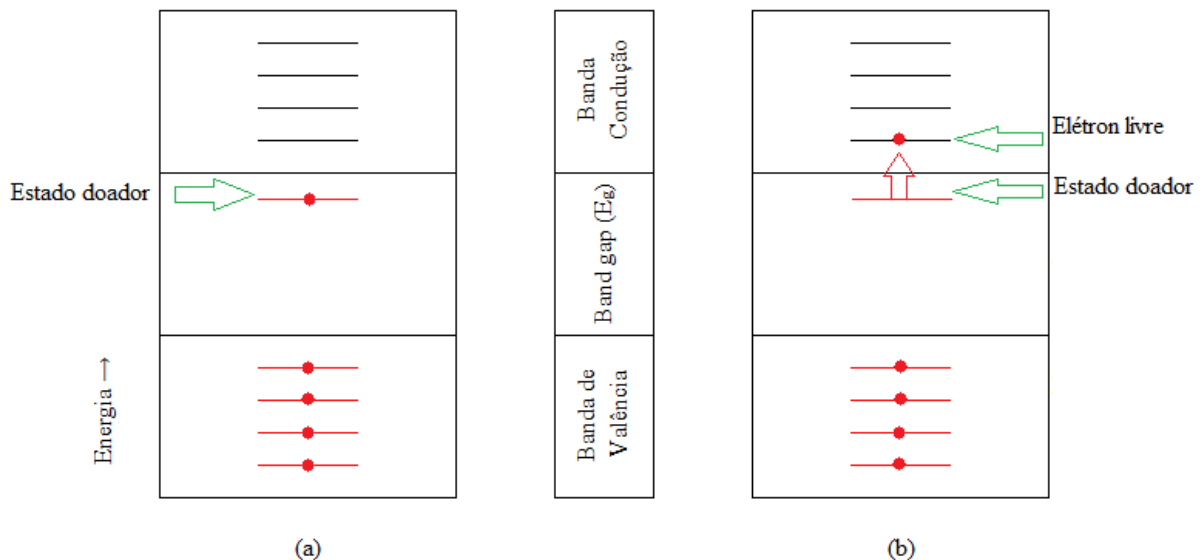
para trás um buraco na banda de valência, proporcionando $\eta = p$ e a condutividade passa a ser representada na equação 15, conforme Callister e Rethwisch (2012).

$$\sigma = \eta|e|(\mu_e + \mu_h) = p|e|(\mu_e + \mu_h) \quad \text{(Equação 15)}$$

2.9. Condutividade elétrica extrínseca do tipo n

A condutividade elétrica extrínseca do tipo n é causada por um dopante com números de elétrons de valência maior do que o da matriz, substituindo um átomo da rede cristalina, segundo Callister e Rethwisch (2012) e Carter e Norton (2007) e ainda, tem-se um elétron fracamente ligado, ocupando um estado de energia dentro do *band gap*, muito próximo da banda de condução de acordo com a Figura 4 (a). O elétron tem seu potencial de energia correspondente, energia exigida para excitar de um estado no *band gap* para a banda de condução, conforme ilustração da Figura 4 (b), gerando um elétron livre na banda de condução e nenhum buraco na banda de valência. Proporcionando condutividade ao material.

Figura 4 – Ilustração das bandas de valência e condução do semiconductor. Em (a) ocupação do estado doador. Em (b) excitação do elétron no estado doador, gerando elétron livre na banda de condução e nenhum buraco na banda de valência. Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012, p. 719-781).



Observa-se que o número de elétrons gerados para a banda de condução é muito maior que a quantidade de buracos na banda de valência, sendo que, não temos buracos na banda de valência. Assim Callister e Rethwisch (2012), disse ($\eta \gg p$), representada pela equação 16.

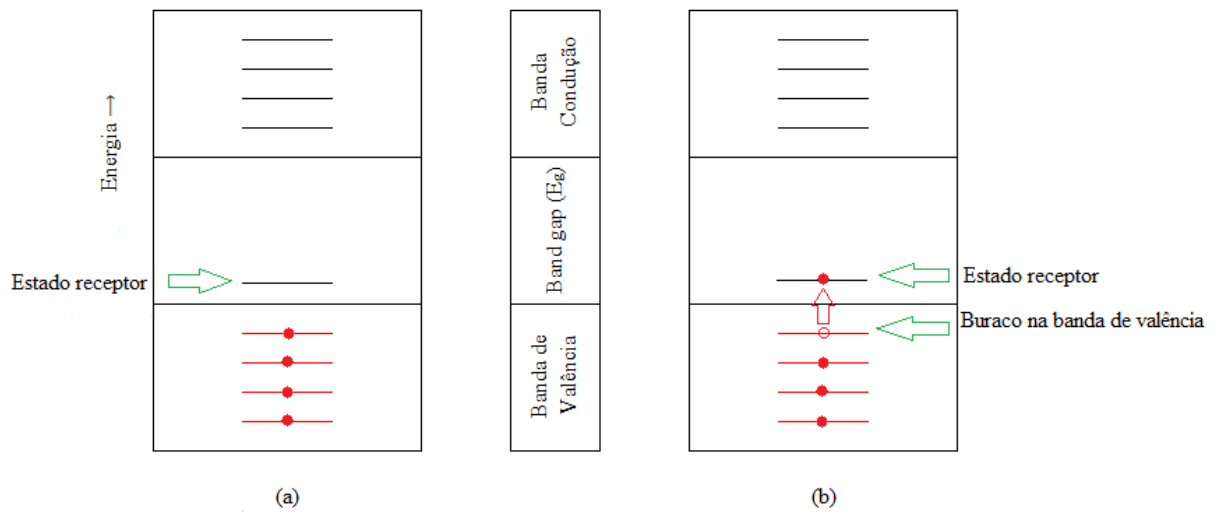
$$\sigma = \eta|e|\mu_e \quad (\text{Equação 16})$$

O número de elétrons livres na banda de condução por cm^{-3} é representada por η . A magnitude da carga elétrica do elétron ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$) é representada por $|e|$. A mobilidade das espécies portadoras de carga ($\text{cm}^2 \cdot \text{Volt}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) é representada por μ_e . Então para um semicondutor com características elétricas extrínseca do tipo n, a dependência de sua condutividade, está diretamente relacionada com a concentração e mobilidade dos elétrons na banda de condução, segundo Callister e Rethwisch (2012).

2.10. Condutividade elétrica extrínseca do tipo p

A condutividade elétrica extrínseca do tipo p, causada por um dopante com números de elétrons de valência menor do que o da matriz, substituindo um átomo da rede cristalina, caracterizando um estado receptor é gerado uma deficiência eletrônica, ocupando um estado de energia dentro do *band gap*, muito próximo da banda de valência, de acordo com a Figura 5 (a). A Figura 5 (b) ilustra a transição gerada pela excitação térmica de um elétron que sai da banda de valência e vai para *band gap*, formando um buraco na banda de valência, segundo Callister e Rethwisch (2012) e Carter e Norton (2007).

Figura 5 - Ilustração das bandas de valência e condução do semicondutor. Em (a) estado receptor. Em (b) excitação do elétron da banda de valência, gerando um elétron no estado receptor e um buraco na banda de valência. Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012, p. 719-781)



Os buracos da banda de valência estão presentes em concentrações muito mais altas do que os elétrons, caracterizando assim uma condutividade elétrica extrínseca do tipo p. Neste caso, os buracos gerados na banda de valência, são portadores majoritários e os elétrons presentes estão em concentrações minoritárias, desta forma ($p \gg n$), conforme descrito na equação 17 de acordo com Callister e Rethwisch (2012).

$$\sigma = p|e|\mu_h \quad \text{(Equação 17)}$$

Portanto, o número de buracos por m^3 é representado por p . A magnitude da carga elétrica do elétron ($1,6 \times 10^{-19} C$) é representada por $|e|$. A mobilidade do buraco é representada por μ_h .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais precursores utilizados na síntese dos pós cerâmicos de óxido de estanho puro e dopado com cobalto, tungstênio e molibdênio, a metodologia de síntese desses pós e as técnicas que foram utilizadas para caracterizá-los.

3.1. Materiais utilizados

Na tabela 1, estão indicados os reagentes químicos utilizados na síntese dos pós cerâmicos de $\text{SnO}_{2(s)}$, dopado com $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{MoO}_{3(s)}$ e $\text{WO}_{3(s)}$, com seus respectivos e níveis de pureza.

Tabela 1 – Reagentes químicos utilizados para a síntese dos pós cerâmicos.

Reagentes	Fórmula	Grau de Pureza Analítica (%)
Óxido de Estanho	$\text{SnO}_{2(s)}$	99,99
Óxido de Cobalto	$\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$	99,99
Óxido de Molibdênio	$\text{MoO}_{3(s)}$	99,50
Óxido de Tungstênio	$\text{WO}_{3(s)}$	99,00
Álcool Isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{(l)}$	99,50

3.2. Síntese e caracterização

Neste trabalho, realizou-se a síntese e caracterização do $\text{SnO}_{2(s)}$ dopado $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$, $\text{MoO}_{3(s)}$ e $\text{WO}_{3(s)}$ para aplicação como eletrodo óxido condutor. As concentrações utilizadas foram determinadas através de cálculos estequiométricos, apresentadas na Tabela 2. Na primeira fase da pesquisa, foi desenvolvido o sistema $\text{SnO}_{2(s)}$ dopado com $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ para elevar a densificação da matriz e verificar qual a concentração de cobalto obteve a maior densificação.

Na segunda fase, foi fixada a concentração de cobalto que melhor densificou o óxido de estanho e dopou o sistema com óxidos $\text{MoO}_{3(s)}$ e $\text{WO}_{3(s)}$ com proposito de proporcionar condutividade ao material.

Tabela 2 – Dopagens estequiométricas em porcentagem molar dos sistemas de cerâmicas de SnO_{2(s)}.

Estequiometrias	Sistemas (% em mol)
$\text{SnO}_{2(s)} + \text{Co}_2\text{O}_{3(s)} \rightarrow \text{Sn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}_2$	99,50% SnO _{2(s)} + 0,50% Co ₂ O _{3(s)}
	99,00% SnO _{2(s)} + 1,00% Co ₂ O _{3(s)}
	98,50% SnO _{2(s)} + 1,50% Co ₂ O _{3(s)}
$\text{SnO}_{2(s)} + \text{Co}_2\text{O}_{3(s)} + \text{MoO}_3(s) \rightarrow \text{Sn}_{(1-x-y)}\text{Co}_{(x)}\text{Mo}_{(y)}\text{O}_2$	98,75%SnO _{2(s)} +1%Co ₂ O _{3(s)} +0,25%MoO _{3(s)}
	98,50%SnO _{2(s)} +1%Co ₂ O _{3(s)} +0,50%MoO _{3(s)}
	98,25%SnO _{2(s)} +1%Co ₂ O _{3(s)} +0,75%MoO _{3(s)}
$\text{SnO}_{2(s)} + \text{Co}_2\text{O}_{3(s)} + \text{WO}_3(s) \rightarrow \text{Sn}_{(1-x-y)}\text{Co}_{(x)}\text{W}_{(y)}\text{O}_2$	98,75%SnO _{2(s)} +1%Co ₂ O _{3(s)} +0,25%WO _{3(s)}
	98,50%SnO _{2(s)} +1%Co ₂ O _{3(s)} +0,50%WO _{3(s)}
	98,25%SnO _{2(s)} +1%Co ₂ O _{3(s)} +0,75%WO _{3(s)}

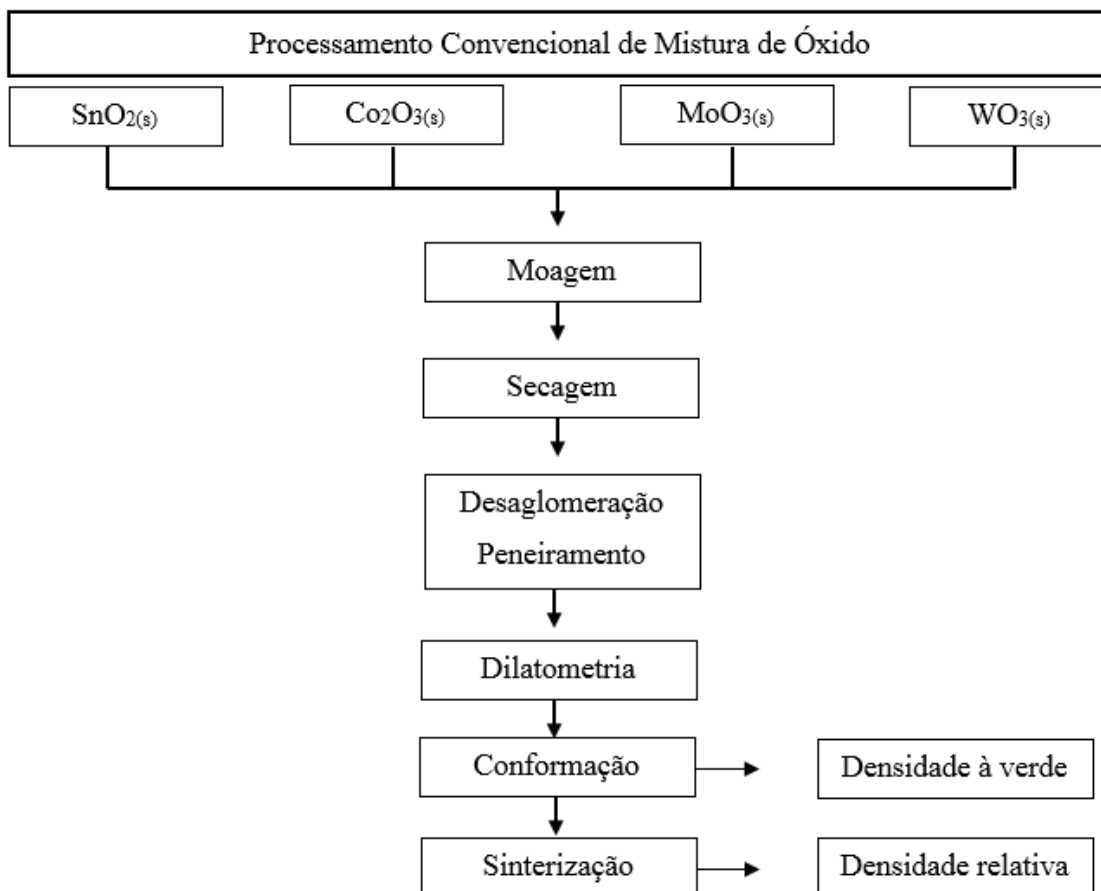
As amostras foram preparadas através do cálculo estequiométrico, as dopagens foram calculadas em porcentagem molar. Utilizamos a balança analítica calibrada da marca Shimadzu, modelo AUY 220V, min: 10mg e máx: 220g. Os pós foram preparados pelo método convencional de mistura de óxido, moídos durante 24 horas a uma velocidade de 150rpm, utilizando bolas de zircônia estabilizada com ítrio, adicionou-se álcool isopropílico P.A, (200 mL/10g de pó), em um moinho de bolas, em frasco de polietileno, para homogeneização e moagem dos sistemas, utilizou-se o equipamento da marca Marconi MA 500 / CF. A mistura dos óxidos foi seca em estufa, o procedimento ocorreu a temperatura de 100°C, durante 12 horas, utilizando equipamento da marca SP Labor, modelo SP – 400. Utilizou-se almofariz e pistilo de ágata de 100mL para desaglomerar os pós, o objetivo desta etapa é gerar eficiência na classificação. Os pós foram peneirados em peneira de inox da marca Bertel de 100 Mesh/Tyler, com abertura de 0,149mm. Os pós foram conformados uniaxialmente a 11Mpa em moldes de aço com 8,5mm de diâmetro, os compactos obtidos foram colocados em dedeiras de látex, das quais foi retirado todo ar por sucção e seladas à vácuo em equipamento da marca Platinum serial 0710. As dedeiras, foram imersas em uma câmara cilíndrica contendo álcool etílico, prensadas isostaticamente a 200 MPa durante 60 segundos em equipamento da marca Marcon MPH - 30, com o objetivo de quebra de aglomerados, proporcionando uma maior densidade à verde. Em seguida foi realizada a análise térmica dilatométrica com proposito de obter a temperatura de início de sinterização e temperatura de máxima taxa de retração linear.

Sinterizou-se as amostras de acordo com as condições estabelecidas com base nos resultados obtidos nos estudos de dilatometria dos sistemas, e lixou-as, de modo a se obter o paralelismo entre as faces para medida de densidade relativa das pastilhas. Por fim, as amostras foram caracterizadas estruturalmente em Difração de Raios-X (DRX) para identificar as fases presentes, utilizando análises de Espectroscopia no Infravermelho (IV), Espectroscopia Raman, morfologicamente em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR para verificar a estrutura eletrônica das amostras e eletricamente através de medidas elétricas e Espectroscopia de Impedância (EI) com variação da temperatura.

3.3. Fluxograma do processo e caracterização das amostras

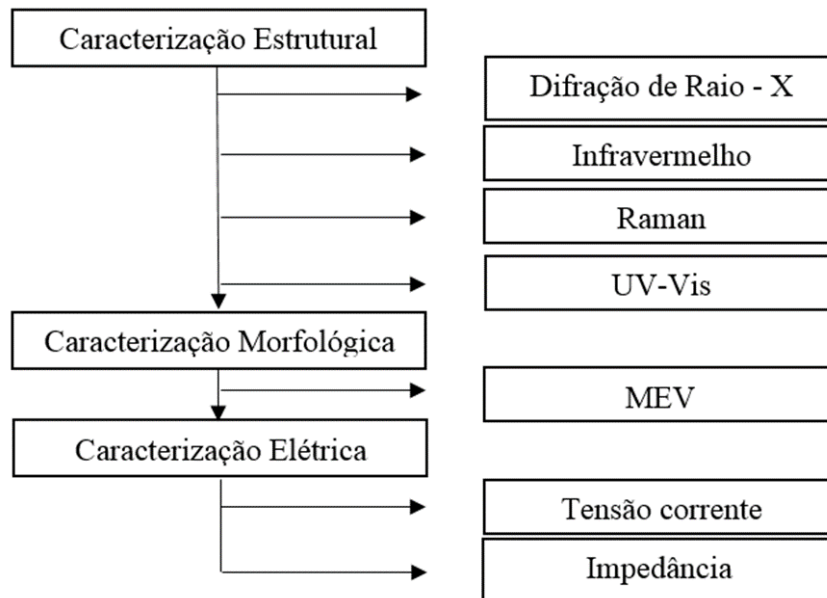
A Figura 6, ilustra o fluxograma adotado na pesquisa para o processo convencional de mistura de óxido.

Figura 6 – Fluxograma do processo convencional de mistura de óxidos. Fonte: Próprio autor.



A Figura 7, ilustra o fluxograma adotado na pesquisa para a caracterização estrutural, morfológica e elétrica das amostras.

Figura 7 – Fluxograma da caracterização das amostras. Fonte: Próprio autor.



3.4. Dimensionamento das pastilhas

Após o procedimento de conformação, as pastilhas à verde (antes da sinterização), foram dimensionadas com paquímetro da marca Worker, modelo digital 150mm – 6”. A massa foi determinada em balança da marca Shimadzu, modelo AUY 220, min: 10mg e máx: 220g. O objetivo é analisar a retração linear das pastilhas, após sinterização. Os cálculos foram obtidos através da determinação da medida de variação de massa.

$$\Delta m\% = [(m_{verde} - m_{sinterizada}) / m_{verde}] / 100\% \quad (\text{Equação 18})$$

Segundo Coletto Júnior (2005), a variação de massa é estabelecida em porcentagem ($\Delta m\%$), através da subtração da massa da pastilha sinterizada ($m_{sinterizada}$), pela massa da pastilha a verde (m_{verde}), dividido pela massa da pastilha a verde, multiplicada por 100%. Os cálculos são representados pela equação 18.

3.5. Dilatometria

As variações dimensionais de uma amostra em função da temperatura controlada foram utilizadas para verificar a temperatura de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máxima taxa de retração linear (T_{max}) e retração do material (Y), utilizando uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1.500°C . A técnica está baseada nas alterações ocorridas no material durante o tratamento térmico. O final da análise dilatométrica foi determinado pela temperatura em que não se observa alterações nas características lineares das amostras.

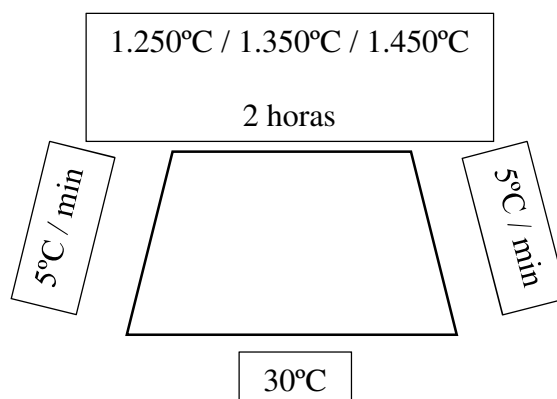
O Dilatômetro utilizado foi o modelo NETZSCH DIL 402 C. Com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, chegando ao patamar máximo de 1.500°C . A temperatura final de sinterização foi definida como a temperatura em que não se observa alteração nas retrações lineares das amostras.

3.6. Sinterização

A temperatura de sinterização foi determinada através dos resultados obtidos por ensaios dilatométricos, sendo temperatura de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máxima taxa de retração linear (T_{max}) e retração do material (Y).

Os compactos prensados isostaticamente foram levados ao forno modelo INTI FE - 1700 com taxa de aquecimento e resfriamento em $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em patamar de 1.250°C , 1.350°C e 1.450°C por 2 horas. Durante a sinterização, foi utilizada atmosfera ambiente. A Figura 8 ilustra o procedimento.

Figura 8 – Representação da rampa de aquecimento, resfriamento e temperaturas de sinterização em 1.250°C , 1.350°C e 1.450°C . Fonte: Próprio autor.



3.7. Densidade pelo método utilizado por Archimedes

A análise da densidade pelo método utilizado por Archimedes foi realizada com objetivo de verificar a real densificação das amostras sinterizadas e os resultados foram obtidos pela equação 19, de acordo com Coletto Júnior (2005).

$$\rho = (m_s \cdot \rho_{H_2O}) / (m_u - m_i) \quad (\text{Equação 19})$$

A massa seca é representada por (m_s), a massa úmida por (m_u) e (ρ_{H_2O}) pela densidade da água destilada na temperatura. A medida final, é realizada no sistema de Archimedes para medir a massa imersa (m_i).

3.8. Difração de raios X

A Difração de Raio X foi realizada no equipamento da marca Rigaku, modelo DMax/2500PC com o objetivo de identificar as fases e as estruturas cristalinas. A difração de raios X é obtida através da emissão de um feixe de raio X sobre o pó do material, esses raios X incidentes na amostra, difratam pelos planos do cristal, sob um determinado ângulo, descrita pela lei de Bragg na equação 20, segundo Callister e Rethwisch (2012).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Equação 20})$$

Desta forma, (n) representa o número de ordem de reflexão, (λ) comprimento de onda do feixe de raio X, (d) a distância interplanar, (θ) o ângulo de difração.

As condições de operação utilizadas foram uma voltagem de aceleração de 40 kV, corrente de 15mA e fonte de radiação (Cu- α): $\lambda = 1,5418740 \text{ \AA}$. O intervalo angular medido (2θ) foi de 20° a 75° . O intervalo angular (passo) entre cada ponto medido foi $0,05^\circ$. Os difratogramas obtidos, foram analisados através dos padrões reportados nas fichas cristalográficas do banco de dados da MATCH! (Phase Identification from Powder Diffraction).

3.9. Espectroscopia de infravermelho

A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier consiste em identificar as unidades estruturais encontradas nas amostras. A identificação ocorre através das frequências vibracionais das ligações. A absorção da radiação no infravermelho é constituída de um fenômeno quântico sendo que a radiação da energia na região do infravermelho é proporcional à frequência da vibração, representada pela equação 21, Paiva e Vyvyan (2012).

$$E = hv = h (c / \lambda) \quad (\text{Equação 21})$$

Sendo a constante de Planck representada por h , velocidade da luz representada por c , comprimento de onda da radiação representada por λ .

Os resultados de frequências da radiação do infravermelho equivalem às frequências vibracionais da estrutura cristalina estudada. Preparou-se 1mg das amostras a base de $\text{SnO}_{2(s)}$, utilizando adição de 100mg de brometo de potássio ($\text{KBr}_{(s)}$), como substância óptica transparente aos comprimento de onda situados na região do infravermelho. Os pós foram homogeneizados em pistilo e almofariz de ágata, logo foram inseridos em um molde, comprimidos e empastilhados. O equipamento utilizado foi um espectroscópio de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, aparelho da marca Rayleigh, modelo WQF-510A. Os espectros foram medidos entre as regiões de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

3.10. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman possibilita identificar a curto alcance mudanças na estrutura cristalina do material. A frequência e incidência do laser na amostra são capazes de observar modificações por meio de seus modos vibracionais, o fenômeno ocorre de forma fisicamente diferente da absorção de radiação do infravermelho, Sala (2008).

Análises à temperatura ambiente serão realizadas com proposito de observar as vibrações da rede cristalina que identificaram os modos vibracionais característicos da estrutura cristalina tetragonal tipo rutilo com grupo espacial $P4_2/mnm$ do $\text{SnO}_{2(s)}$. O principal modo

vibracional de simetria (A_{1g}) é identificado para estrutura cristalina do $\text{SnO}_{2(s)}$, Srinivas e Venugopal (2009).

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em um aparelho da marca BRUKER, modelo RFS 100, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG, com comprimento de onda contínuo de ($\lambda = 1064\text{nm}$). A potência usada foi de 60mW. Os espectros foram registrados na região de 100 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} .

3.11. Espectroscopia de refletância difusa UV-Vis

Medidas espectroscópicas de refletância foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR da marca Varian, modelo Cary 5G. Os espectros foram obtidos em comprimento de onda entre 200nm a 800nm. As amostras dos sistemas, foram colocadas no porta amostra e as análises obtidas em temperatura ambiente. Estas análises são capazes de verificar a estrutura eletrônica das amostras e relaciona-las com informações de ordem e desordem do sistema, através do acompanhamento dos níveis de energia na região do *band gap*, o ideal é que a estrutura eletrônica seja ordenada, segundo Cabral (2015), Volanti (2007) e Zoccal (2010) e ainda apresentaram o cálculo teórico de E_{gap} para um óxido semiconductor. O método foi proposto por Wood e Tauc (1972¹ apud CABRAL, 2015; VOLANTI, 2007; ZOCCAL, 2010) e está relacionada com a absorbância e a energia do fóton, representada pela equação 22.

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{opt})^2 \quad (\text{Equação 22})$$

Assim, a constante de Planck é representada por h , a frequência por ν , o *band gap* por E_{opt} .

3.12. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A observação através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais semicondutores de acordo com Dedavid, Gomes e Machado (2007) está diretamente

¹ WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

relacionada com informações que permitem a leitura dos grãos formados, de sua morfologia, constituição, distribuição das fases, inclusões, trincas, discordâncias, espessura e profundidade de camadas superficiais. Ainda utiliza-se um feixe fino de elétrons que incide na superfície da amostra e os sinais são coletados por um detector que converte o sinal em imagem.

Utilizou-se Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Tecsan, modelo Veja 3SEM. As amostras foram lixadas e polidas para uma melhor resolução. Para lixar e polir as superfícies foram usadas lixas padrão CAMI 220, 400, 600, 1000 e 1200 manualmente por 15min e pasta de alumina utilizando-se politriz por 30min. Em seguida, as amostras lixadas e polidas foram levadas ao ultra som em banho de acetona por 10min e depois atacadas termicamente 100°C abaixo da temperatura de sinterização por 15min, para revelar os contornos de grão. Após ataque térmico foram levadas novamente ao ultra som em banho de acetona por 15min, e esta foram submetidas a análise por microscopia eletrônica de varredura onde obteve-se as micrografias.

3.13. Caracterização elétrica

As propriedades elétricas das amostras à base de $\text{SnO}_{2(s)}$ foram obtidas através de análises por medidas elétricas e espectroscopia de impedância conforme por Bauerle (1969) e Hodge, Ingram e West (1976) e Gomes (2003). Aplicou-se um campo elétrico (\mathcal{E}) e mediu-se o fluxo de corrente elétrica por unidade de área das amostras. As amostras foram recobertas com deposição de ouro ($\text{Au}_{(s)}$) na superfície, obtendo-se a corrente que atravessa à amostra, tendo-se a medição simultânea da tensão contínua aplicada ao material com resistividade e condutividade elétrica resultante.

3.14. Condutividade elétrica pelo método de quatro pontas

A metodologia de quatro pontas para determinar a condutividade elétrica foi proposta por Wenner (1915). Em seguida, Valdes (1954) adotou este método para medidas em resistividade elétrica em materiais sólidos, onde é conhecido até hoje como o principal método a ser aplicado em semicondutores, ainda é recomendado para medidas rotineiras que requerem rapidez e precisão nos resultados. Os contatos que monitoram a corrente e a tensão, são contatos

pontuais, normalmente colocadas em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, em uma distância proporcional umas das outras.

3.15 Condutividade elétrica pelo método de duas pontas

Ainda a o método que realiza medidas de condutividade elétrica pelo método de duas pontas. É aplicado quando o semicondutor apresenta uma altíssima resistividade elétrica, normalmente acima de $10^9 \text{ M}\Omega$, o que conseqüentemente requer a detecção de valores de corrente elétrica muito baixos. É um método padrão para se realizar a análise, Santos (2009).

3.16. Medida elétrica em baixa e alta temperatura

A caracterização elétrica foi realizada em corrente contínua em baixa temperatura entre 100K a 317K e alta temperatura 325K a 725K. Este tipo de medida elétrica é normalmente realizada no equipamento Criostato, segundo Rubinger e Moreira (2006). As medidas foram realizadas no criostato de circuito fechado, Janis modelo CCS 350T, possui cabos e conectores BNC que permitem realizar medidas em corrente alternada. Os instrumentos de medida utilizados foram uma unidade fonte da marca Keithley 2635A e o controlador de temperatura Lakeshore 335, responsável pela medida de temperatura e controle de rampa, com uma taxa de resfriamento de 1K/minuto. A medida de temperatura é feita por dois sensores, sendo um na ponta do fio e outro sobre o porta amostra.

3.17. Espectroscopia de impedância

Caracterizou-se as cerâmicas e suas propriedades elétricas através de espectroscopia de impedância conforme estudos prévios de Bauerle (1969) e Hodge, Ingram e West (1976) e Gomes (2003). Sua técnica é empregada com intuito de investigar as atividades e mobilidade dos elétrons. É aplicada como impedância complexa (Z), calculada por razões entre a corrente (I) que passa através do corpo de prova submetido a uma tensão alternada (V), onde a equação 23 é descrita da seguinte forma.

$$Z = V/I$$

(Equação 23)

A impedância complexa (Z) é a oposição que o circuito ou dispositivo oferece ao fluxo de corrente alternada em determinada frequência, contém uma parte real e outra imaginária que são definidos como resistência (parte real) e reatância capacitância (parte imaginária). Conforme Bauerle (1969) e Hodge, Ingram e West (1976) e Gomes (2003) a equação 24, 25 e 26 descreve a representação por vetor da impedância complexa, representada pela Figura 4 representa a definição de impedância.

$$Z = R + X \quad (\text{Equação 24})$$

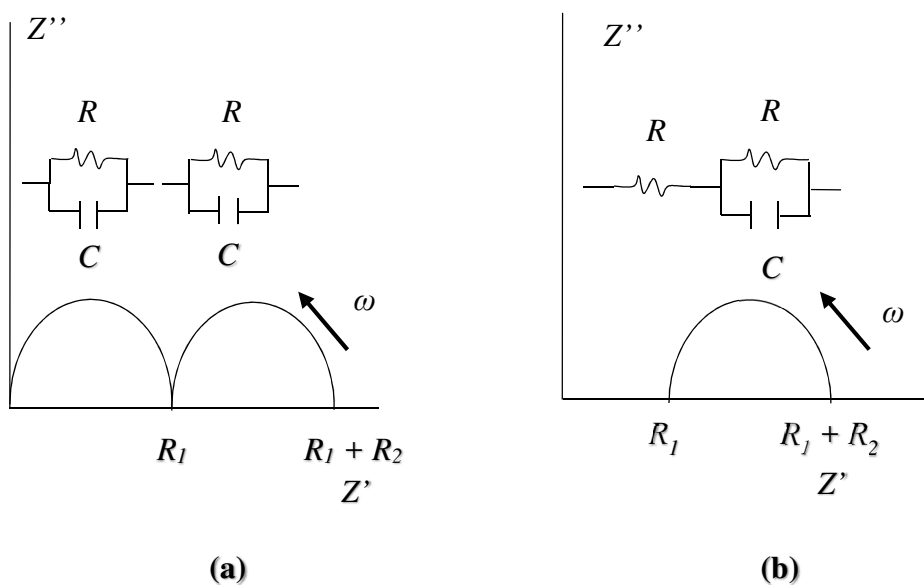
$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (\text{Equação 25})$$

$$\theta = \tan^{-1} (|X| / R) \quad (\text{Equação 26})$$

A impedância complexa é obtida em ohm e representada por (Z), resistência por (R), reatância por (X), ângulo de fase da impedância graus por (θ).

Os resultados obtidos pelos diagramas de impedância representam curvas características de circuitos elétricos contidos em uma diferença de potencial, a resposta destes circuitos elétricos sobre uma tensão é representado em um plano complexo, constituído por um semicírculo e um circuito RC em paralelo de acordo com Bauerle (1969) e Gomes (2003), conforme Figura 9.

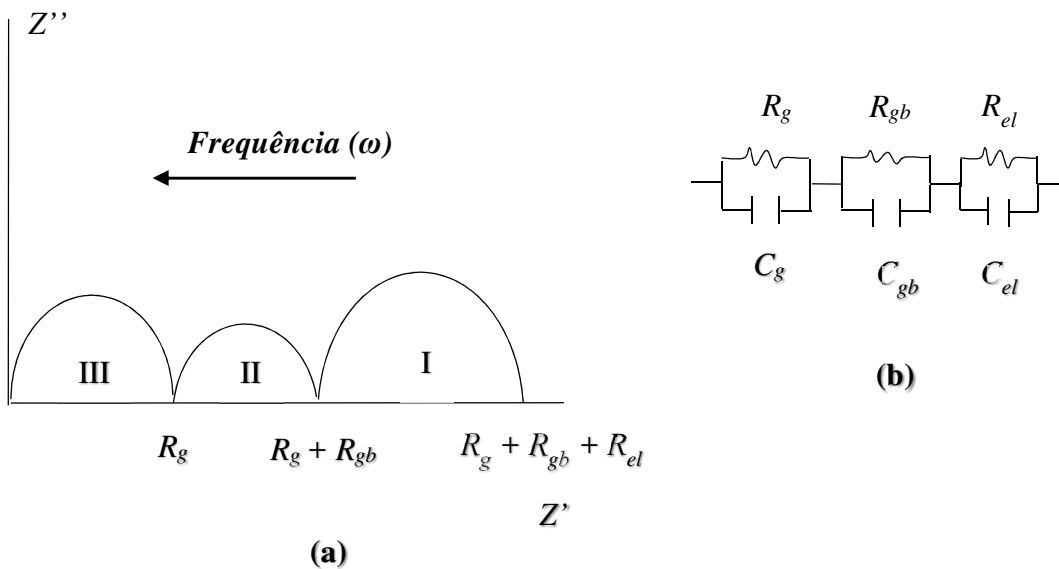
Figura 9 – Diagrama de impedância para combinações de circuito RC. Fonte: Adaptado de Bauerle (1969) e Gomes (2003).



Onde, Z' representa a parte real, Z'' representa a parte imaginária, R representado pela resistência, C pela capacitância e ω é a frequência angular.

A Figura 10 ilustra o circuito elétrico característico da resposta da cerâmica, sendo a capacitância e resistência do grão, contorno de grão e eletrodo. O primeiro semicírculo, representa à resposta do sistema em frequências altas, sendo característico do fenômeno intra-granular, o segundo semicírculo corresponde aos fenômenos de contorno de grão e o terceiro semicírculo corresponde à polarização do eletrodo, segundo Jiang, Love e Badwal (1997).

Figura 10 – Diagrama de impedância (a) e circuito equivalente RC (b). Fonte: Adaptado de Jiang, Love e Badwal (1997).



Sendo, R_g representado pelas contribuições intra-granular, R_{gb} representado pelas contribuições inter-granular e R_{el} representado pela polarização do eletrodo. A Espectroscopia de impedância foi realizada no criostato de circuito fechado, Janis modelo CCS 350T com cabos e conectores BNC, realizadas em medidas em corrente contínua com temperatura máxima de 300K. O equipamento utilizado foi um analisador de impedância modelo Alpha-A com quatro contatos através da unidade ZG4, ambos os equipamentos são fabricados pela Novocontrol. Este analisador de impedância tem uma qualidade muito boa de medidas, por apresentar impedância de entrada ($>10^{14}\Omega$).

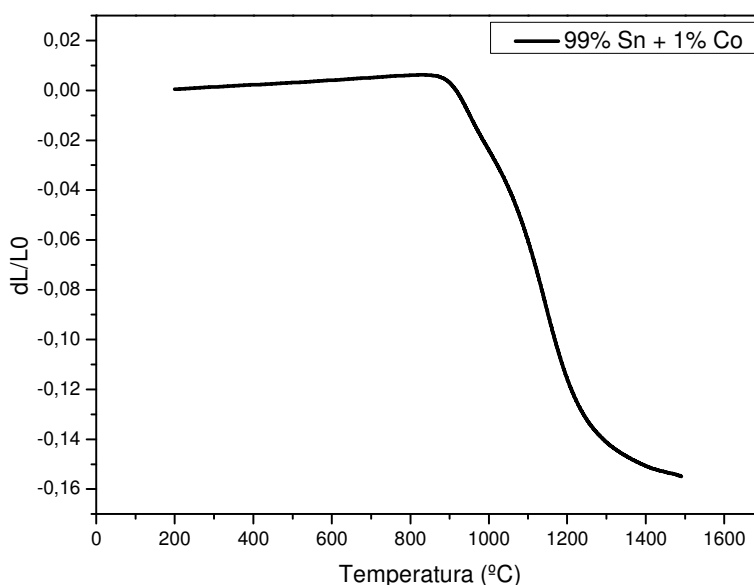
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados neste capítulo os resultados das amostras dos óxidos à base de $\text{SnO}_{2(s)}$ dopado com $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ e $\text{MoO}_{3(s)}$ e $\text{WO}_{3(s)}$, sintetizados pelo método convencional de mistura de óxidos sinterizados em forno convencional com atmosfera ambiente. Para melhor entendimento, este capítulo será apresentado em duas partes. Na primeira parte será apresentado o $\text{SnO}_{2(s)}$ dopado com $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ como agente de densificação. Na segunda parte a estrutura densa dopada com doadores de elétrons ($\text{MoO}_{3(s)}$ e $\text{WO}_{3(s)}$) visando a condutividade ao material.

Para primeira parte, os resultados são referentes à influência da concentração do $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ na estrutura do $\text{SnO}_{2(s)}$. A temperatura de sinterização foi determinada através dos resultados obtidos pelas análises de Dilatometria. A densificação das amostras foi verificada através de medidas de densidade a verde e relativa determinada pelo princípio de empuxo de Arquimedes. A cristalinidade presente no material foi realizada pela Difratometria de Raios-X.

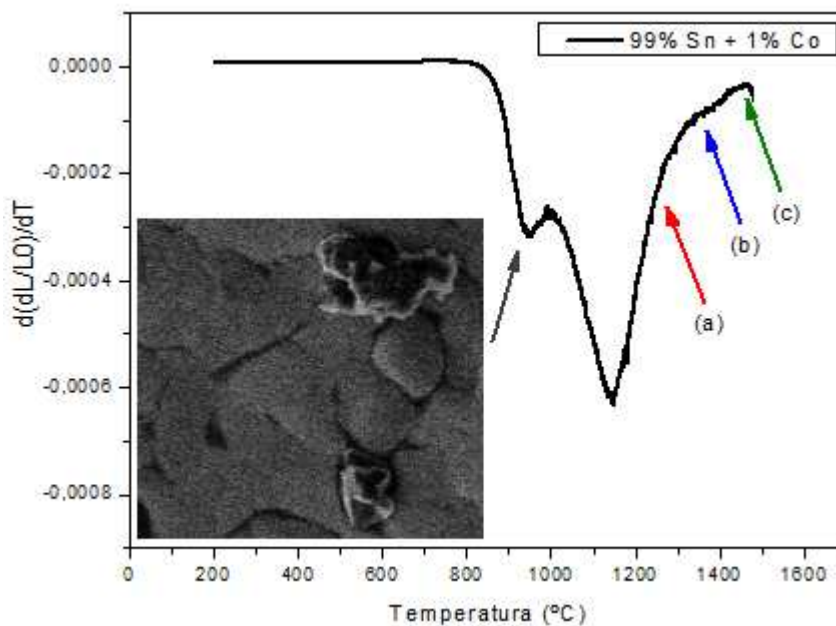
Os resultados de Dilatometria para amostras contendo $\text{SnO}_{2(s)}$ dopado com $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ estão ilustradas nas Figuras 11 e 12 sendo, temperatura de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máxima taxa de retração linear (T_{max}) e retração do material ($Y_{1.250^\circ\text{C}}$, $Y_{1.350^\circ\text{C}}$, $Y_{1.450^\circ\text{C}}$), apresentadas na Tabela 3. Observa-se na ilustração da Figura 11 a retração linear da amostra contendo 99,00% $\text{SnO}_{2(s)}$ + 1,00% $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$, início da retração do material em $791,72^\circ\text{C}$.

Figura 11 – Retração linear do $\text{SnO}_{2(s)}$, dopado com 1% $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$. Fonte: Próprio autor.



A Figura 12, ilustra os pontos de retração do material onde (Y1.250°C) indicado em vermelho (a), azul indicado por (b) retração a (Y1.350°C) e verde indicado por (c) retração em (Y1.450°C) para amostra de SnO_{2(s)} dopadas com 1,00% em mol de Co₂O_{3(s)}. A micrografia em MEV obtida para amostra contendo 1,00% Co₂O_{3(s)}, ilustrou sua morfologia, apresentando rugosidade no material, provavelmente existia a presença de aglomerados, que após o processo de sinterização conduziu a formação de intra-aglomerados e inter-aglomerados.

Figura 12 – Taxa de retração linear do SnO_{2(s)}, dopado com 1% Co₂O_{3(s)} em (a) Y1.250°C, (b) Y1.350°C, (c) Y1.450°C e microscopia eletrônica de varredura MEV. Fonte: Próprio autor.



As condições de sinterização, tais como temperatura e atmosfera, foram escolhidas baseadas na análise de dilatometria da Tabela 3. As medidas foram realizadas para amostra de SnO_{2(s)} contendo 1,00% em mol de Co₂O_{3(s)}, as quais foram sinterizadas em forno convencional a atmosfera ambiente. A curva de dilatometria, Figura 12, ilustra um pico próximo à 950°C indicando que durante a preparação dos pós provavelmente existia a presença de aglomerados, que após o processo de sinterização conduziu a formação de intra-aglomerados e inter-aglomerados. Amostras de SnO_{2(s)} dopado com concentrações abaixo e acima de 1,00% em mol de Co₂O_{3(s)}, não foi observado mudanças significativas na temperatura de início de sinterização (T_{is}), sendo para amostra contendo 1,00% Co₂O_{3(s)}, 791,72°C, temperatura de máxima taxa de retração linear (T_{max}) para amostra contendo 1,00% Co₂O_{3(s)} ocorreu em 1.146,15°C e retração do material (Y_{1.250°C}, Y_{1.350°C}, Y_{1.450°C}). Observou-se para amostras contendo 1,00% Co₂O_{3(s)} que

a partir de 1.146,15°C começa a ocorrer o crescimento de grão, fazendo com que os poros sejam ocupados, aumentando a densidade do material.

Tabela 3 - Resultados obtidos por ensaios dilatométricos, temperaturas de início de sinterização (T_{is}), temperatura de máxima taxa de retração linear (T_{max}) e retração do material ($Y_{1.250^{\circ}C}$, $Y_{1.350^{\circ}C}$, $Y_{1.450^{\circ}C}$) para amostras de $SnO_{2(s)}$ dopadas com $Co_2O_{3(s)}$. Fonte: Próprio autor.

Amostras	T_{is} (°C)	T_{max} (°C)	$Y_{1.250^{\circ}C}$	$Y_{1.350^{\circ}C}$	$Y_{1.450^{\circ}C}$
99,00% $Sn_{(s)}$ + 1,00% $Co_{(s)}$	791,72	1.146,15	-2,34E-4	-9,09E-5	-3,76E-5

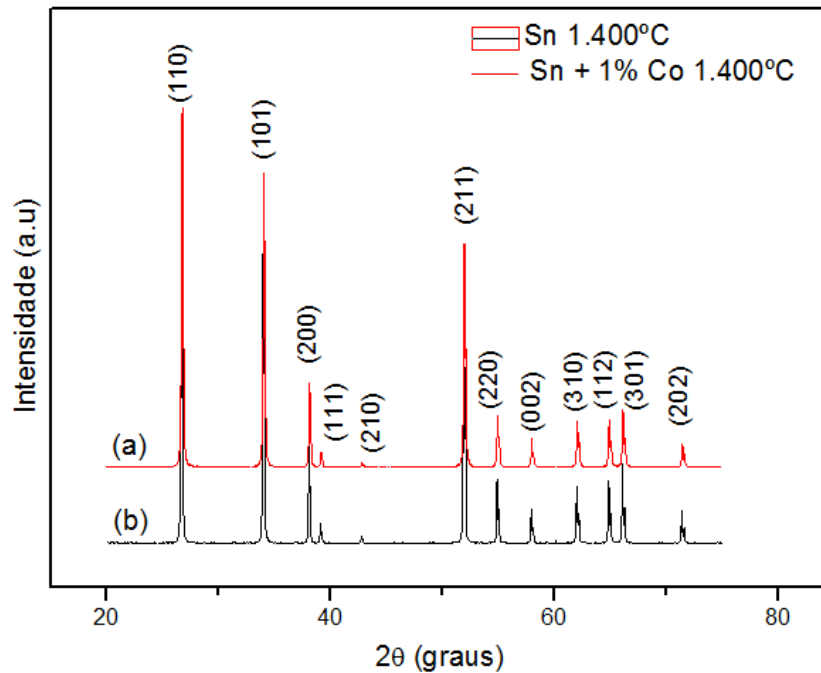
A partir dos resultados obtidos das curvas de dilatométrica, as amostras de $SnO_{2(s)}$ dopadas com 0,50%, 1,00% e 1,50% em mol de $Co_2O_{3(s)}$, foram sinterizadas em forno tipo mufa em atmosfera ambiente à temperatura de 1.450°C com taxa de aquecimento de 5°C/min, utilizando isoterma de 2 horas. Determinou-se as densidades a verde e relativa das amostras, os resultados estão apresentados na Tabela 4. Observou-se que a melhor densificação das amostras obteve desvio padrão de 99,03% \pm 0,68% sendo amostra contendo 1,00 % em mol de $Co_2O_{3(s)}$, indicada para ser dopada com doares de elétrons.

Tabela 4 – Densidade relativa para dopagens utilizando $Co_2O_{3(s)}$ na matriz do $SnO_{2(s)}$. Fonte: Próprio autor.

Amostras	Temperatura de Sinterização (°C)	ρ_{verde} (%)	$\rho_{relativa}$ (%)
99,5% $SnO_{2(s)}$ + 0,5% $Co_2O_{3(s)}$	1.450°C	58,04 \pm 2,31	98,58 \pm 0,49
99,0% $SnO_{2(s)}$ + 1,0% $Co_2O_{3(s)}$	1.450°C	58,50 \pm 1,74	99,03 \pm 0,68
98,5% $SnO_{2(s)}$ + 1,5% $Co_2O_{3(s)}$	1.450°C	59,78 \pm 0,95	98,43 \pm 0,23

A Figura 13, ilustra os difratograma de raios X para amostra de $SnO_{2(s)}$ dopada com 1% em mol de $Co_2O_{3(s)}$ sinterizadas à 1.400°C utilizando isoterma de 2 horas. Não foi observada a formação de fases secundárias, indicando que o dopante foi incorporado totalmente na rede do $SnO_{2(s)}$ formando uma solução sólida contínua.

Figura 13 – Difração de raios X para SnO_{2(s)} puro em (b) e dopado com 1% de Co₂O_{3(s)} em (a), após sinterização à 1.400°C. Fonte: Próprio autor.



As Figuras 14, 15, 16 e 17 referentes as microscopias eletrônica de varredura MEV obtida, forneceu resultados da morfologia, sua distribuição e tamanho dos grãos. Foram realizadas análises nas amostras que apresentaram melhores resultados de densificação, assim para primeira fase, analisamos a amostra com 99,00% em mol de SnO_{2(s)} dopado com 1% em mol de Co₂O_{3(s)} sinterizada à 1.450°C. As análises em MEV das Figuras 14, 15, 16 e 17 ilustram que provavelmente o resultado de DRX da Figura 13, não há formação de fases secundárias. Na micrografia da Figura 17, foi observado o tamanho médio de grãos de 8,40μm apresentada na Tabela 5, calculado pelo método dos interceptos e nas Figuras 14, 15, 16 e 17 verificamos que os poros localizados nos grãos e nos contornos de grãos provavelmente estão associados a evaporação do cobalto ocasionados pelo processamento do material. As Figuras 14, 15, 16 e 17 indicam presença de aglomerados que após o processo de sinterização conduziu a formação de intra-aglomerados e inter-aglomerados, como indicado na Figura 15.

Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 1 μm para amostra com 99% em mol de $\text{SnO}_{(s)}$ dopada com 1% em mol de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.

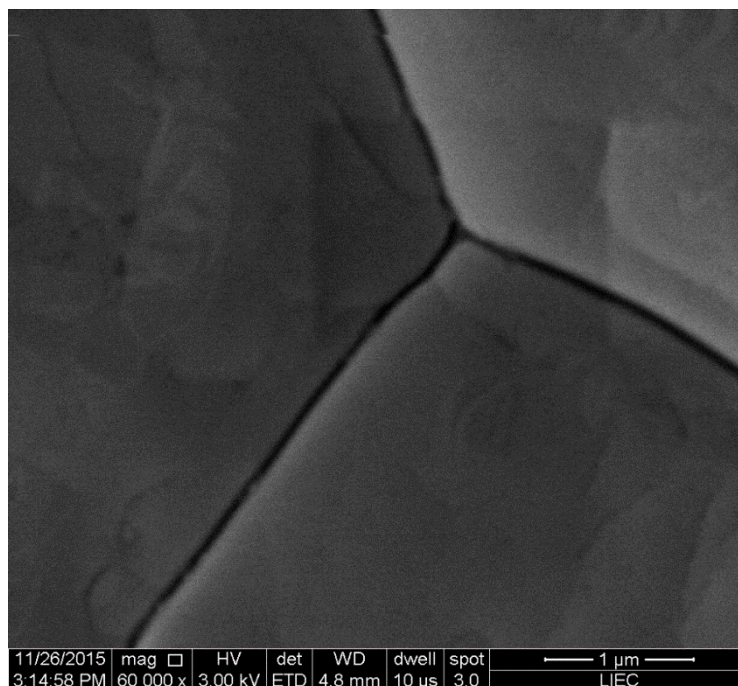


Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 5 μm para amostra com 99% em mol de $\text{SnO}_{(s)}$ dopada com 1% em mol de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.

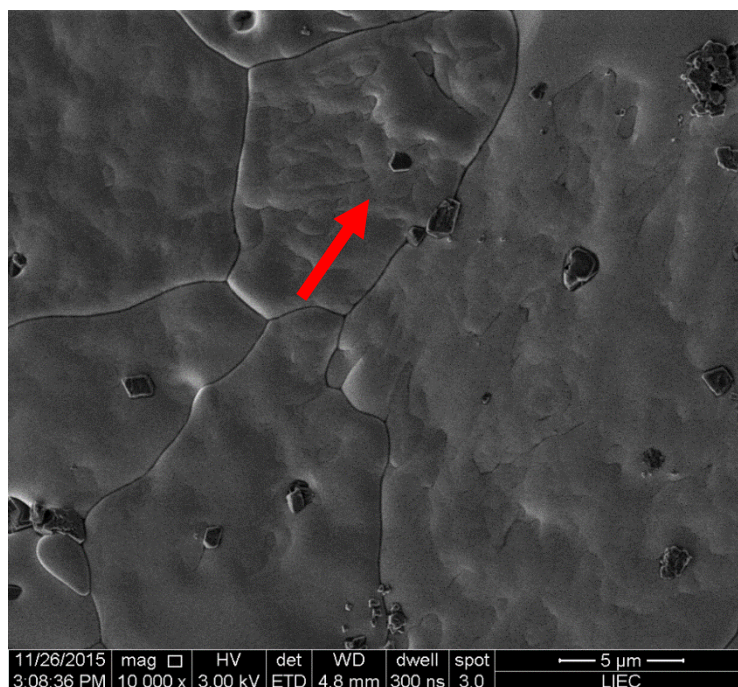


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 20 μm para amostra com 99% em mol de $\text{SnO}_{(s)}$ dopada com 1% em mol de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.

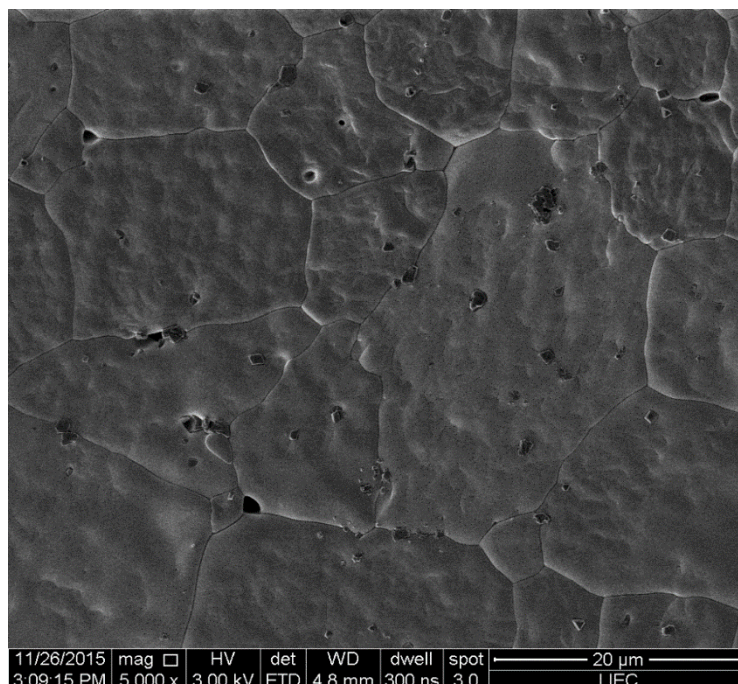
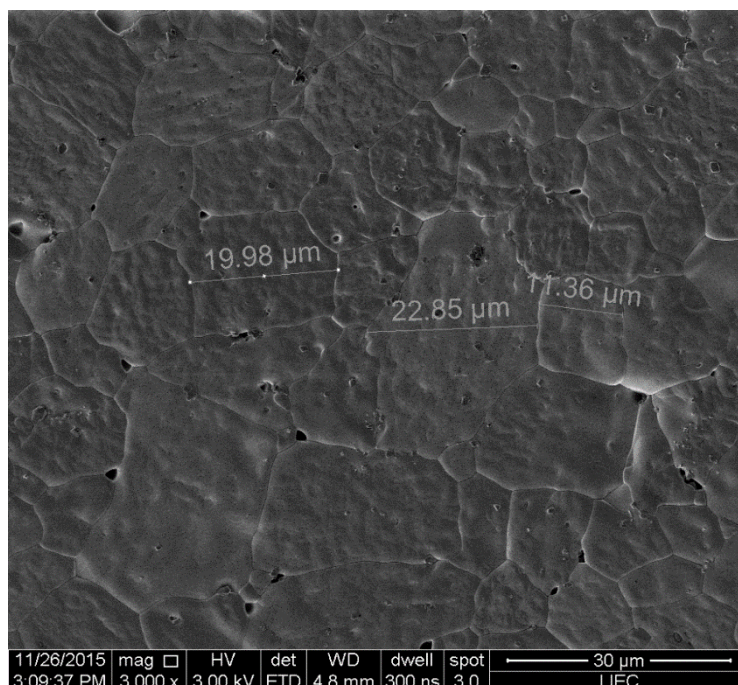


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 30 μm para amostra com 99% em mol de $\text{SnO}_{(s)}$ dopada com 1% em mol de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.



A Tabela 5 apresenta o tamanho médio de grãos da amostra, calculados pelo método do interceptos, que obteve melhor resultado de densificação, sendo a amostra com 99% SnO_{2(s)} + 1% Co₂O_{3(s)}.

Tabela 5 - Tamanho médio de grãos e densidade das amostras. Fonte: Próprio autor.

Amostras	Temperatura Sinterização (°C)	ρ_{verde} (%)	ρ_{relativa} (%)	Tamanho Médio de Grãos (μm)
1 % Co ₂ O _{3(s)}	1.450	58,50 ± 1,74	99,03 ± 0,68	8,40

Na segunda etapa do trabalho foi utilizado o sistema contendo SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} que apresentou melhor densificação. Os pós foram formulados com estequiometria contendo MoO_{3(s)} e WO_{3(s)}, com concentrações de 0,75% em mol. Foram submetidos a análises dilatométricas com aquecimento de 5°C/mim em temperatura de 1.450°C. As Figuras 18, 19, 20 e 21 ilustram a temperatura de início de sinterização (T_{is}) da amostra contendo 98,25% SnO_{2(s)} + 1,00% Co₂O_{3(s)} + 0,75% WO_{3(s)} obteve 880,51°C e para amostra contendo 98,25% SnO_{2(s)} + 1,00% Co₂O_{3(s)} + 0,75% MoO_{3(s)} 801,50°C, a temperatura de máxima taxa de retração linear (T_{max}) foi de 1.185,28°C para amostras contendo 0,75% WO_{3(s)} e 1.132,60°C para amostra 0,75% MoO_{3(s)} e retração do material (Y_{1.250°C}, Y_{1.350°C}, Y_{1.450°C}), observou-se para amostras contendo 0,75% WO_{3(s)} e 0,75% MoO_{3(s)} que quando alcançou as temperaturas de 1.250°C, 1.350°C e 1.450°C o material ainda estava retraindo, porém crescendo o tamanho de grãos, os resultados são representados na Tabela 6.

Figura 18 - Retração linear do SnO_{2(s)}, dopado com 1% Co₂O_{3(s)} e 0,75% WO_{3(s)}. Fonte: Próprio autor.

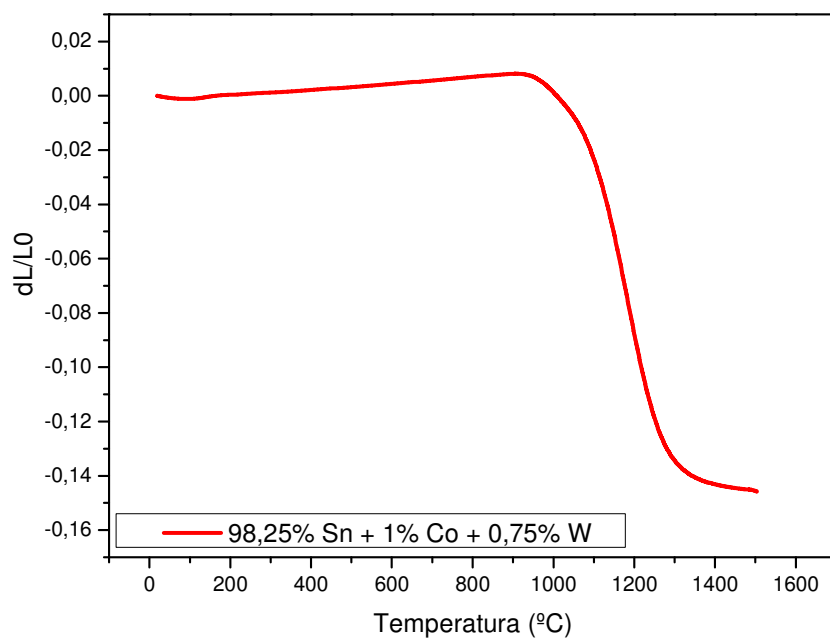


Figura 19 - Taxa de retração linear do SnO_{2(s)}, dopado com 1% Co₂O_{3(s)} e 0,75% WO_{3(s)} em (a) Y1.250°C, (b) Y1.350°C, (c) Y1.450°C e microscopia eletrônica de varredura MEV. Fonte: Próprio autor.

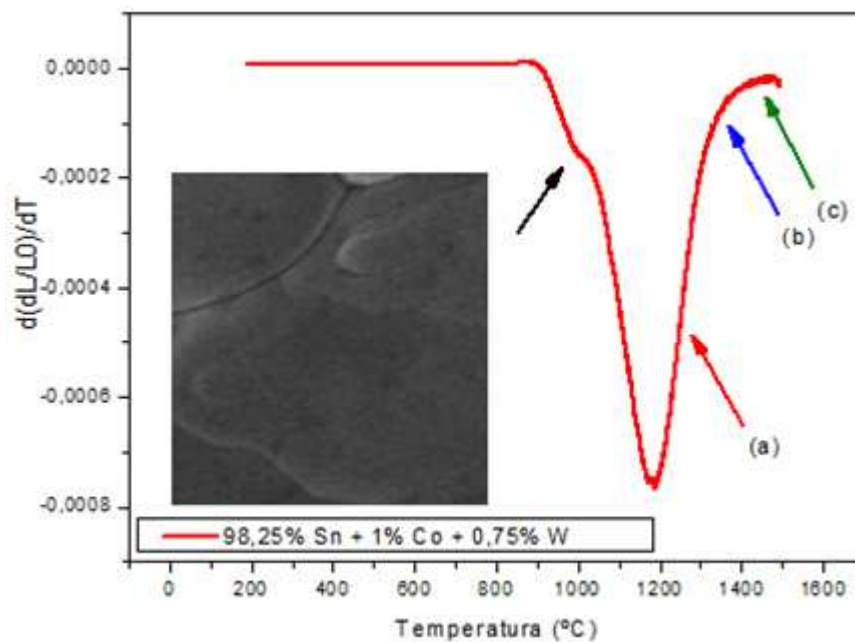


Figura 20 - Retração linear do SnO_{2(s)}, dopado com 1% Co₂O_{3(s)} e 0,75% MoO_{3(s)}. Fonte: Próprio autor.

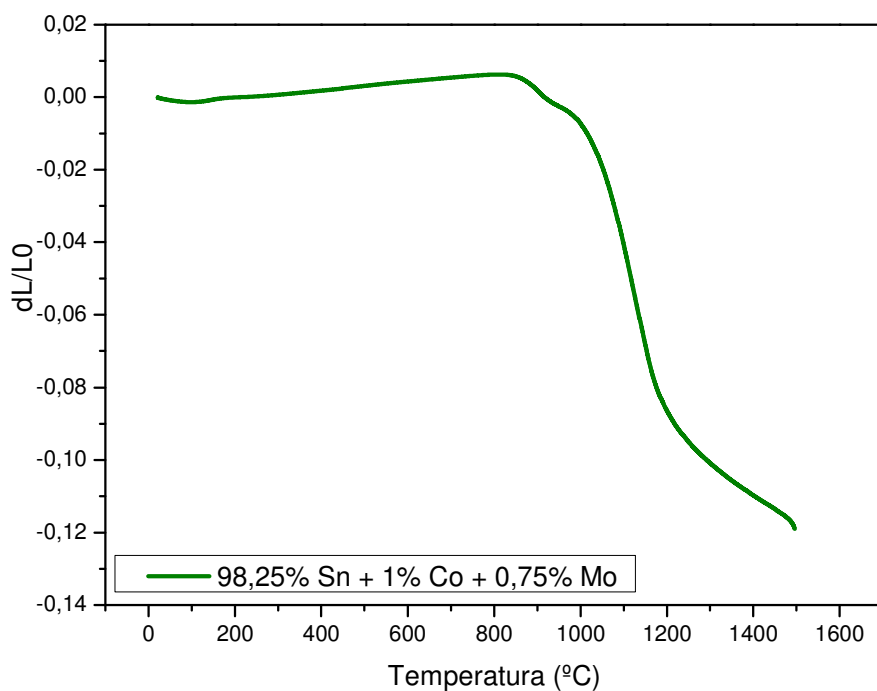
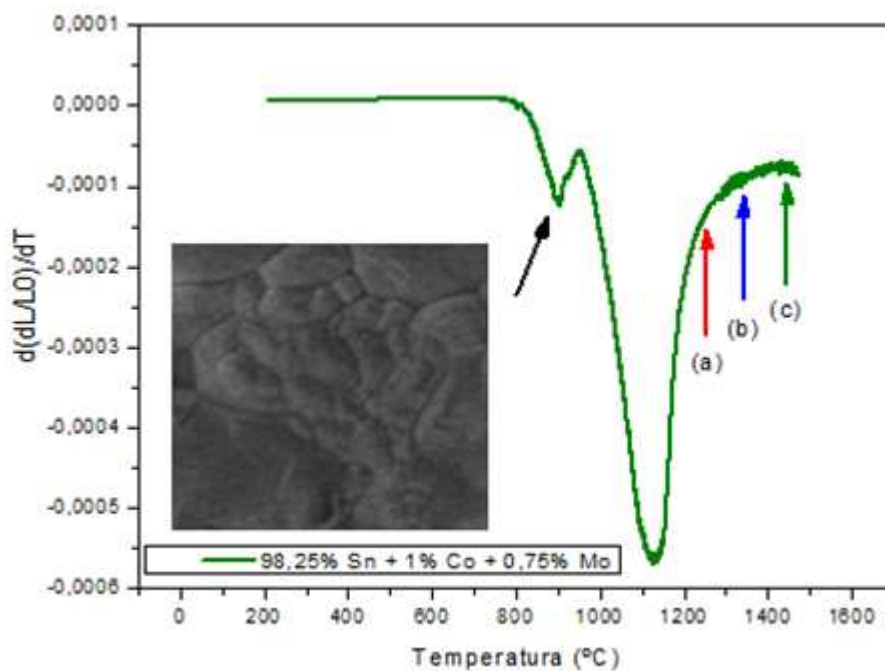


Figura 21 - Taxa de retração linear do SnO_{2(s)}, dopado com 1% Co₂O_{3(s)} e 075% MoO_{3(s)} em (a) Y1.250 $^{\circ}C$, (b) Y1.350 $^{\circ}C$, (c) Y1.450 $^{\circ}C$ e microscopia eletrônica de varredura MEV. Fonte: Próprio autor.



Para amostra dopado com tungstênio, Figura 19, observa-se a presença de um pico próximo à 1.000°C que está pouco evidente, o que indica uma menor presença de intra-aglomerados e inter-aglomerados nos pós de partidas, que provavelmente está associado ao processo de sinterização como observa-se na micrografia de MEV. As curvas de dilatométrica da Figura 21, ilustra o comportamento do molibdênio na estrutura do SnO_{2(s)}, observa-se um pico próximo à 950°C que está associado provavelmente a preparação dos pós que indica a presença de aglomerados que após o processo de sinterização conduziu a formação de intra-aglomerados e inter-aglomerados conforme ilustrado na micrografias de MEV. O aumento da concentração de WO_{3(s)} e MoO_{3(s)}, não observou-se uma evolução considerada no comportamento de retração do material para amostra de SnO_{2(s)} e 1% em mol de Co₂O_{3(s)} dopada com 0,75% em mol de WO_{3(s)} e amostra contendo SnO_{2(s)} e 1% em mol de Co₂O_{3(s)} dopada com 0,75% em mol de MoO_{3(s)}.

Tabela 6 - Resultados obtidos por ensaios dilatométricos, temperaturas de início de sinterização (T_{is}), temperaturas de máxima taxa de retração linear (T_{max}) e retração do material (Y_{1.250°C}, Y_{1.350°C} e Y_{1.450°C}) para amostras de SnO_{2(s)} com 1% Co₂O_{3(s)}, dopadas com 0,75% WO_{3(s)} e 0,75% MoO_{3(s)}. Fonte: Próprio autor.

Amostras	T _{is} (°C)	T _{max} (°C)	Y _{1.250°C}	Y _{1.350°C}	Y _{1.450°C}
98,25%Sn _(s) + 1%Co _(s) + 0,75%W _(s)	880,51	1.185,28	-4,70E-4	-7,86E-5	-1,96E-5
98,25%Sn _(s) + 1%Co _(s) + 0,75%Mo _(s)	801,50	1.132,60	-1,36E-4	-8,67E-5	-7,65E-5

Após as análises dilatométricas, os pós foram sinterizados em forno convencional em atmosfera ambiente, observou-se que o aumento da concentração de molibdênio decresceu os valores de densidade relativa. O aumento da densidade não é linear, o que impede afirmar que o aumento da temperatura de sinterização, elevou a densificação, conforme Tabela 7. Observamos que 1% Co₂O_{3(s)} gerou eficiência na densificação das amostras, obtendo melhor resultado quando dopado com molibdênio para dopagem de 0,25% Mo_(s), ocorrendo 98,32% ± 1,66% de densidade relativa.

Tabela 7 - Densidade relativa para dopagens utilizando $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s})$ e $\text{MoO}_3(\text{s})$ na matriz do $\text{SnO}_2(\text{s})$.

Fonte: Próprio autor.

Amostra	Temperatura Sinterização (°C)	ρ_{verde} (%)	ρ_{relativa} (%)
0,25% $\text{Mo}(\text{s})$	1.250	56,12 ± 1,04	92,29 ± 1,42
	1.350		98,32 ± 1,66
	1.450		95,67 ± 0,13
0,50% $\text{Mo}(\text{s})$	1.250	58,57 ± 1,67	90,38 ± 1,70
	1.350		89,53 ± 0,30
	1.450		91,45 ± 0,57
0,75% $\text{Mo}(\text{s})$	1.250	58,28 ± 1,55	90,70 ± 0,58
	1.350		92,37 ± 1,24
	1.450		91,57 ± 0,81

A dopagem de 1% $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s})$, proporcionou resultado satisfatório na densificação das amostras contendo tungstênio. Observamos melhor resultado para dopagem de 0,50% $\text{W}(\text{s})$ com 96,60% ± 0,09% de densidade relativa, descrito na Tabela 8. O aumento e diminuição da dopagem de tungstênio demonstrou um aumento e diminuição não linear da densificação, o que impede afirmar que o aumento da temperatura de sinterização, elevou a densificação das amostras.

Tabela 8 - Densidade relativa para dopagens utilizando $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s})$ e $\text{WO}_3(\text{s})$ na matriz do $\text{SnO}_2(\text{s})$.

Fonte: Próprio autor.

Amostra	Temperatura Sinterização (°C)	ρ_{verde} (%)	ρ_{relativa} (%)
0,25% $\text{W}(\text{s})$	1.250	56,45 ± 0,75	93,09 ± 0,54
	1.350		94,08 ± 0,83
	1.450		94,02 ± 0,36
0,50% $\text{W}(\text{s})$	1.250	56,19 ± 1,07	92,19 ± 1,10
	1.350		96,60 ± 0,09
	1.450		96,33 ± 0,75
0,75% $\text{W}(\text{s})$	1.250	56,36 ± 2,62	91,15 ± 1,12
	1.350		93,41 ± 0,17
	1.450		94,90 ± 0,57

As análises de difração de raios X foram realizadas para as amostras sinterizadas à temperaturas de 1.250°C, 1.350°C, 1.400°C e 1.450°C isoterma por 2 horas, comprovam a existência da fase cristalina rutilo do $\text{SnO}_2(\text{s})$ ilustradas nas Figuras 22, 23, 24, 25, 26 e 27

verificou-se também a inexistência de outros picos de formações de fases secundárias cristalinas, referente aos dopantes $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{MoO}_3(\text{s})$ e $\text{WO}_3(\text{s})$. Os experimentos comprovam a formação de uma solução sólida homogênea ilustradas na Figura 13. Os difratogramas obtidos, foram analisados através dos padrões reportados nas fichas cristalográficas do banco de dados da MATCH! (Phase Identification from Powder Diffraction).

Figura 22 – Difração de raios X para $\text{SnO}_2(\text{s})$ dopado com 1% $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s})$ à 1.400°C (a) e 0,25% $\text{MoO}_3(\text{s})$ à 1.250°C (b), 1.350°C (c) e 1.450°C (d). Fonte: Próprio autor.

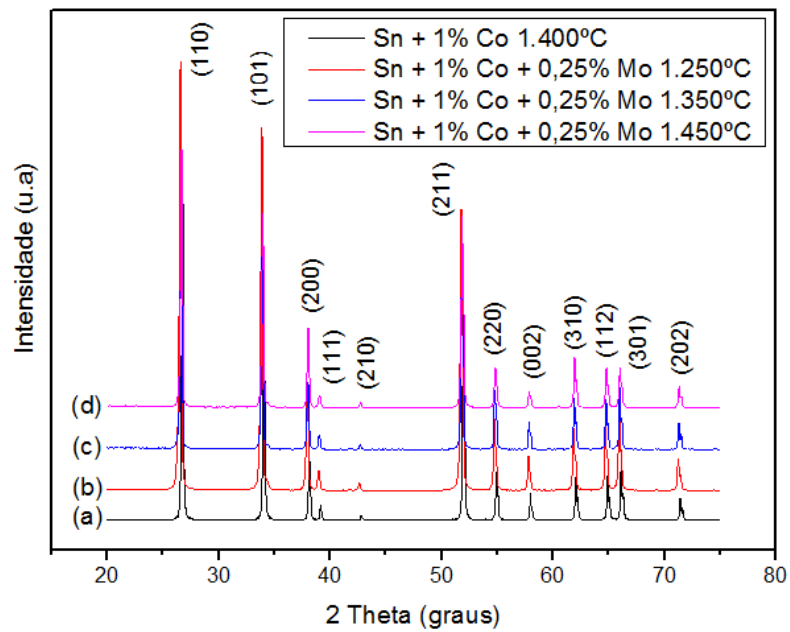


Figura 23 - Difração de raios X para SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} à 1.400°C (a) e 0,25% WO_{3(s)} à 1.250°C (b), 1.350°C (c) e 1.450°C (d). Fonte: Próprio autor.

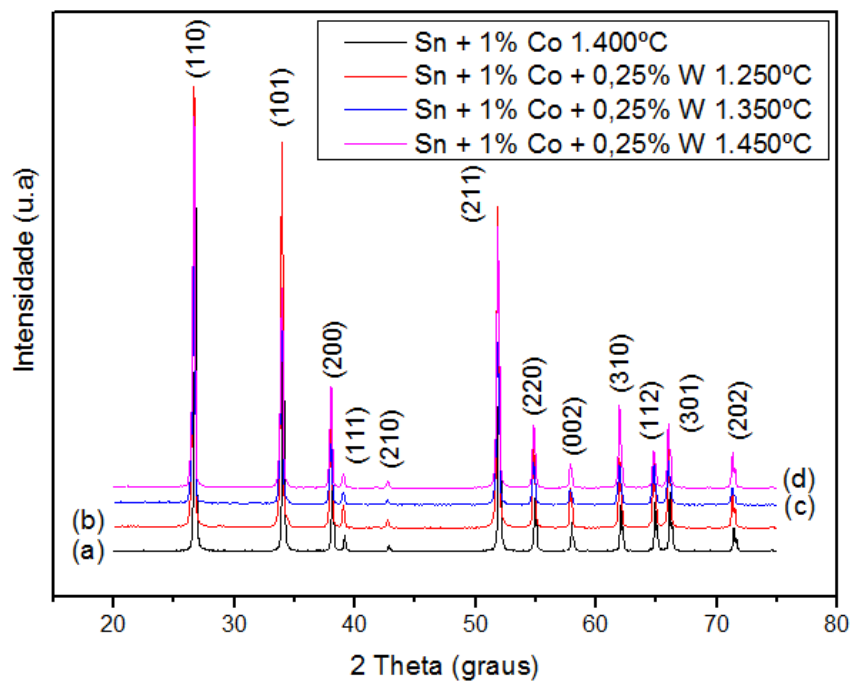


Figura 24 - Difração de raios X para SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} à 1.400°C (d) e 0,50% MoO_{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.

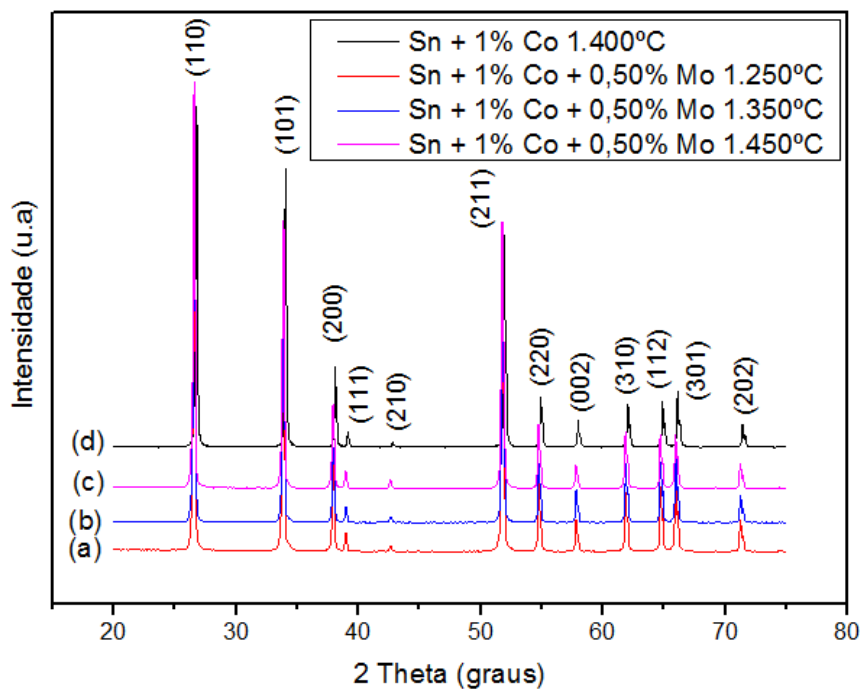


Figura 25 - Difração de raios X para SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} à 1.400°C (d) e 0,50% WO_{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.

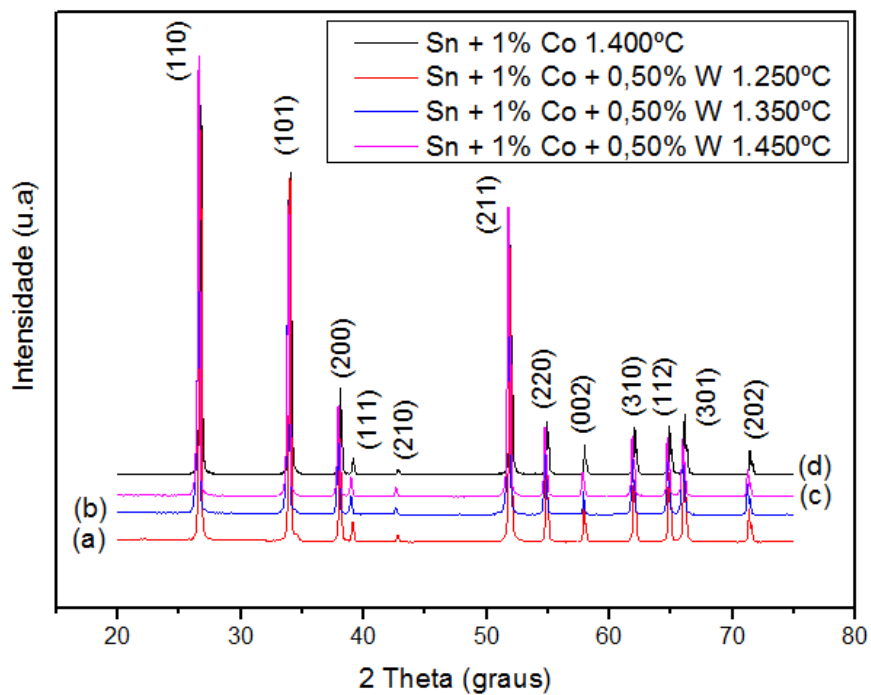


Figura 26 - Difração de raios X para SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} 1.400°C (d) e 0,75% MoO_{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.

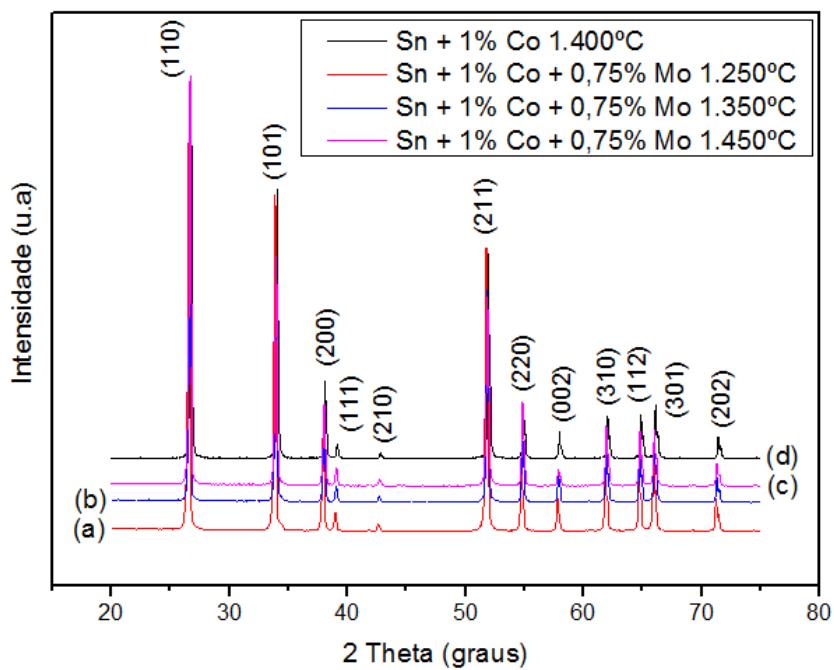
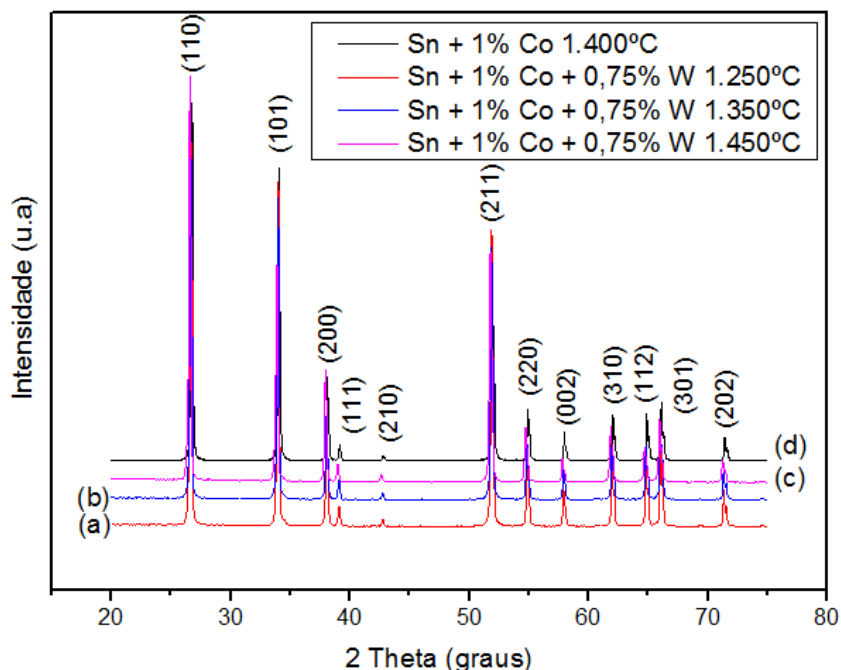


Figura 27 - Difração de raios X para SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} 1.400°C (d) e 0,75% WO_{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.



As análises de espectroscopia de Infravermelho e espectroscopia Raman, foram utilizadas para evidenciar os modos normais de vibração característico do SnO_{2(s)}, Srinivas e Venugopal (2009), Sun e Zhang (2004) e Zhou e Yin (2006) afirmaram que para o grupo espacial P4₂/mm com modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin correspondente a ligação Sn – O – Sn são dadas pela equação 27, descrita por Rousseau, Bauman e Porto (1981).

$$\Gamma = \Gamma_1^+(A_{1g}) + \Gamma_2^+(A_{2g}) + \Gamma_3^+(B_{1g}) + \Gamma_4^+(B_{2g}) + \Gamma_5^-(E_g) + 2\Gamma_1^-(A_{2u}) + 2\Gamma_4^-(B_{1u}) + 3\Gamma_5^+(E_u) \text{ (Equação 27)}$$

Sendo os modos vibracionais ativos em Raman B_{1g}, E_g, A_{1g} e B_{2g} e os modos vibracionais A_{2u}, E_u e B_{1u} ativos para Infravermelho.

Existem dois modos inativos, B_{1u} para análises de Infravermelho e B_{1g} para análises de Raman que podem estar associados quando à redução da dimensão do material, ocasionado pela densificação, conforme Sun e Zhang (2004) e Zhou e Yin (2006).

As amostras foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de Infravermelho visando identificar na amostra a presença do SnO_{2(s)} e dos dopantes Co₂O_{3(s)}, MoO_{3(s)} e WO_{3(s)}, constituídos em sua matriz. As amostras foram tratadas termicamente à 1.450°C. Observa-se nas Figuras 28 e 29 a presença do SnO_{2(s)} através da determinação de posições e intensidades

de todas as absorções ou picos na região do infravermelho. Dois picos de absorção foram observados para $\text{SnO}_{2(s)}$, as das bandas de absorção foram exibidas na região do número de ondas mais baixo nas posições 520 cm^{-1} que refere-se aos modos de vibração na simetria (E_u) que são detectados e associados a modos infravermelho ativos TO (transversais óticos) e 637 cm^{-1} que refere-se aos modos de vibração na simetria (A_{2u}) detectados e associados a modos infravermelho ativos LO (longitudinais óticos), estes modos vibracionais são característicos de estiramento assimétricos Sn – O – Sn. As bandas intensas em torno de 983 cm^{-1} diz respeito à vibrações da ligação Sn – O e ao estiramento assimétrico Sn – O – Sn para as bandas de intensidade em torno de 520 cm^{-1} e 637 cm^{-1} de acordo com Silverstein, Bassler e Morrill (1991) e Nakamoto (1986). O aparecimento de bandas de absorção em todas as amostras nas posições 1600 cm^{-1} a 3840 cm^{-1} atribui-se aos modos vibracionais de ligações O – H, caracterizado pela vibração da água adsorvida no material. A banda de absorção em torno de 2360 cm^{-1} , refere-se a adsorção e interação de $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ atmosférico. As análises foram comparadas com os resultados do autor Zhu Jun e Chen (2002).

Figura 28 – Espectroscopia de infravermelho para $\text{SnO}_{2(s)}$ dopado com 1% $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ e 0,25% $\text{MoO}_3(s)$ à 1.450°C .

Fonte: Próprio autor.

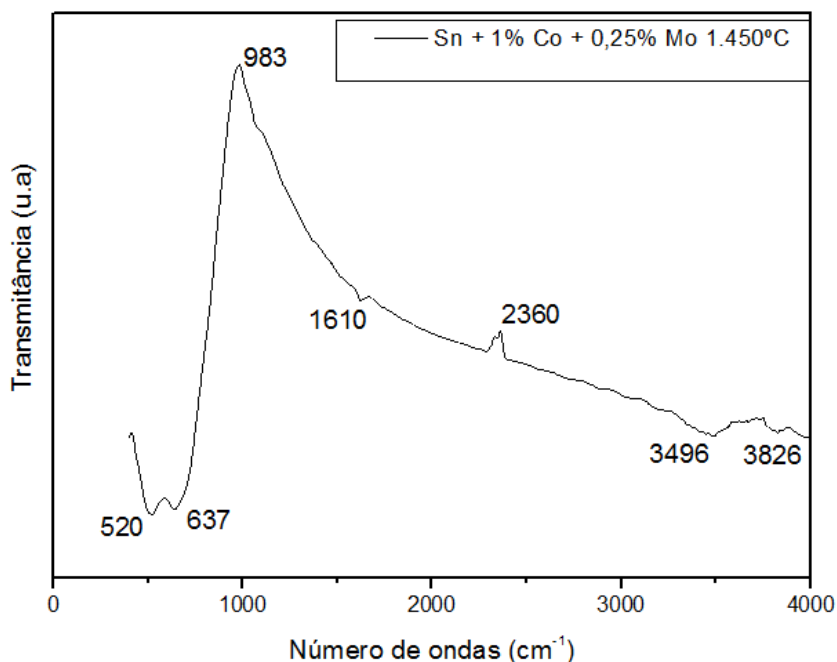
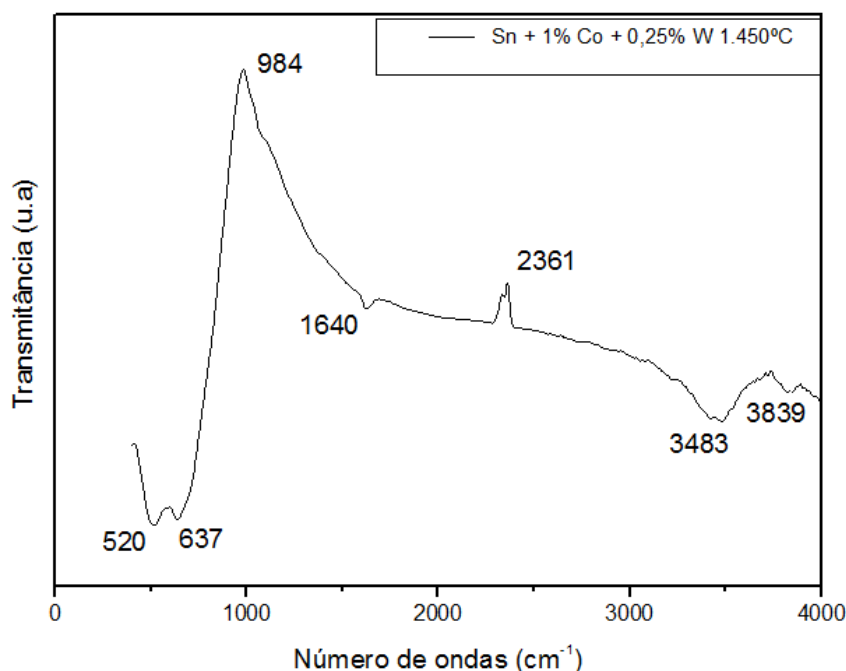


Figura 29 - Espectroscopia de infravermelho para SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} e 0,25% WO_{3(s)} à 1.450°C.

Fonte: Próprio autor.



Os valores do número de onda e modos vibracionais apresentados pelas ligações químicas do material estão contidos na Tabela 9, e comparadas com o modo teórico apresentado por Zhu Jun e Chen (2002).

Tabela 9 – Infravermelho para modos vibracionais dos padrões de SnO_{2(s)} representadas pelo (ν_{as}) estiramento assimétrico. Fonte: Próprio autor.

Amostra	Comprimento de onda	Comprimento de onda	Modos Vibracionais
	(cm ⁻¹) Modo Teórico	(cm ⁻¹) Modo Experimental	
0,25% Mo _(s) 1.450°C	560 ; 670	520 ; 637	ν_{as} (O – Sn – O)
0,25% W _(s) 1.450°C	560 ; 670	520 ; 637	ν_{as} (O – Sn – O)

Nos sólidos, há possibilidade de identificar um número expressivo de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de acordo com Sala (2008). Em todos os casos, quando comparamos amostras dopadas com molibdênio e tungstênio observamos que não há nenhuma mudança de intensidades ou número de ondas dos modos vibracionais relacionados ao estiramento assimétricos Sn – O – Sn. Foi observado nas amostras uma pequena

redução na intensidade relativa das bandas relacionadas às vibrações da ligação Sn – O, ainda há uma variação de intensidade dos modos vibracionais de ligações O – H, caracterizado pela vibração da água adsorvida no material. Por último, observa-se uma pequena redução de intensidade, referente a adsorção e interação de O = C = O atmosférico. As intensidades ou número de ondas das bandas de adsorção estão diretamente relacionadas com a energia de ligação da rede cristalina. Podemos verificar que análises de infravermelho não identificaram os modos ativos vibracionais dos dopantes inseridos nas amostras, por serem utilizados em pequenas quantidades. Pode-se observar que as intensidades do comprimento de onda experimental foi modificado pela inclusão dos dopantes na matriz do óxido de estanho.

Aplicou-se a espectroscopia Raman como técnica de curto alcance para detectar as propriedades constituintes das amostras. Buscou-se identificar a cristalinidade, composição química e supostos efeitos de desordens causados por dopagens. Utilizou-se a técnica de modos vibracionais para a identificação dos picos de vibrações das ligações Sn – O, característico do SnO_{2(s)}. Os picos foram identificados e referenciados por Abello e Roumyantseva (1998), Mendes e Longo (2012) e Katiyar e Wilkinson (1971). Eles afirmaram que picos ou bandas com intensidade entre 600 cm⁻¹ a 618 cm⁻¹ refere-se aos modos de vibração na simetria (E_u), picos com intensidade em torno de 476 cm⁻¹ refere-se aos modos de vibração na simetria (E_g), picos com intensidade em torno de 782 cm⁻¹ refere-se aos modos de vibração na simetria (B_{2g}), picos com intensidade entre 631 cm⁻¹ a 638 cm⁻¹ são característicos das ligações vibracionais Sn – O, modo estiramento, refere-se aos modos de vibração na simetria (A_{1g}), picos com intensidade entre 678 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹ refere-se aos modos de vibração na simetria (A_{2u}) sendo mais ativo na espectroscopia de infravermelho. Picos ou bandas com intensidade em torno de 600 cm⁻¹ refere-se aos modos inativos (B_{1u}) não detectados na espectroscopia Raman. Os modos vibracionais (E_g) são caracterizados pelas contrações e expansões da ligação Sn - O quanto tanto os modos vibracionais (A_{1g}).

As Figuras à seguir, ilustram resultados das amostras de SnO_{2(s)} dopadas com Co₂O_{3(s)}, MoO_{3(s)} e WO_{3(s)}, apresentam picos de intensidade próximos aos mencionados na literatura de acordo com Katiyar e Wilkinson (1971), espera-se três modos vibracionais ativos para o SnO_{2(s)}. Observa-se nas Figuras 30, 31 e 32 amostras de SnO_{2(s)} dopadas com 1% em mol de Co₂O_{3(s)} variando a concentração de 0,25%, 0,50% e 0,75% em mol de MoO_{3(s)}, tratadas termicamente à 1.250°C, 1.350°C e 1.450°C, ilustram picos característicos com intensidade em 473 cm⁻¹ atribuído ao modo vibracional de simetria (E_g), para intensidade dos picos ou bandas em 632 cm⁻¹, está relacionada ao modo vibracional de simetria (A_{1g}) e intensidade em 774 cm⁻¹

¹ refere-se ao modo vibracional de simetria (B_{2g}). Observa-se que à temperatura de sinterização de 1.350°C promove maior intensidade dos picos ou bandas para amostras dopadas com concentrações de 0,25%, 0,50% e 0,75% em mol de $MoO_3(s)$.

Figura 30 - Espectroscopia Raman para $SnO_2(s)$ dopado com 1% $Co_2O_3(s)$ e 0,25% $MoO_3(s)$ à 1.250°C (a), 1.350°C (c) e 1.450°C (b). Fonte: Próprio autor.

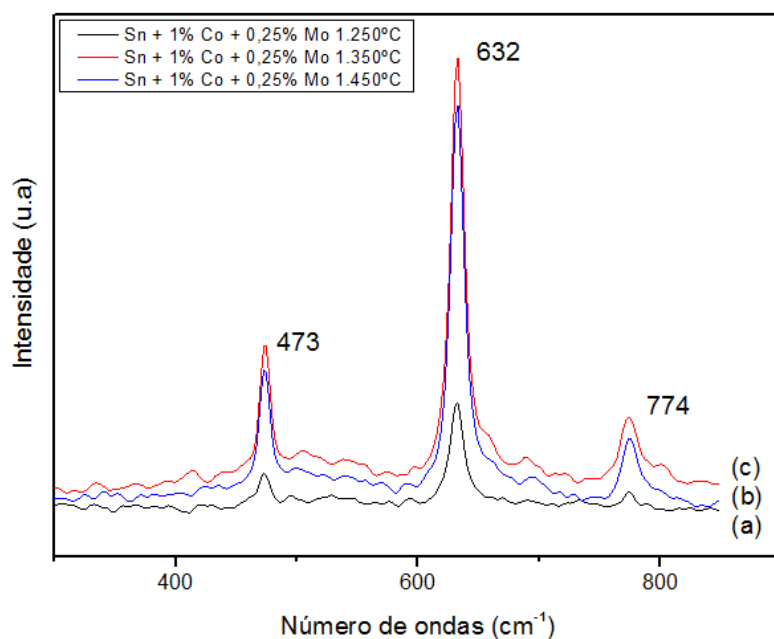


Figura 31 - Espectroscopia Raman para $SnO_2(s)$ dopado com 1% $Co_2O_3(s)$ e 0,50% $MoO_3(s)$ à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.

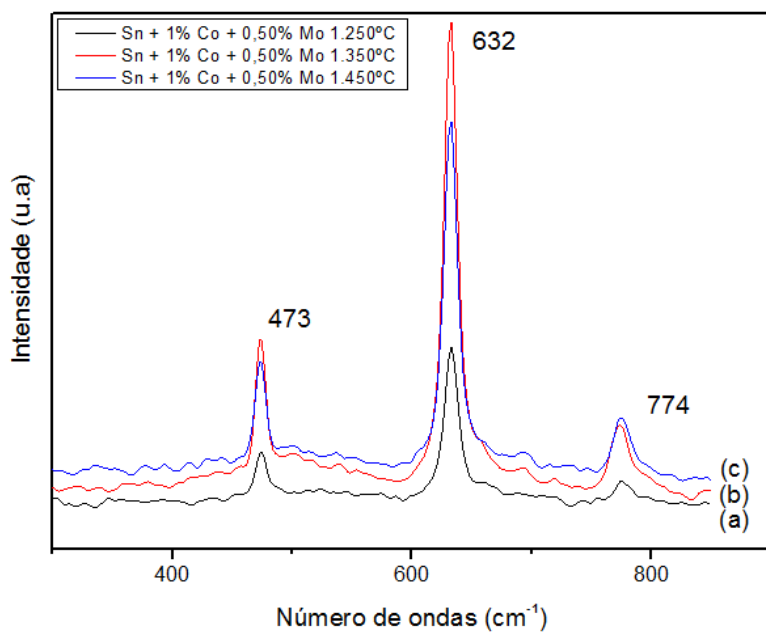
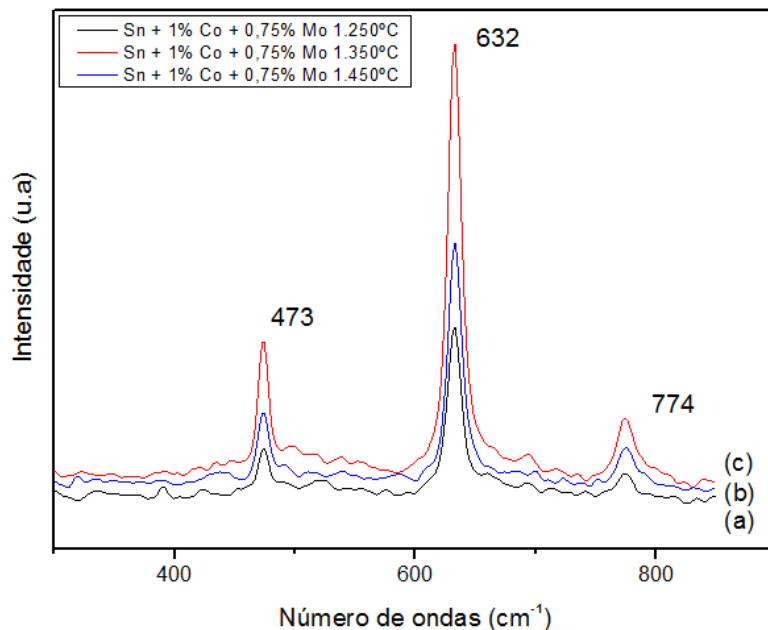


Figura 32 - Espectroscopia Raman para SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} e 0,75% MoO_{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (c) e 1.450°C (b). Fonte: Próprio autor.



Figuras 33, 34 e 35 ilustram amostras de SnO_{2(s)} dopadas com 1% em mol de Co₂O_{3(s)} com concentrações variando em 0,25%, 050% e 0,75% em mol de WO_{3(s)}, termicamente tratadas à 1.250°C, 1.350°C e 1.450°C, nota-se que a intensidade dos picos estão bem definidas, tem baixa intensidade quando sinterizadas à 1.250°C. Os resultados, demonstraram picos característicos em 473 cm⁻¹ referente ao modo vibracional de simetria (E_g), 632 cm⁻¹ referente ao modo vibracional de simetria (A_{1g}) e em 774 cm⁻¹ referente ao modo vibracional de simetria (B_{2g}).

Figura 33 - Espectroscopia Raman para SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} e 0,25% WO_{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (c) e 1.450°C (b). Fonte: Próprio autor.

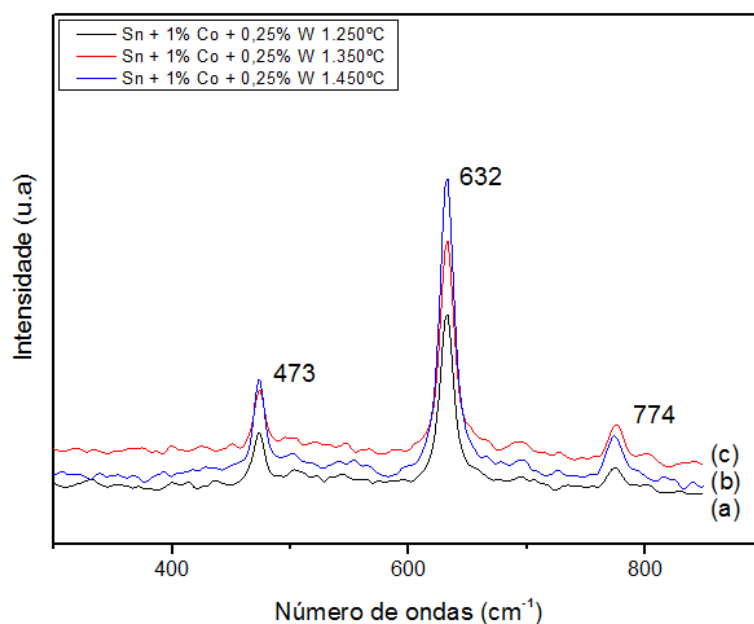


Figura 34 - Espectroscopia Raman para SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} e 0,50% WO_{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (c) e 1.450°C (b). Fonte: Próprio autor.

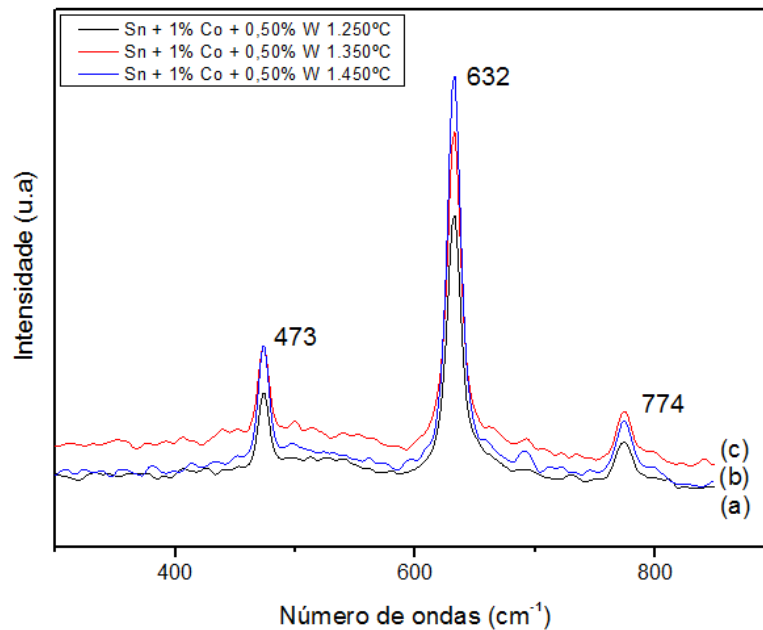
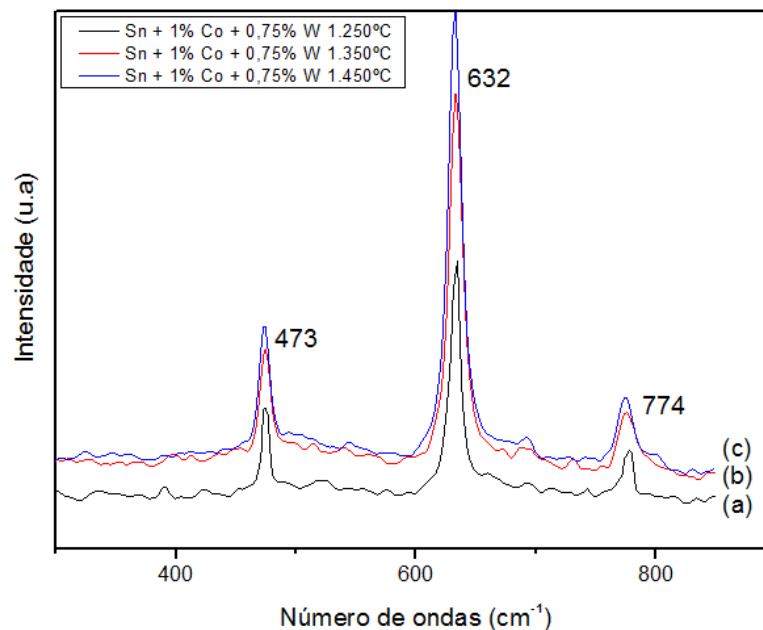


Figura 35 - Espectroscopia Raman para SnO_{2(s)} dopado com 1% Co₂O_{3(s)} e 0,75% WO_{3(s)} à 1.250°C (a), 1.350°C (b) e 1.450°C (c). Fonte: Próprio autor.



Ainda Zhou e Yin (2006), afirmaram que amostras contendo SnO_{2(s)} possuem picos de baixa intensidade, em torno de 691cm⁻¹, 514cm⁻¹ e 358cm⁻¹.

As Tabelas 10 e 11 apresentam modos vibracionais obtidos experimentalmente em comparação com o modelo teórico apresentado por Abello e Roumyantseva (1998), Mendes e Longo (2012) e Katiyar e Wilkinson (1971), observa-se um pequeno deslocamento dos picos

referentes aos modos vibracionais que pode ter sido ocasionado pelos dopantes utilizados e pela densificação do material. Análises realizadas pela Espectroscopia Raman comprovaram a existência de uma solução cristalina monofásica, já evidenciada nas análises realizadas em DRX, pela formação de seus picos e vibrações.

Tabela 10 – Raman para modos vibracionais de simetria, contendo molibdênio. Fonte: Próprio autor. Fonte: Próprio autor.

Modo Vibracional Simetria	Teórico (cm ⁻¹)	Experimental (cm ⁻¹)		
		0,25% Mo _(s)	0,50% Mo _(s)	0,75% Mo _(s)
E _g	476	473	473	473
A _{1g}	631 a 638	632	632	632
B _{2g}	782	774	774	774

Tabela 11 – Raman para modos vibracionais de simetria, contendo tungstênio. Fonte: Próprio autor. Fonte: Próprio autor.

Modo Vibracional Simetria	Teórico (cm ⁻¹)	Experimental (cm ⁻¹)		
		0,25% W _(s)	0,50% W _(s)	0,75% W _(s)
E _g	476	473	473	473
A _{1g}	631 a 638	632	632	632
B _{2g}	782	774	774	774

A espectroscopia de refletância difusa UV – Vis, permite mensurar as principais alterações e valores de banda de energia proibida (*band gap*), são relacionadas com a diminuição ou aumento de defeitos estruturais causados pelos dopantes, aumentando ou diminuindo o nível de energia. Os valores de energia do *band gap* para as amostras estudadas variaram de 3,03eV a 3,57eV, esses valores foram comparados ao reportado pelos autores Jarzebski e Marton (1976) e Munnix e Schmeits (1983), afirmando que o SnO_{2(s)} possui energia em torno de 3,54eV. As Figuras 36 a 53 ilustram os valores de *band gap* encontrados para amostras de SnO_{2(s)} dopadas com 1% em mol de Co₂O_{3(s)} com concentrações variando em 0,25%, 050% e 0,75% em mol de MoO_{3(s)} e WO_{3(s)}, termicamente tratadas à 1.250°C, 1.350°C e 1.450°C, os valores obtidos foram calculados pelo método proposto por Kubelka e Franz Munk (1931) que consiste na transformação das medidas de refletância difusa para mensurar os valores de E_{gap}, utilizando a equação 28 para qualquer comprimento de onda.

$$F(R_{\infty}) = (1-R_{\infty})^2 k / 2R_{\infty} s \quad (\text{Equação 28})$$

Sendo $F(R_{\infty})$ a função ou refletância absoluta da amostra e R_{∞} é a refletância quando a amostra é infinitamente espessa. O coeficiente de absorção é representado por k e o coeficiente de espalhamento é representado por s . Em uma estrutura cristalina ordenada os valores da energia de *band gap* e o coeficiente de absorção de óxidos semicondutores podem ser calculados pela equação 22 proposto por Wood e Tauc (1972) e utilizando a função de Kubelka e Franz Munk (1931) expressa na equação 28 e com os termos $k = 2\alpha$ e $s = C_2$ como constante, temos à seguinte equação 29.

$$[F(R_{\infty})hv]^2 = C_2(hv - E_{gap}) \quad (\text{Equação 29})$$

Assim o valor de $F(R_{\infty})$ obtido pela equação 28 é plotando no gráfico de $[F(R_{\infty})hv]^2$ em função de hv , determinando o valor de E_{gap} , quando a reta toca o eixo x por meio da extrapolação do ajuste linear.

A definição do valor de *band gap* está relacionada com a curva de absorção do UV- Vis onde o grau de energia é a existência de um declive exponencial. A característica deste declive reflete diretamente no valor de E_{gap} . Assim, quanto menor for a inclinação da extrapolação linear realizada sobre este declive, maior será o grau de desordem que poderá ocorrer no material e esta desordem provavelmente poderá criar níveis intermediários de energia no material, sendo relacionadas com vacâncias de oxigênio, gerando diferentes níveis energéticos, proporcionando inúmeras transições eletrônicas de acordo com Orhan e Longo (2005). Alterações no valor de *band gap* podem estar relacionadas com a criação ou redução de defeitos estruturais causados por vacâncias de oxigênio que podem diminuir ou aumentar os níveis de energia.

Figura 36 - Espectros de UV-Vis para 0,25% MoO_{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

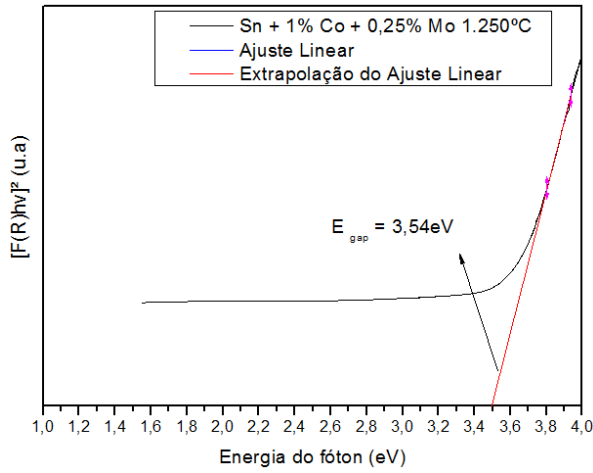


Figura 37 - Espectros de UV-Vis para 0,25% MoO_{3(s)} 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

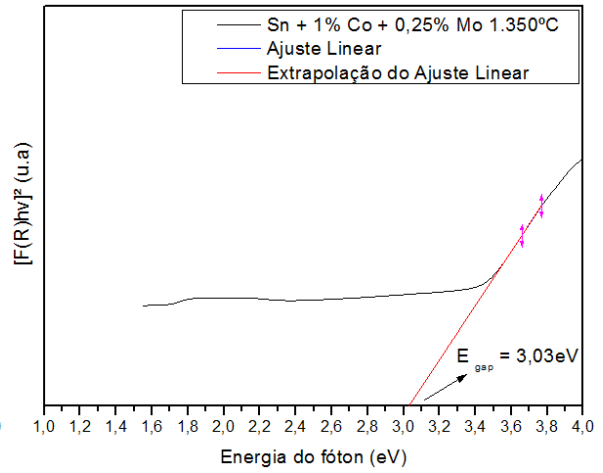


Figura 38 - Espectros de UV-Vis para 0,25% MoO_{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.

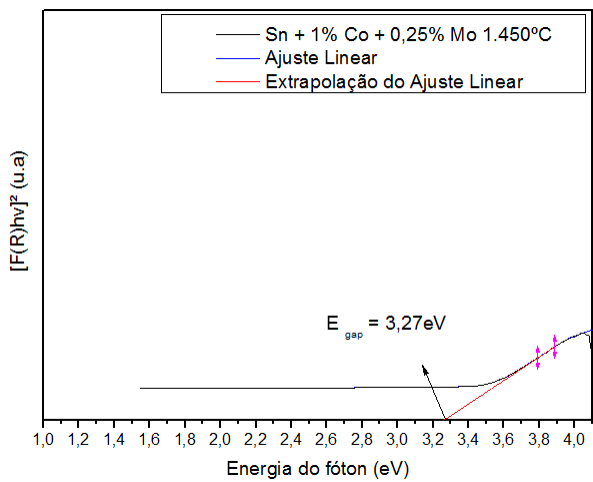


Figura 39 - Espectros de UV-Vis para 0,25% WO_{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

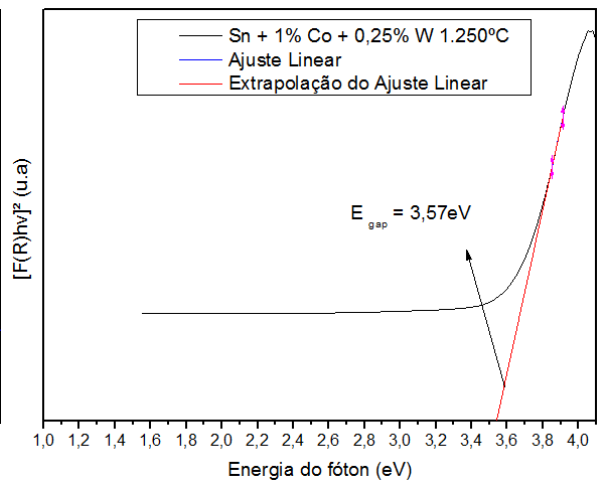


Figura 40 - Espectros de UV-Vis para 0,25% WO_{3(s)} 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

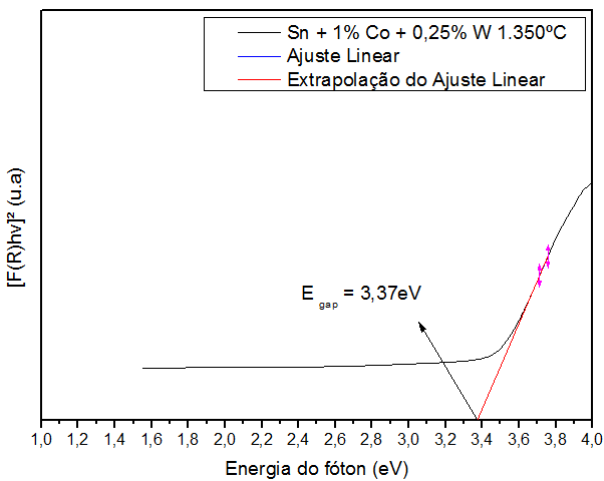


Figura 41 - Espectros de UV-Vis para 0,25% WO_{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.

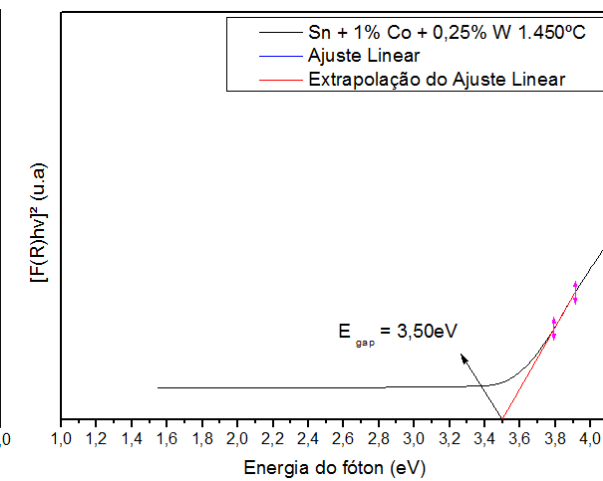


Figura 42 - Espectros de UV-Vis para 0,50% MoO_{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

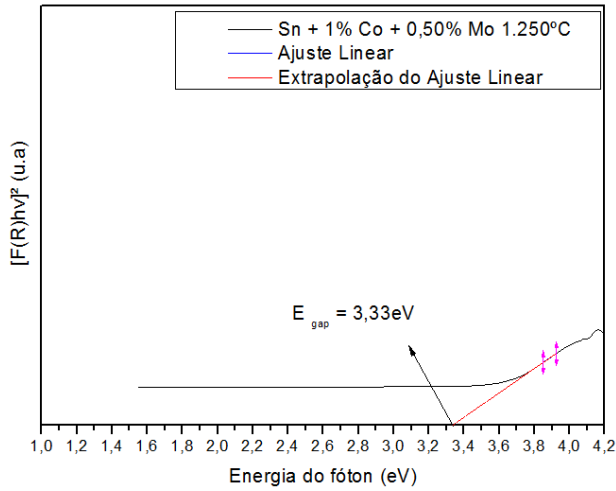


Figura 43 - Espectros de UV-Vis para 0,50% MoO_{3(s)} 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

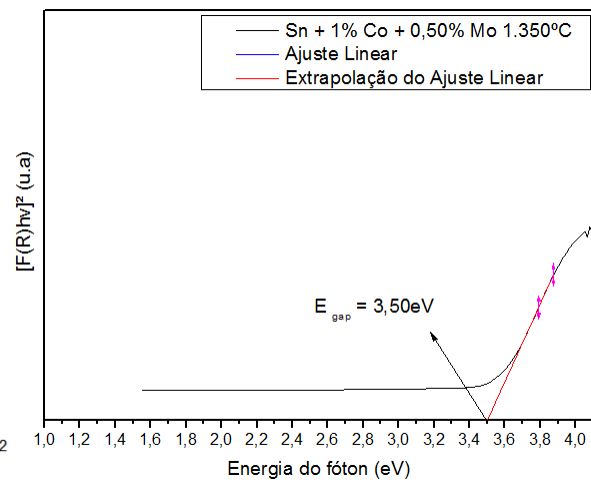


Figura 44 - Espectros de UV-Vis para 0,50% MoO_{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.

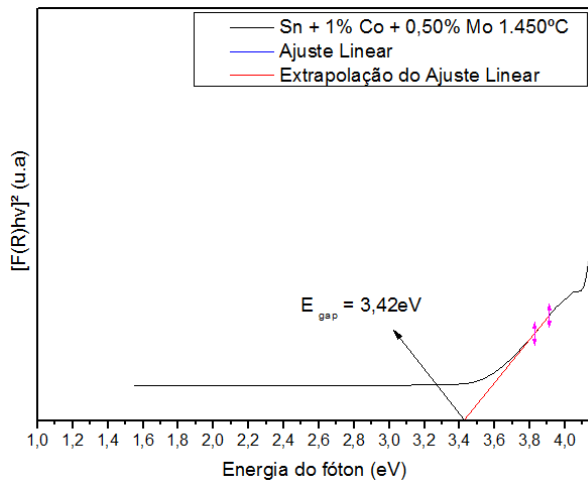


Figura 45 - Espectros de UV-Vis para 0,50% WO_{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

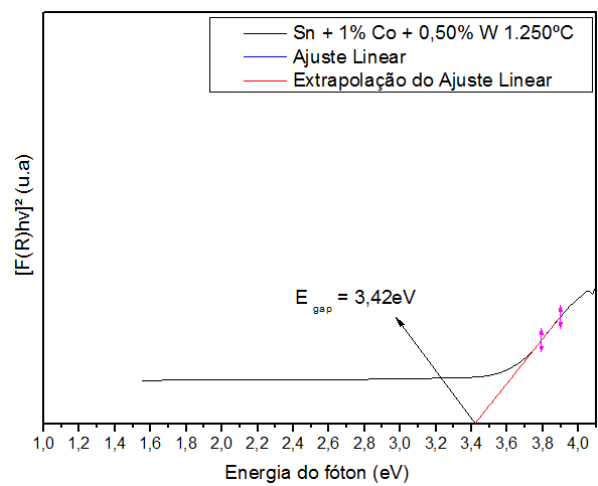


Figura 46 - Espectros de UV-Vis para 0,50% WO_{3(s)} 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

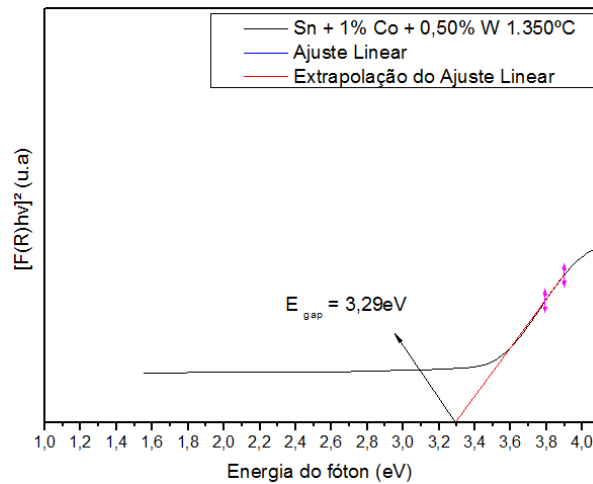


Figura 47 - Espectros de UV-Vis para 0,50% WO_{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.

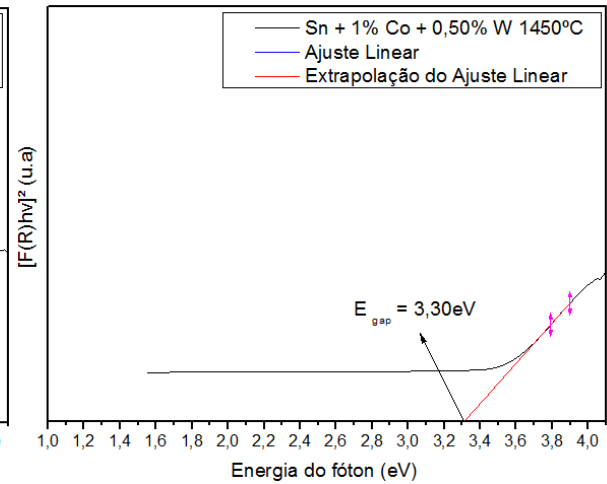


Figura 48 - Espectros de UV-Vis para 0,75% MoO_{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

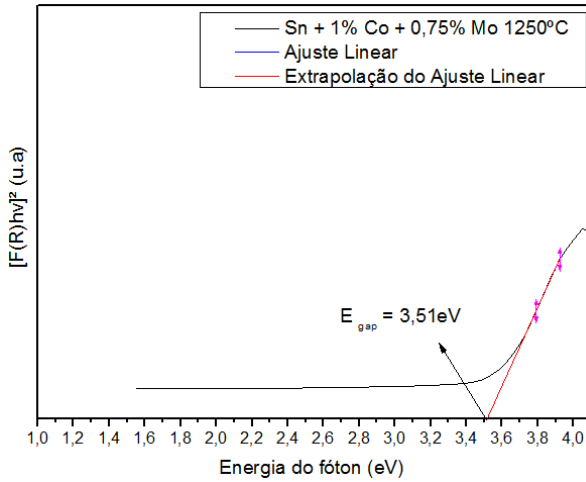


Figura 49 - Espectros de UV-Vis para 0,75% MoO_{3(s)} 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

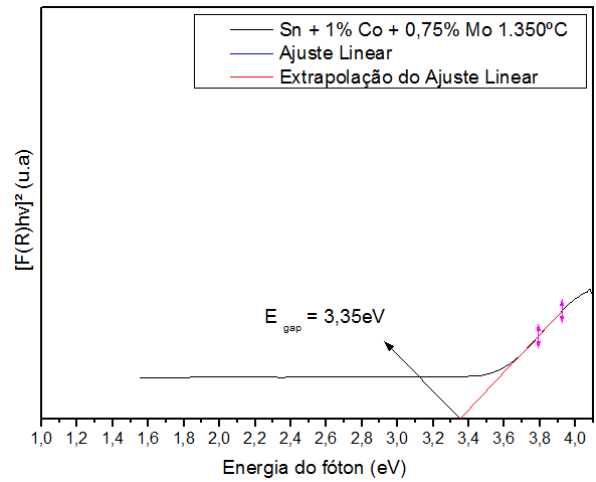


Figura 50 - Espectros de UV-Vis para 0,75% MoO_{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.

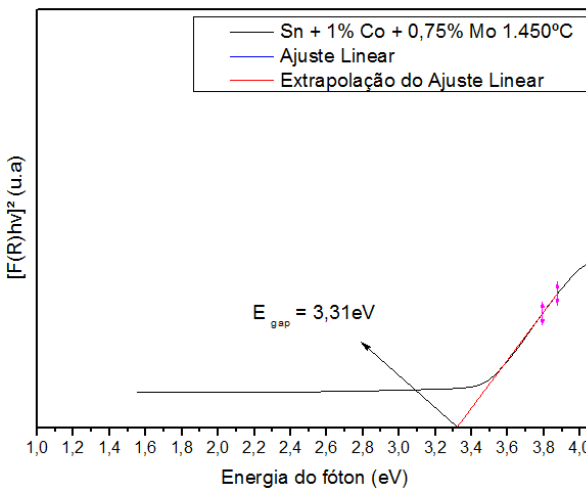


Figura 51 - Espectros de UV-Vis para 0,75% WO_{3(s)} 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

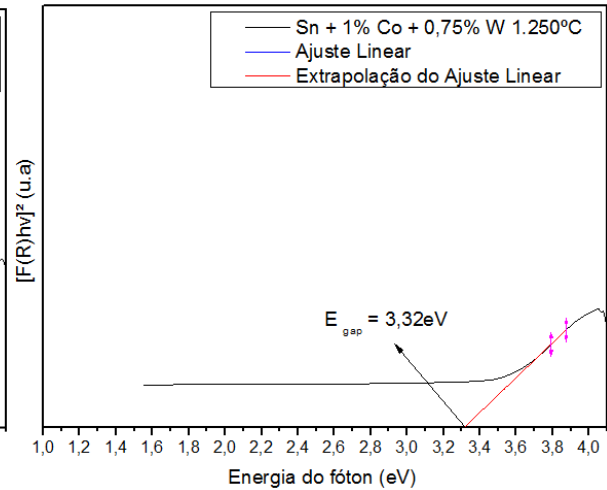


Figura 52 - Espectros de UV-Vis para 0,75% WO_{3(s)} 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

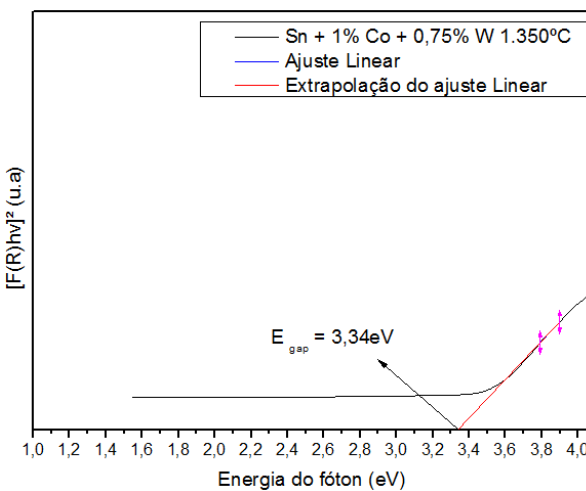
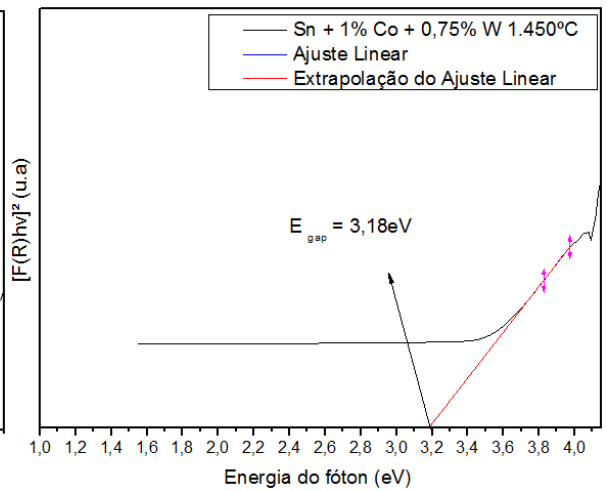


Figura 53 - Espectros de UV-Vis para 0,75% WO_{3(s)} 1.450°C. Fonte: Próprio autor.



Na Tabela 12 e 13, estão contidas os valores da banda de energia proibida (*band gap*) em função da porcentagem em mol, temperatura de sinterização e densidade relativa. Verificou-se que amostras contendo 0,25% em mol do dopante MoO_{3(s)} tratadas termicamente à 1.350°C tiveram melhores resultados de E_{gap} = 3,03eV. Assim, o aumento na concentração de molibdênio, possibilita o aumento do valor de E_{gap}, este fenômeno provavelmente é devido ao desaparecimento de níveis eletrônicos, principalmente através da redução da densidade de defeitos. Para a concentração de 0,75% em mol de WO_{3(s)} tratada termicamente à 1.450°C tiveram melhores resultados de E_{gap} = 3,18eV.

O tratamento térmico em que obteve menor valor de *band gap* foi 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% Mo_(s) 1.350°C para aplicação em eletrodo óxido condutor, quanto menor o *band gap*, mais condutor é o material e isso viabiliza a aplicação, proporcionado pelo material que possui boa densificação. Quando a concentração em mol de tungstênio diminui gera um aumento do valor de E_{gap}, comprovando a redução da densidade de defeitos, proporcionando o desaparecimento de níveis eletrônicos. Os resultados obtidos indicam que as amostras estão estruturalmente ordenadas a longa e curta distância, comprovando os resultados apresentados por DRX e Raman. Provavelmente estas amostras terão melhores resultados de condutividade elétrica.

Tabela 12 – Valores de *band gap* para amostras contendo Mo_(s). Fonte: Próprio autor.

Amostra	Temperatura Sinterização (°C)	E_{gap} (eV)	ρ_{relativa} (%)
0,25% Mo _(s)	1.250	3,54	92,29 ± 1,42
	1.350	3,03	98,32 ± 1,66
	1.450	3,27	95,67 ± 0,13
0,50% Mo _(s)	1.250	3,33	90,38 ± 1,70
	1.350	3,50	89,53 ± 0,30
	1.450	3,42	91,45 ± 0,57
0,75% Mo _(s)	1.250	3,51	90,70 ± 0,58
	1.350	3,35	92,37 ± 1,24
	1.450	3,31	91,57 ± 0,81

Tabela 13 – Valores de *band gap* para amostras contendo $W_{(s)}$. Fonte: Próprio autor.

Amostra	Temperatura Sinterização (°C)	E_{gap} (eV)	$\rho_{relativa}$ (%)
0,25% $W_{(s)}$	1.250	3,57	93,09 ± 0,54
	1.350	3,37	94,08 ± 0,83
	1.450	3,50	94,02 ± 0,36
0,50% $W_{(s)}$	1.250	3,42	92,19 ± 1,10
	1.350	3,29	96,60 ± 0,09
	1.450	3,30	96,33 ± 0,75
0,75% $W_{(s)}$	1.250	3,32	91,15 ± 1,12
	1.350	3,34	93,41 ± 0,17
	1.450	3,18	94,90 ± 0,57

A amostra contendo 98,75% em mol de $SnO_{2(s)}$ dopada com 1% em mol de $Co_2O_{3(s)}$ e 0,25% em mol de $MoO_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.350°C, obteve melhor resultado de densificação com uma média e desvio padrão de 98,32% ± 1,66% para amostras contendo molibdênio.

Foram analisadas por MEV, na micrografia da Figura 54 pode-se observar o tamanho médio dos grãos de 3,02 μ m, apresentados na Tabela 14, calculados pelo método dos interceptos. Figuras 54, 55 e 56 verificamos que há poucos poros localizados nos contornos de grãos, provavelmente ocasionados pelo processamento do material. As micrografias indicam presença de aglomerados que após o processo de sinterização conduziu a formação de intra-aglomerados e inter-aglomerados, como indicado na Figura 54.

Figura 54 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 5 μ m para amostra com 98,75% em mol de $SnO_{(s)}$ dopada com 1% em mol de $Co_2O_{3(s)}$ e 0,25% em mol de $MoO_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.350°C.

Fonte: Próprio autor.

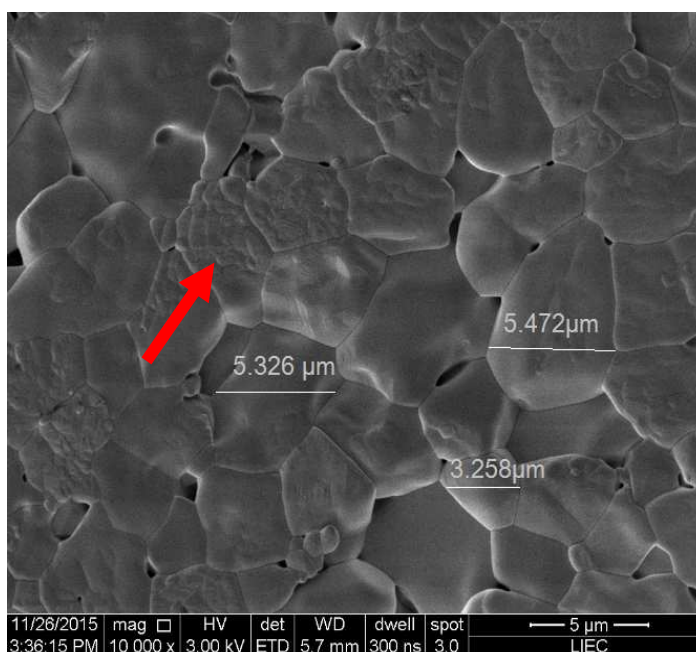


Figura 55 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 20 μm para amostra com 98,75% em mol de $\text{SnO}_{(s)}$ dopada com 1% em mol de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ e 0,25% em mol de $\text{MoO}_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.350°C.

Fonte: Próprio autor.

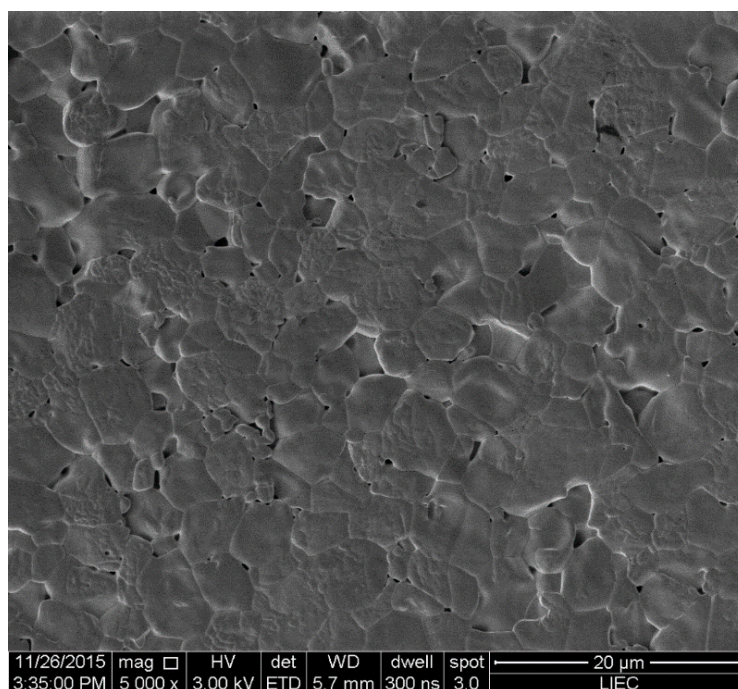
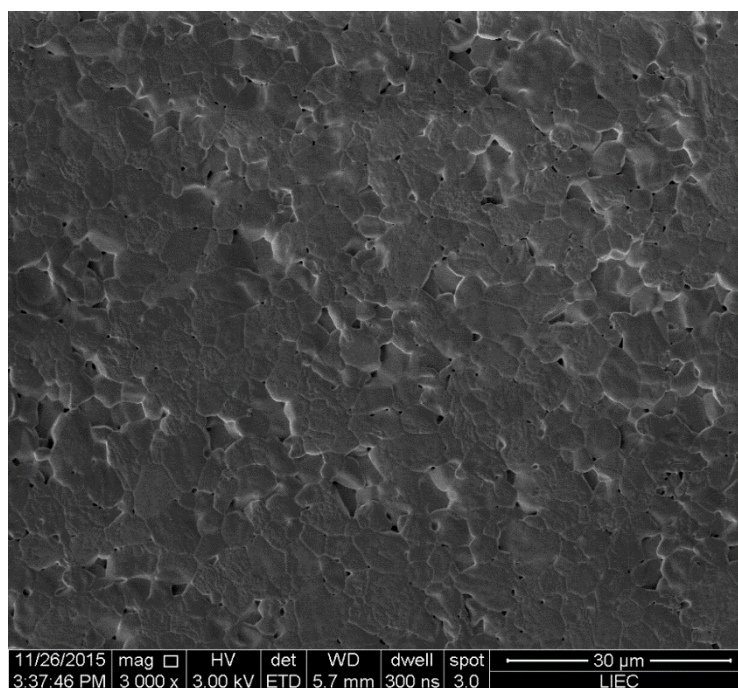


Figura 56 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 30 μm para amostra com 98,75% em mol de $\text{SnO}_{(s)}$ dopada com 1% em mol de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ e 0,25% em mol de $\text{MoO}_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.350°C.

Fonte: Próprio autor.



Amostra com 98,50% em mol de $\text{SnO}_{2(s)}$ dopada com 1% em mol de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ e 0,50% em mol de $\text{WO}_{3(s)}$ sinterizadas à 1.350°C foi selecionada para análise em MEV por apresentar melhor resultado de densificação, obtendo uma média e desvio padrão de $96,60\% \pm 0,09\%$. Na micrografia da Figura 57, observa-se o tamanho médio de grãos de $5,86\mu\text{m}$, ainda nas ilustrações das Figuras 57, 58 e 59 demonstram que há poucos poros localizados nos contornos de grãos, provavelmente ocasionados pelo processamento do material. Menos evidente do que as micrografias contendo molibdênio, as micrografias das Figuras 57, 58 e 59, contendo tungstênio indicam presença de aglomerados que após o processo de sinterização conduziu a formação de intra-aglomerados e inter-aglomerados como indicado na Figura 57.

Figura 57 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à $5\mu\text{m}$ para amostra com 96,60% em mol de $\text{SnO}_{2(s)}$ dopada com 1% em mol de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ e 0,50% em mol de $\text{WO}_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.350°C .

Fonte: Próprio autor.

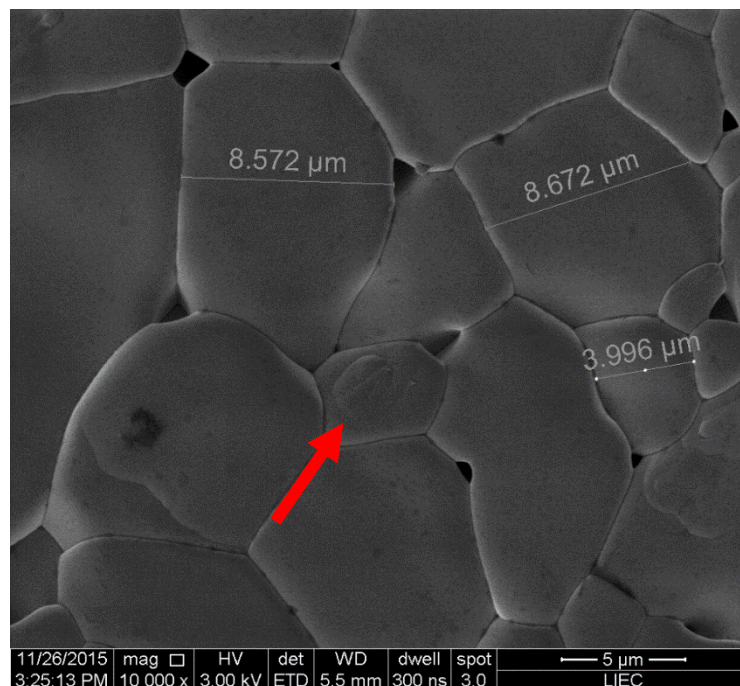


Figura 58 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 20 μm para amostra com 96,60% em mol de $\text{SnO}_{(s)}$ dopada com 1% em mol de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ e 0,50% em mol de $\text{WO}_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.350°C.

Fonte: Próprio autor.

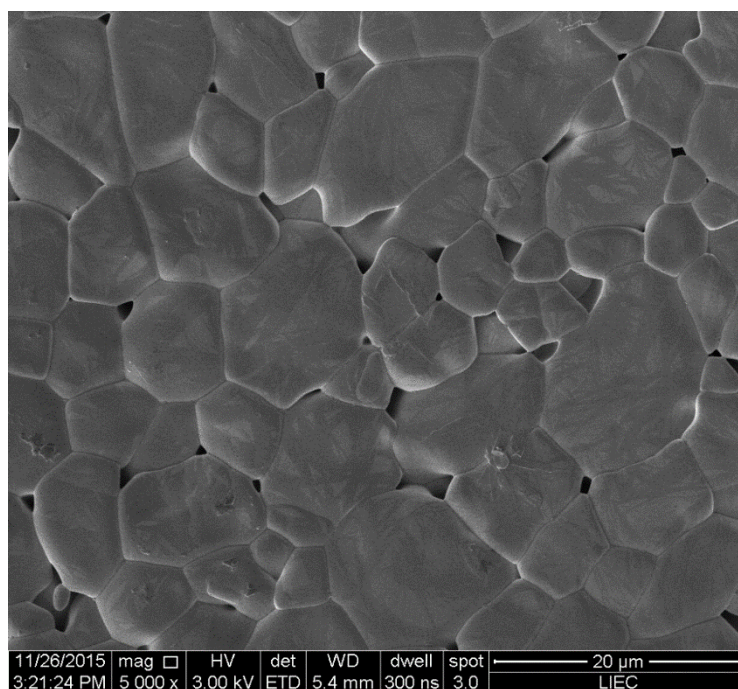
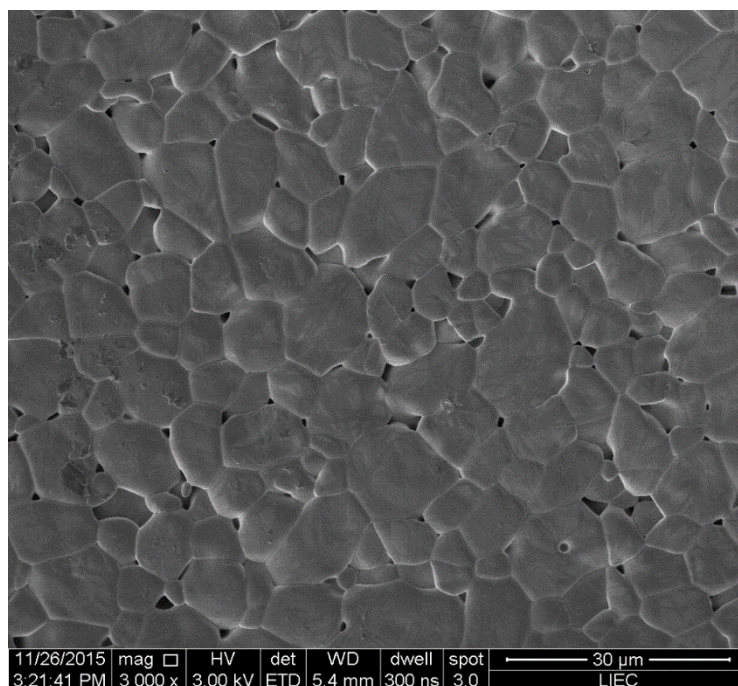


Figura 59 - Microscopia eletrônica de varredura MEV obtido à 30 μm para amostra com 96,60% em mol de $\text{SnO}_{(s)}$ dopada com 1% em mol de $\text{Co}_2\text{O}_{3(s)}$ e 0,50% em mol de $\text{WO}_{3(s)}$ tratada termicamente à 1.350°C.

Fonte: Próprio autor.



Na Tabela 14 é apresentado o tamanho médio de grãos das amostras que obtiveram melhores resultados de densificação, sendo amostra com 98,75% SnO_{2(s)} + 1% Co₂O_{3(s)} + 0,25% MoO_{3(s)} sinterizada à 1.350°C e amostra com 98,50% SnO_{2(s)} + 1% Co₂O_{3(s)} + 0,50% WO_{3(s)} sinterizada à 1.350°C.

Tabela 14 - Tamanho médio de grãos e densidade das amostras. Fonte: Próprio autor.

Amostras	Temperatura Sinterização (°C)	ρ_{verde} (%)	ρ_{relativa} (%)	Tamanho Médio de Grãos (μm)
1 % Co ₂ O _{3(s)}	1.450	58,50 ± 1,74	99,03 ± 0,68	8,40
1 % Co ₂ O _{3(s)} + 0,25% MoO _{3(s)}	1.350	56,17 ± 1,04	98,32 ± 1,66	3,02
1 % Co ₂ O _{3(s)} + 0,50% WO _{3(s)}	1.350	56,19 ± 1,07	96,60 ± 0,09	5,86

Pela análise da Tabela 14, fica nítida a redução do tamanho médio de grãos quando dopamos com molibdênio e tungstênio. Observa-se que na amostra com 98,75% SnO_{2(s)} + 1% Co₂O_{3(s)} + 0,25% MoO_{3(s)} obteve-se tamanho médio de grãos de 3,02 μm e para amostra com 98,50% SnO_{2(s)} + 1% Co₂O_{3(s)} + 0,50% WO_{3(s)} obteve-se tamanho médio de grãos de 5,86 μm em comparação com amostra de 99% SnO_{2(s)} + 1% Co₂O_{3(s)} que obteve tamanho médio de grão de 8,40 μm .

A caracterização elétrica foi realizada em corrente contínua em baixa temperatura entre 7K a 317K, no criostato, pela técnica de 4 pontos. As Figuras 60, 61 e 62, ilustram num gráfico a resistividade em função da temperatura das amostras contendo 0,25%, 0,50% e 0,75% Mo_(s) com 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.250°C, 1.350°C e 1.450°C e amostras contendo 0,25%, 0,50% e 0,75% W_(s) com 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.250°C, 1.350°C e 1.450°C, ilustradas nas Figuras 63, 64 e 65.

Na figura 60 são apresentadas as curvas obtidas experimentalmente e utilizadas para obter os parâmetros do modelo de barreira, que são apresentados na Tabela 15. O comportamento apresentado pelas amostras é compatível com o modelo de barreiras entre cristalitos. Nesse modelo, quando a condição $L_D < L/2$ é satisfeita formam-se barreiras de potencial devido aos estados de captura na interface, como pode ser verificado na Tabela 15. Nas amostras 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% Mo_(s) 1.250°C e 98,25% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% Mo_(s) 1.250°C o potencial por barreira só se torna efetivo em baixas temperaturas, $T < 195\text{K}$, pois a energia de ativação é da ordem de meV. Com isso, observa-se que as amostras 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% Mo_(s) 1.250°C e 98,25% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% Mo_(s) 1.250°C apresentam um comportamento elétrico ideal para aplicação em eletrodos óxido

condutor, pois os efeitos de barreira de potencial não irão interferir em seu funcionamento em altas temperaturas. Já a amostra 98,50% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,50% Mo_(s) 1.250°C apresenta uma maior concentração de portadores e um potencial de barreira elevado. Sendo que, o efeito do potencial por barreira é presente em temperaturas próximas da ambiente. Tal potencial impossibilitou a realização das medidas de resistividades em temperaturas abaixo de 170 K.

O teor de molibdênio das amostras não é o único fator responsável pelas suas propriedades elétricas, pois a amostra 98,50% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,50% Mo_(s) 1.250°C deveria ser mais condutora que a amostra 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% Mo_(s) 1.250°C e menos que a 98,25% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% Mo_(s) 1.250°C se assim o fosse. Outros fatores devem influenciar este resultado, entre eles podemos elencar a espessura da região entre cristalitos e a presença dos íons em maior concentração na região do contorno dos cristalitos, podendo estar relacionado com a energia de barreira E_b.

Comparando as medidas em ac com dc podemos dizer que as primeiras medem preferencialmente a fase mais condutora enquanto as medidas em corrente contínua são limitadas pelas fases mais isolantes. Assim, as elevadas permissividades observadas para as amostras, deve-se ao grão e estão inversamente proporcionais a dopagem com molibdênio, como pode ser visto na tabela 15. Valores de permissividade muito acima da unidade como os obtidos são geralmente associados a fases metálicas ou de semicondutores degenerados compatíveis com o valor de N_d observados no modelo de barreira obtidos através das medidas dc. Todo material policristalino apresenta na superfície dos seus cristalitos defeitos intrínsecos chamados de estados de superfície também pode ocorrer a migração de íons dopantes para essa região devido a difusão que ocorre próximo ao ponto de fusão na preparação das amostras. Na amostra 98,50% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,50% Mo_(s) 1.250°C um conjunto de fatores provavelmente pode ter levado a uma fronteira de cristalito mais rica em íons que gera uma barreira de potencial devido à presença dessas cargas espacialmente localizadas. A análise dos resultados de DRX fornece informação sobre a deformação da rede cristalina. Sabemos que uma rede cristalina com menor deformação a tensão que a causou promoveu uma maior formação de defeitos intrínsecos, comparado com as demais amostras e que geralmente agem como defeitos profundos ou centros de recombinação, justificando a presença de barreiras de potencial, Oliveira e Oliveira (2016). Neste caso, a tabela 15 fornece que a tensão da amostra 98,50% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,50% Mo_(s) 1.250°C é menor que as demais amostras confirmando nossa hipótese.

Figura 60 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,25%, 0,50% e 75% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.250°C, apresentando o ajuste do modelo de contorno de grão.

Fonte: Próprio autor.

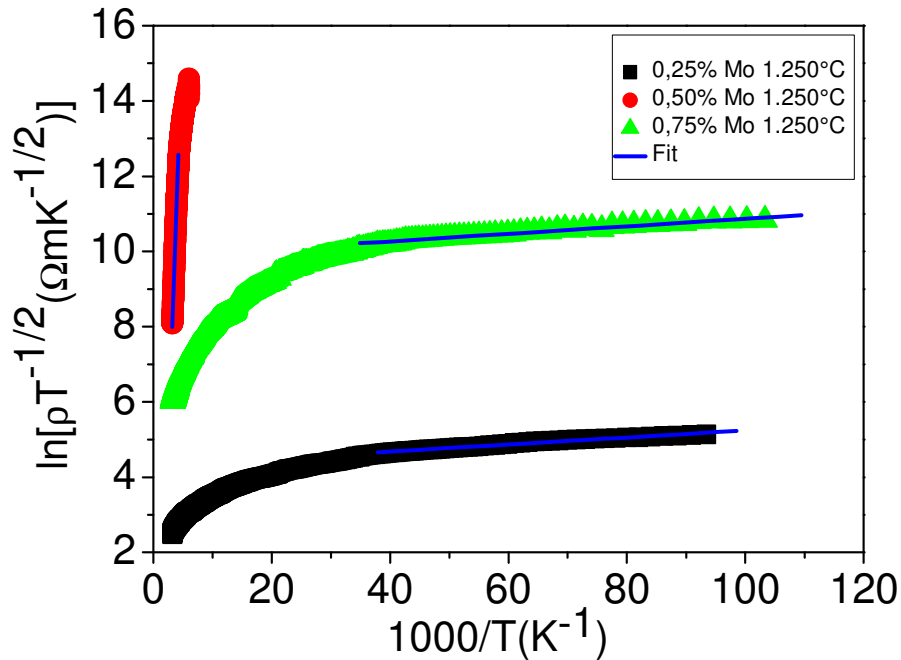
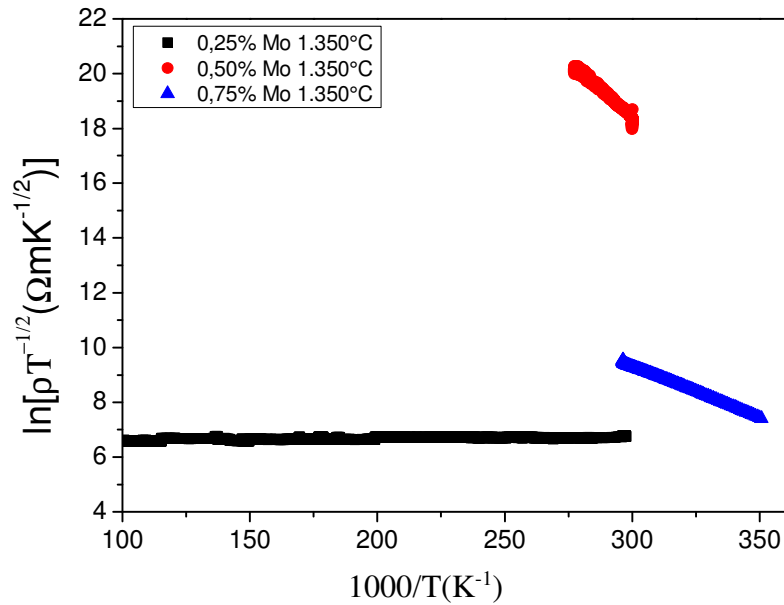


Tabela 15 - Valores obtidos com o modelo de condução por barreira. São apresentados os valores da energia de barreira, E_b e a permissividade elétrica ϵ . Estimativa do tamanho do cristalito $L/2$, a concentração de doadores, N_d e o comprimento de difusão L_D . Fonte: Próprio autor.

Amostras	E_b (eV)	ϵ	$L/2$ (nm)	N_d (cm ⁻³)	L_D (nm)
0,25% Mo 1.250°C	7.81E-04	5088.24	19.40	4.67E+18	8.71
0,50% Mo 1.250°C	3.60E-01	1426.57	26.68	3.19E+20	1.44
0,75% Mo 1.250°C	8.40E-04	489.60	23.72	3.23E+17	10.27

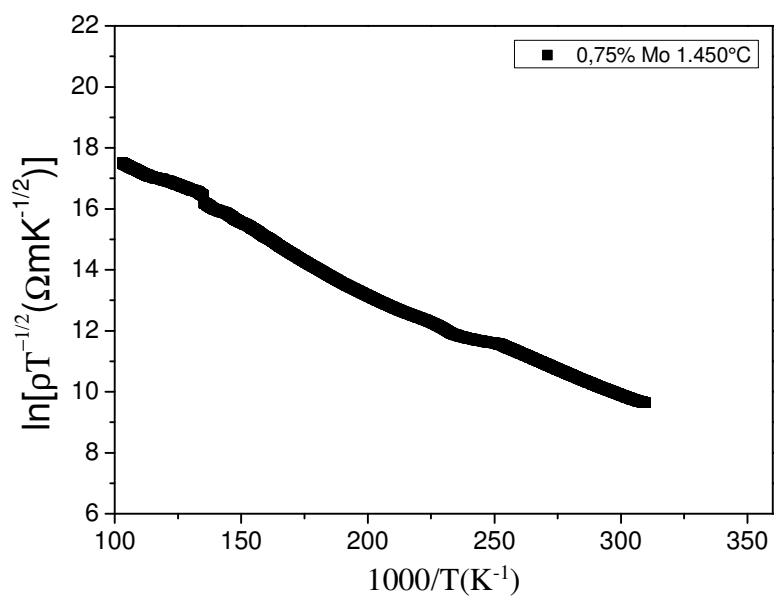
A Figura 61 ilustra a amostra 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% Mo_(s) 1.350°C contendo uma inclinação negativa. Já as amostras 98,50% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,50% Mo_(s) 1.350°C e 98,25% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% Mo_(s) 1.350°C ilustram que a resistividade elétrica diminui com o aumento da temperatura, o que confirma o comportamento semicondutor do material.

Figura 61 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,25%, 0,50% e 75% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.



Na Figura 62 contendo 98,25% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% Mo_(s) 1.450°C é ilustrado o comportamento semicondutor do material onde a resistividade elétrica diminui com o aumento da temperatura.

Figura 62 - Resistividade em função da temperatura para amostra contendo 0,75% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.



Para amostras contendo 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% W_(s) 1.250°C e 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% W_(s) 1.350°C a um aumento considerável na condutividade quando elevamos a temperatura como apresentado na Figura 63 e 64. Observa-se melhor resultado de condutividade em 317K para amostras contendo 0,25% W_(s) sinterizado a 1.350°C, evidenciado na Figura 64.

Figura 63 – Resistividade em função da temperatura para amostra contendo 0,25% W_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

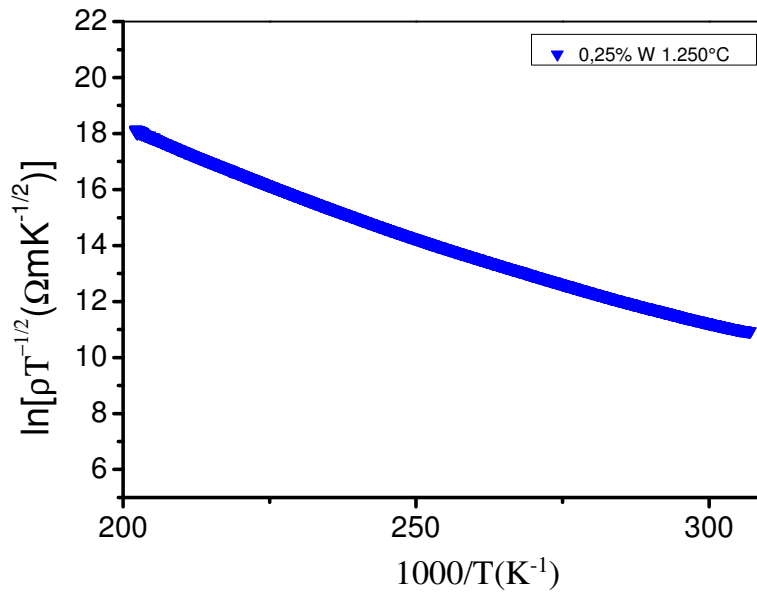
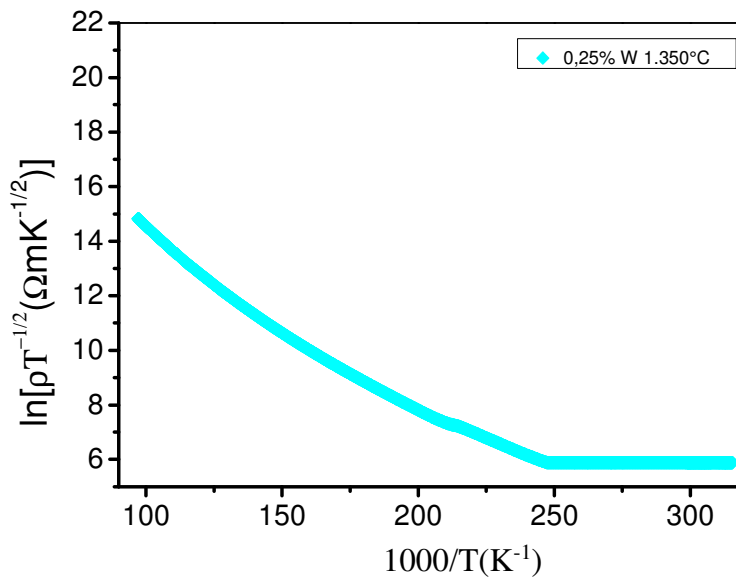
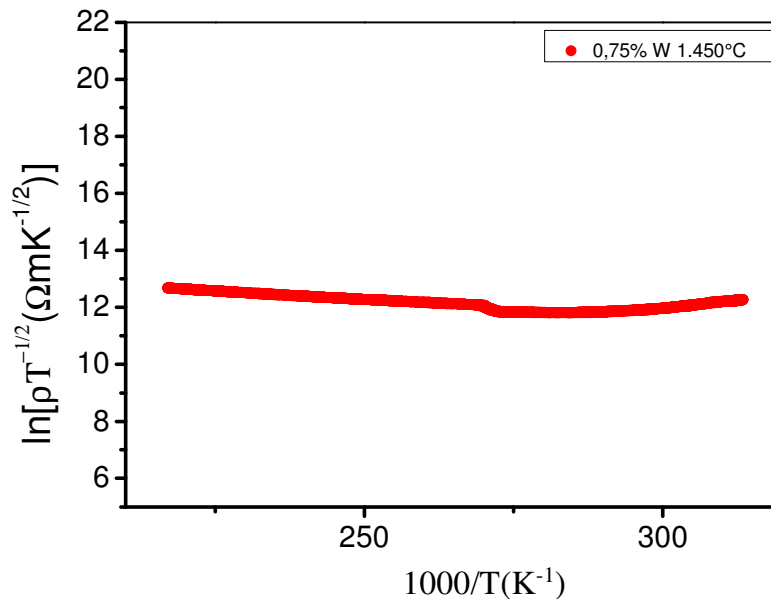


Figura 64 – Resistividade em função da temperatura para amostra contendo 0,25% W_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.



Observa-se na Figura 65 contendo amostra 98,25% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% W_(s) 1.450°C possui uma inclinação negativa, ou seja ela está em um regime de condução metálico.

Figura 65 – Resistividade em função da temperatura para amostra contendo 0,75% W_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.



Para determinar as regiões onde acontecem mecanismos de condução, foi realizada análise da energia de ativação diferencial (EAD). No regime semicondutor, o material apresenta uma energia de ativação positiva, conforme as Figuras 66 e 67 que possuem dois tipos de comportamento, constante e crescente com a temperatura. No regime constante obteve-se o valor médio da energia que está identificado na coluna representada por EAD (eV) na Tabela 16. No regime variável é identificado uma condução mista, impossibilitando determinar qual seria o mecanismo concorrente ao de energia constante. Há duas possibilidades de condução, barreiras no contorno de grão e condução por saltos. Esta análise consiste da variação da energia de ativação em função da temperatura, realizada entre 100K e 317K, ilustradas nas Figuras 66 e 67.

Entre as temperaturas de 250K a 300K o comportamento das amostras contendo 0,75% e 0,50% Mo_(s) com 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.250°C e 1.450°C ilustradas na Figura 66 e 67, demonstram que nesta região de temperatura, as inclinações são diferentes, devido a que as amostras apresentam uma condução mista, pois não foi possível

identificar um regime de condução predominante. Nota-se que amostra contendo 0,75% Mo_(s) 1.450°C, Figura 67, necessita de menos energia de ativação para apresentar a condução.

Figura 66 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,50% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

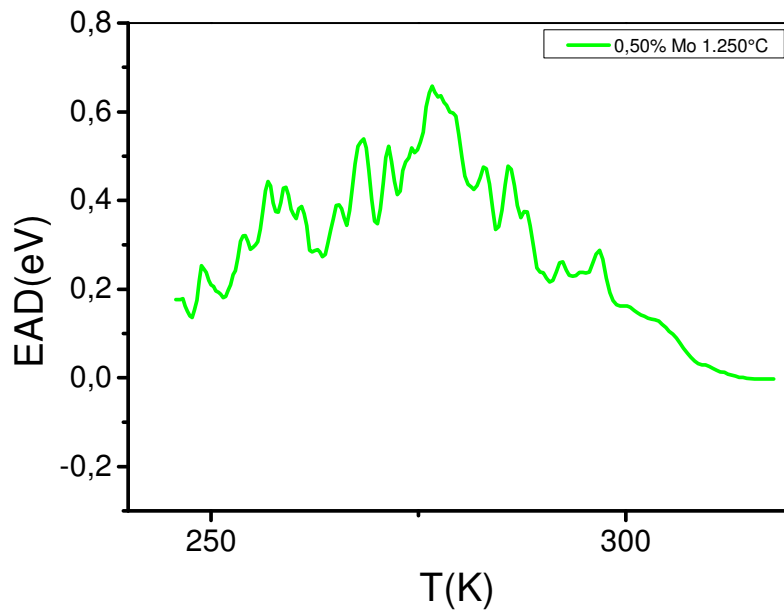
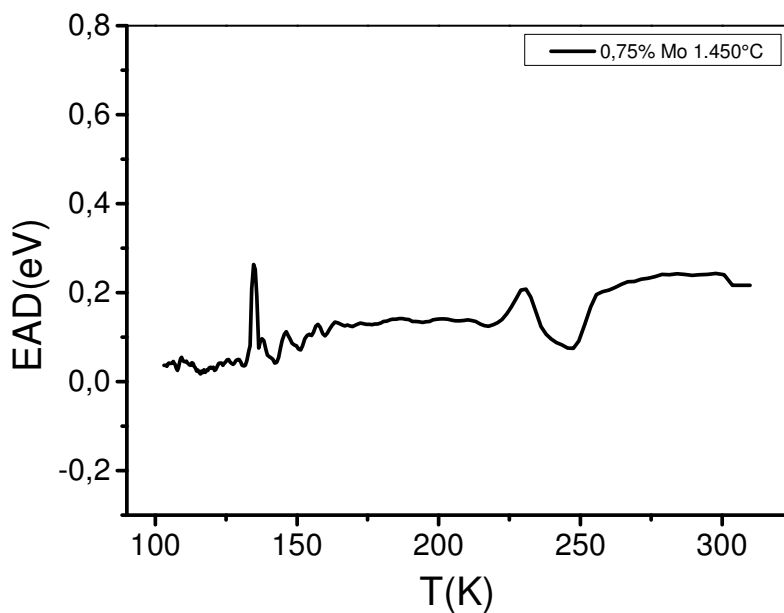


Figura 67 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,75% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.



A Figura 68, 69 e 70, ilustram na região de temperatura entre 100K e 317K, amostras contendo 0,25% e 0,75% $W_{(s)}$ com 1% $Co_{(s)}$ na rede cristalina do $Sn_{(s)}$, sinterizadas à 1.250°C, 1.350°C e 1.450°C, representam inclinações diferentes que provavelmente apresentam condução mista, não sendo possível identificar um regime de condução predominante.

Figura 68 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,25% $W_{(s)}$, 1% $Co_{(s)}$ na rede cristalina do $Sn_{(s)}$, sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

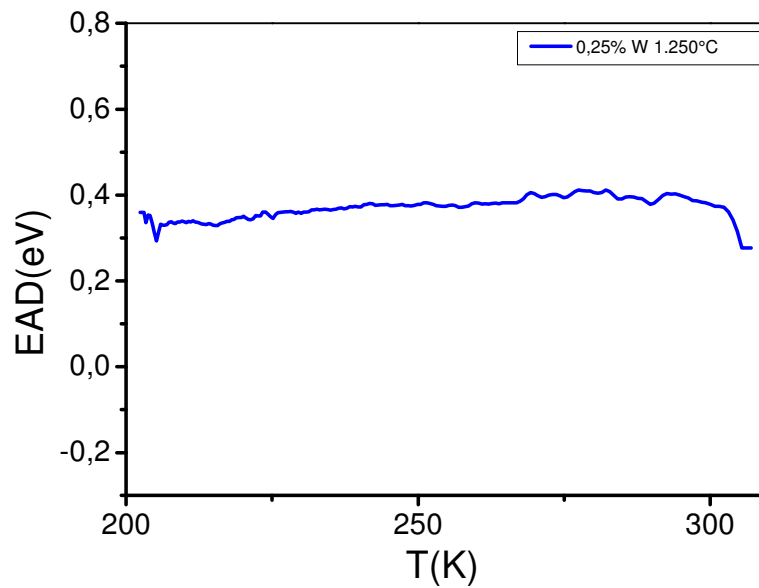


Figura 69 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,25% $W_{(s)}$, 1% $Co_{(s)}$ na rede cristalina do $Sn_{(s)}$, sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

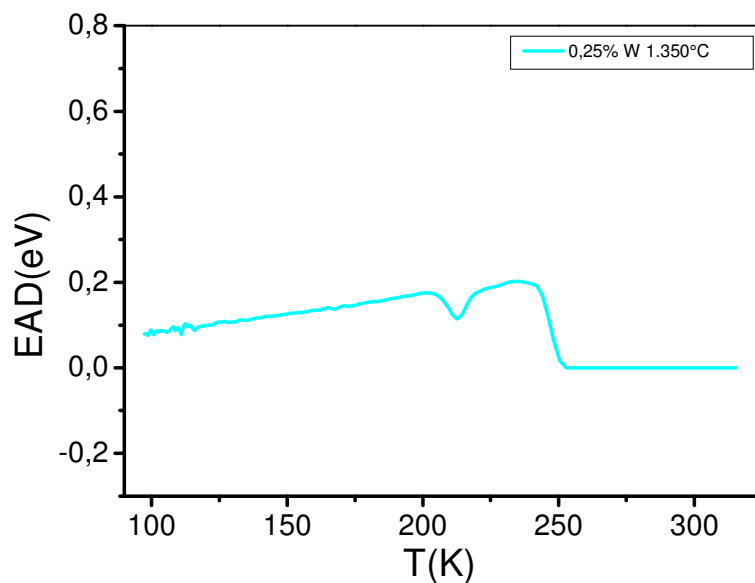
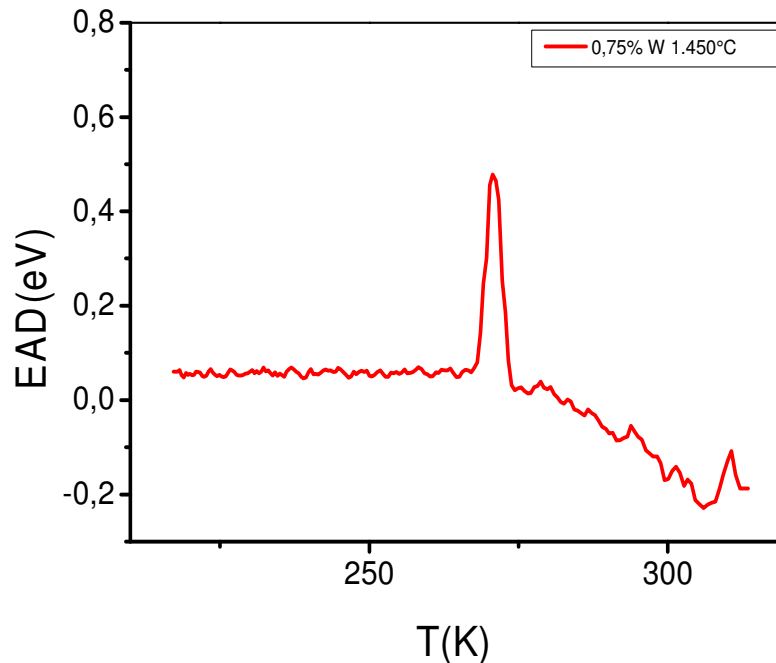


Figura 70 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,75% $W_{(s)}$, 1% $Co_{(s)}$ na rede cristalina do $Sn_{(s)}$, sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.



Observa-se que as amostras apresentam condução mista, sendo um semicondutor em baixa temperatura e outro metálico ao se aumentar a temperatura. Para duas das amostras foi possível registrar a temperatura de transição (TT) demonstrada na Tabela 16. Os resultados apresentados foram obtidos através das medidas realizadas no criostato. As duas últimas colunas da Tabela 16 apresentam a resistividade das amostras 5K abaixo e acima da temperatura de transição respectivamente, estas foram calculadas apenas para as amostras que apresentaram a transição (98,75% $Sn_{(s)}$ + 1% $Co_{(s)}$ + 0,25% $W_{(s)}$ 1.350°C e 98,25% $Sn_{(s)}$ + 1% $Co_{(s)}$ + 0,75% $W_{(s)}$ 1.450°C), ilustradas nas Figuras 69 e 70. Espera-se encontrar a transição para as demais amostras tratadas em um forno a alta temperatura. Nota-se que amostra contendo 0,75% $W_{(s)}$ 1.450°C necessita de menos energia de ativação para apresentar a condução.

Tabela 16 - Energia de ativação diferencial (EAD) em eV, temperatura de transição (TT) em K e Resistividade (ρ) em Ωm , para 5K antes e 5K após a TT para as amostras contendo molibdênio e tungstênio. Fonte: Próprio autor.

Amostra	EAD (eV)	TT (K)	ρ (k Ωm) antes	ρ (k Ωm) após
98,50% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,50% Mo _(s) 1.250°C	0,38751±0,01006	--	--	--
98,25% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,75% Mo _(s) 1.450°C	0,13405±0,00085	--	--	--
98,75% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,25% W _(s) 1.250°C	0,36267±0,00151	--	--	--
98,75% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,25% W _(s) 1.350°C	0,11695±0,00194	248	8,50	0,360
98,25% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,75% W _(s) 1.450°C	0,05748±0,0006	270	184	137

Observa-se na caracterização elétrica de resistividade em função da temperatura, entre 300K a 760K realizada no forno, ilustradas nas Figuras 71, 72 e 73 que quanto maior for a temperatura, tanto menor irá ser a resistividade das amostras em toda a faixa de temperatura estudada. Na Figura 73, nota-se que amostra 98,25% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% Mo_(s) 1.450°C, obteve menor resultado de resistividade em 725K e por tanto demonstrou maior condutividade.

Figura 71 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,50% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

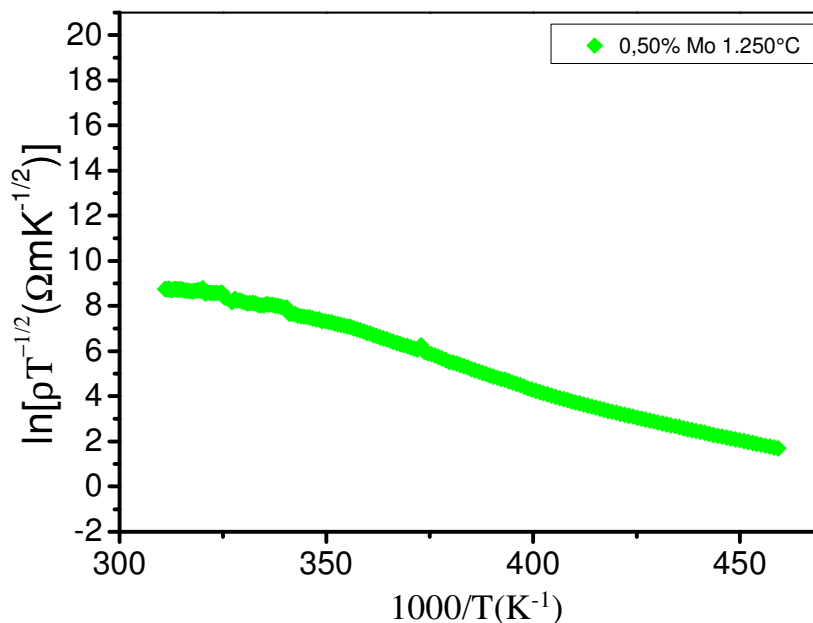


Figura 72 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,75% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

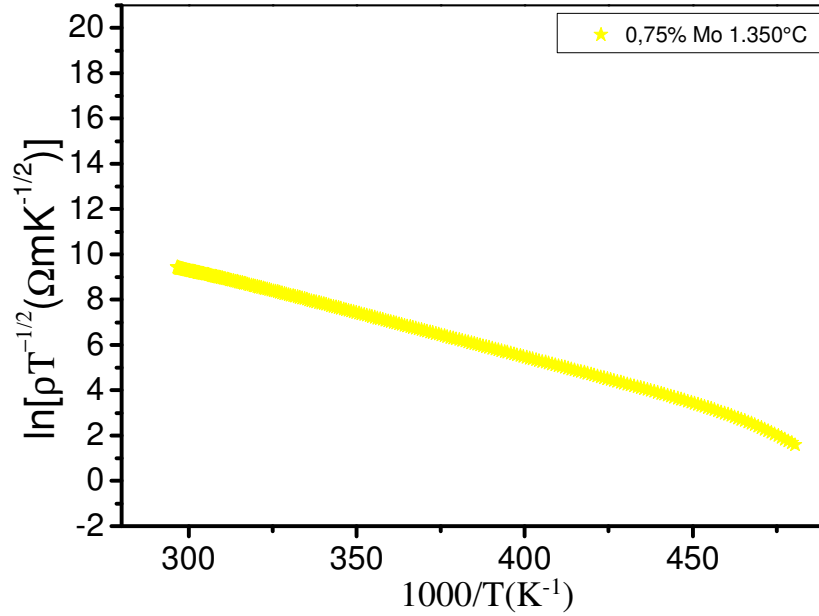
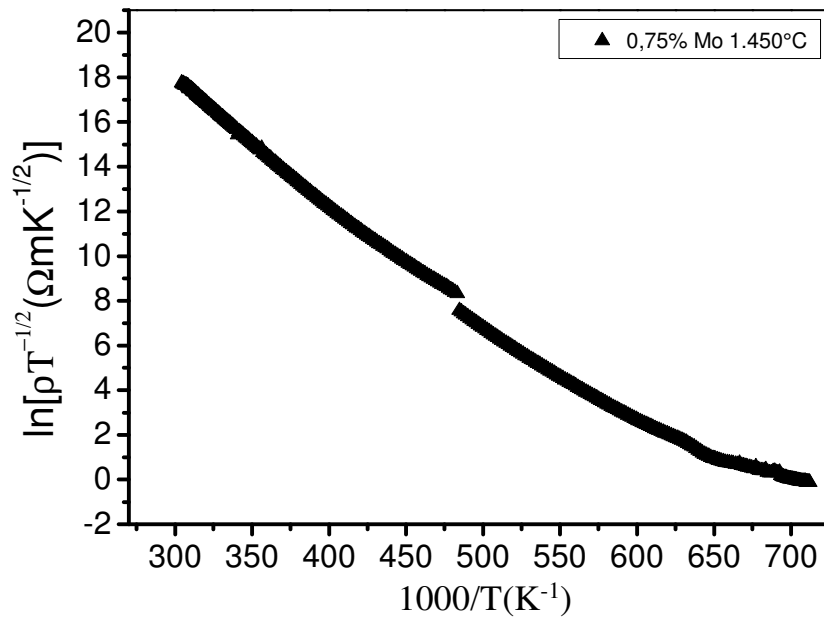


Figura 73 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,75% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.



Nas Figuras 74, 75 e 76, nota-se que amostra 98,25% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% W_(s) 1.450°C, obteve melhor resultado de condutividade em 725K e ainda pode-se notar um rápido decréscimo de resistividade quando elevamos a temperatura, ilustrado na Figura 76.

Figura 74 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,25% W_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

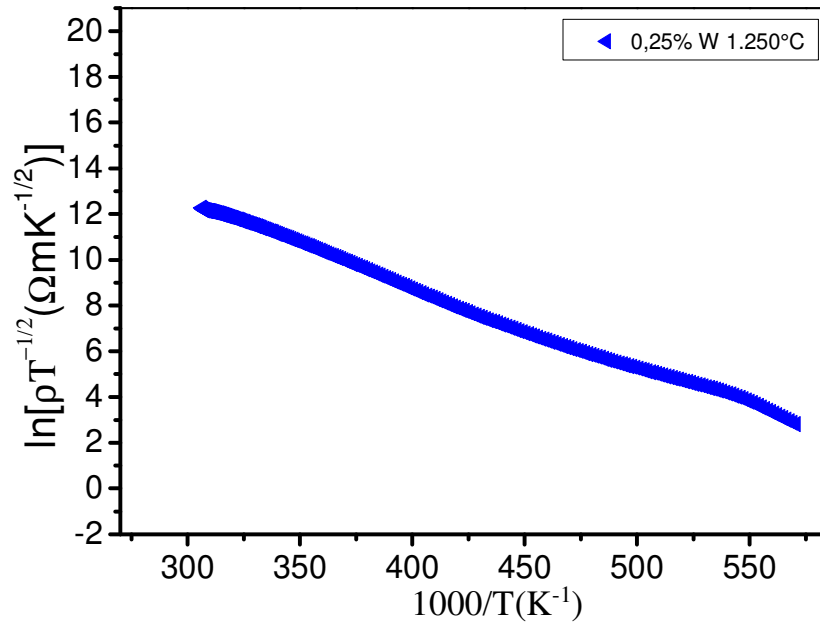


Figura 75 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,25% W_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

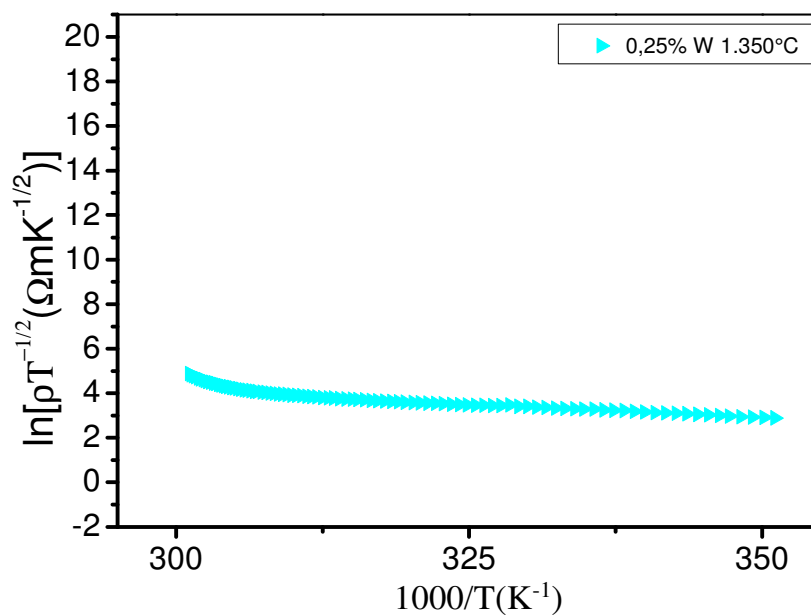
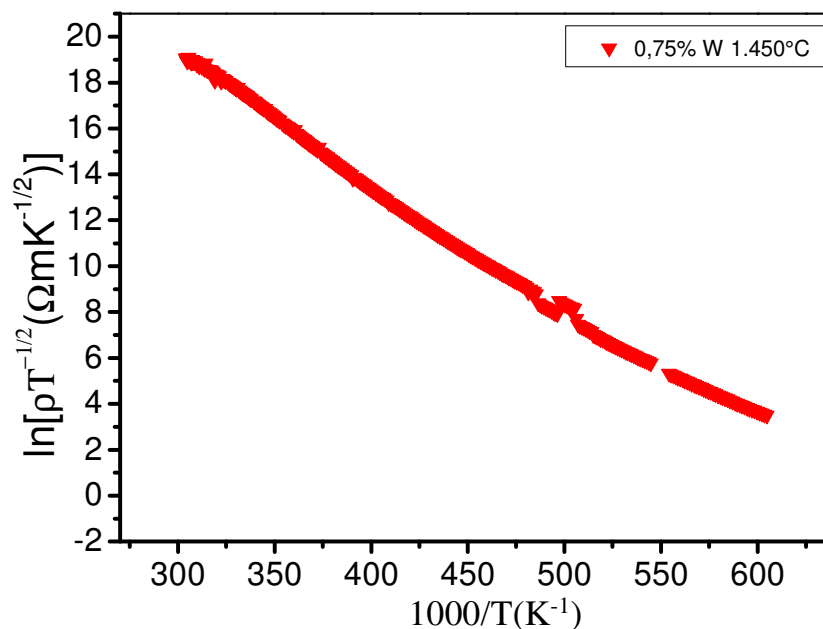


Figura 76 - Resistividade em função da temperatura para amostras contendo 0,75% W_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.



Após realização da análise em alta temperatura (725K), obtemos os resultados de EAD através das Figuras 77, 78, 79, 80, 81 e 82. Os resultados apresentam condução característica de material metálico. Nas medidas em alta temperatura (725K) não ocorreram transições metal/não metal e com isso não existem estes resultados. Os resultados apresentados foram obtidos através das medidas realizadas no criostato. A Tabela 17 apresenta os resultados de EAD. Obteve-se melhores resultados para amostras contendo 0,75% Mo_(s) 1.350°C e 0,25% W_(s) 1.350°C demonstrando que elas necessitam de menos energia de ativação para apresentar a condução.

Figura 77 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,50% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

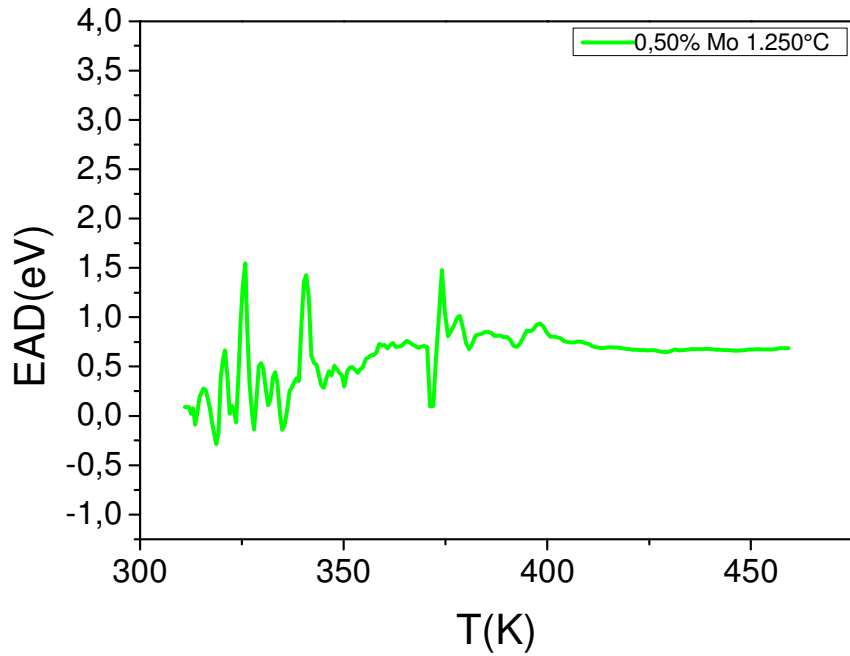


Figura 78 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,75% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

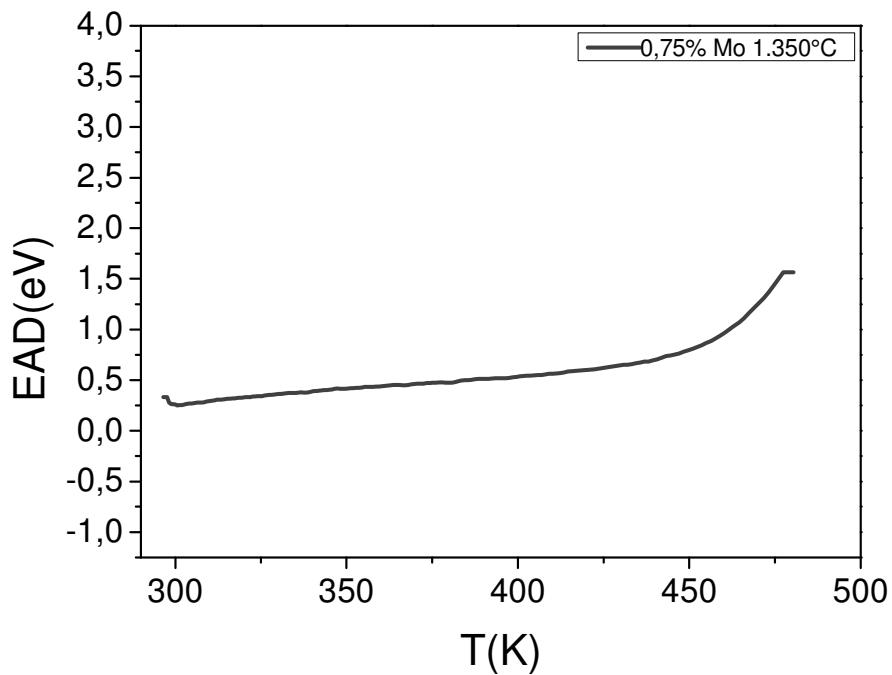


Figura 79 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,75% Mo_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.

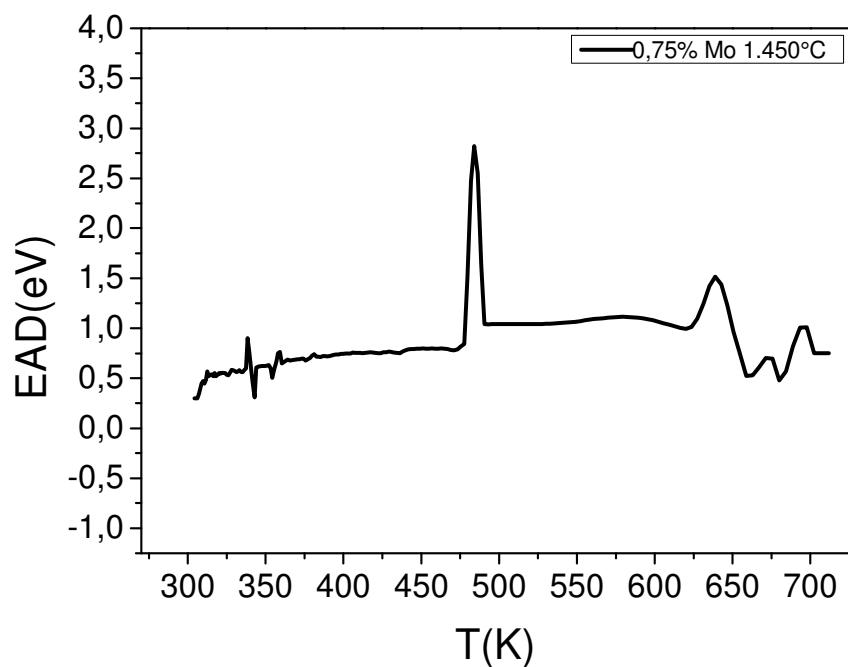


Figura 80 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,25% W_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

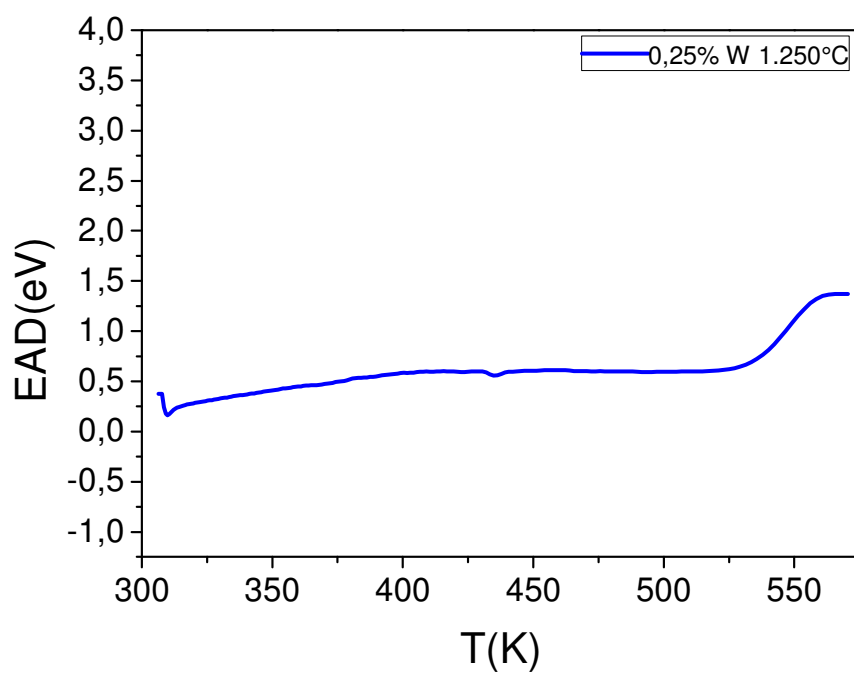


Figura 81 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,25%W_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.350°C. Fonte: Próprio autor.

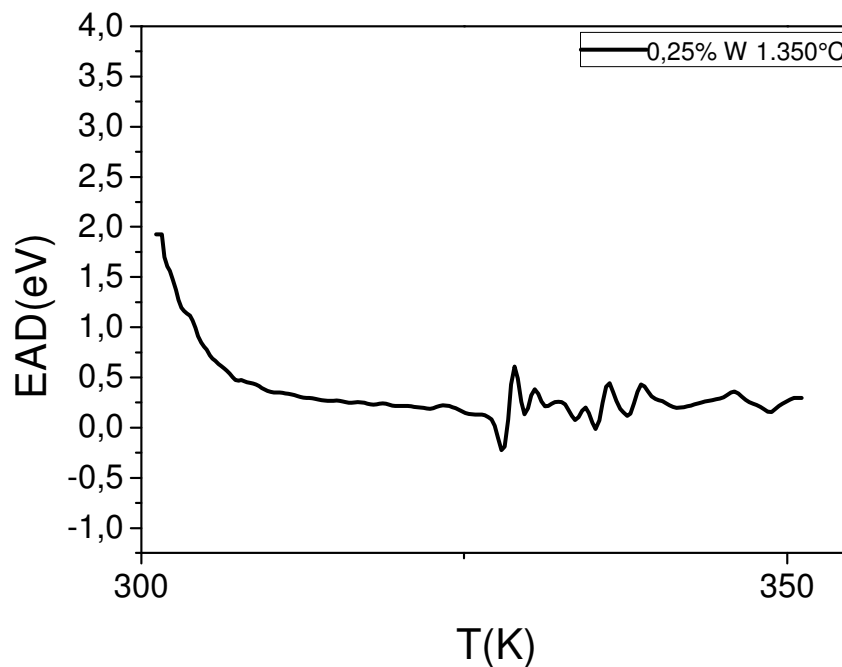


Figura 82 - Energia de ativação diferencial obtida no criostato para amostras contendo 0,75%W_(s), 1% Co_(s) na rede cristalina do Sn_(s), sinterizadas à 1.450°C. Fonte: Próprio autor.

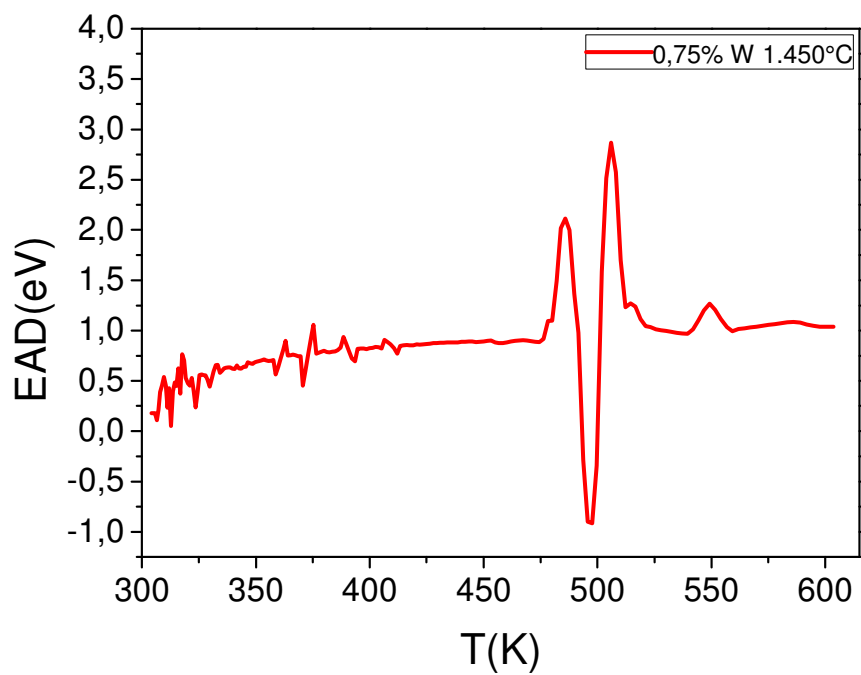


Tabela 17 - Energia de ativação diferencial (EAD) em eV, para as amostras contendo molibdênio e tungstênio. Fonte: Próprio autor.

Amostra	EAD (eV)
98,50% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,50% Mo _(s) 1.250°C	0,675±0,002
98,25% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,75% Mo _(s) 1.350°C	0,432±0,006
98,25% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,75% Mo _(s) 1.450°C	0,702±0,009
98,75% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,25% W _(s) 1.250°C	0,597±0,001
98,75% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,25% W _(s) 1.350°C	0,219±0,009
98,25% Sn _(s) + 1% Co _(s) + 0,75% W _(s) 1.450°C	0,78±0,01

A Espectroscopia de impedância foi realizada no criostato de circuito fechado. Os gráficos apresentados nas Figuras 83, 84, 85, 86 e 87, ilustram arcos de círculo com o centro abaixo do eixo Y (-Z''), indicando tratar-se de um modelo de circuito paralelo de resistor e capacitor com uma dispersão de permissividades dielétricas. Esta distribuição ocorre frequentemente em materiais não cristalinos ou mesmo policristalinos, como deve ser o caso destas amostras. Além destas considerações, mediu-se as permissividades das amostras, obtendo resultados bastante elevados, isto é, (ϵ) 5088,24 para 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% Mo_(s) 1.250°C, (ϵ) 1426.57 para 98,50% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,50% Mo_(s) 1.250°C, (ϵ) 489.60 para 98,25% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% Mo_(s) 1.250°C. As outras amostras estudadas, não permitiram a utilização do criostato.

Na Figura 83 são apresentados os valores obtidos das medidas de impedância através de um gráfico de Nyquist, Macdonald (1987), entre as frequências de 10 MHz e 0.01Hz. Os dados de impedância foram analisados através de um circuito equivalente formado pela associação de um resistor com um capacitor em paralelo para obter a permissividade utilizada no modelo de barreira. Os resultados das permissividades foram obtidas para as amostras 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% Mo_(s) 1.250°C, 98,50% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,50% Mo_(s) 1.250°C e 98,25% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% Mo_(s) 1.250°C apresentadas na Tabela 18, sendo que provavelmente o melhor resultado para aplicação em eletrodo óxido condutor, amostra contendo 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% Mo_(s) 1.250°C.

Figura 83 - Espectroscopia de Impedância para amostras contendo 0,25%, 0,50% e 0,75% Mo_(s) sinterizadas à 1.250°C. Fonte: Próprio autor.

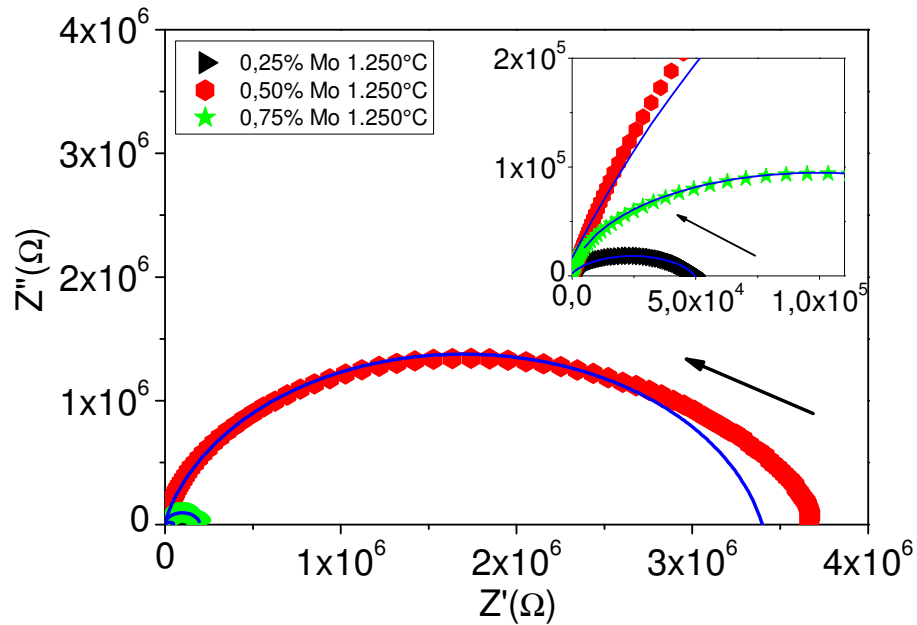


Tabela 18 - Valores obtidos com o modelo de condução por barreira. São apresentados os valores de permissividade elétrica ϵ . Fonte: Próprio autor.

Amostras	ϵ
0,25% Mo 1.250°C	5088.24
0,50% Mo 1.250°C	1426.57
0,75% Mo 1.250°C	489.60

Nas Figuras 84, 85, 86 e 87 ilustram valores de medidas de impedância através de um gráfico de Nyquist, Macdonald (1987), entre frequências de 10 MHz e 0.01Hz. Apresentam condução mista, com isso, fica inviável calcular os valores da energia de barreira, permissividade elétrica, concentração de doadores e o comprimento de difusão, pois não tem significado físico.

Figura 84 - Espectroscopia de Impedância para amostra de 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% Mo_(s) 1.450°C.

Fonte: Próprio autor.

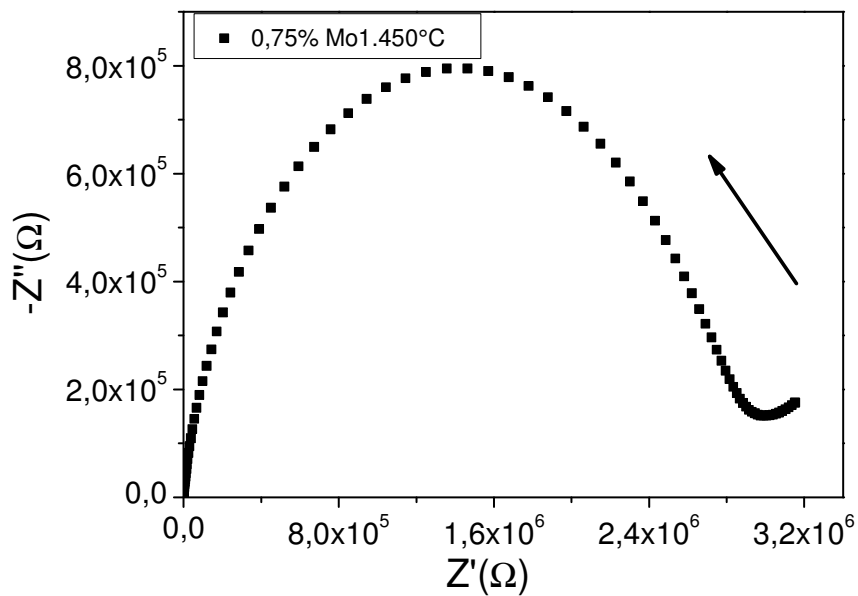


Figura 85 - Espectroscopia de Impedância para amostra de 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% W_(s) 1.250°C.

Fonte: Próprio autor.

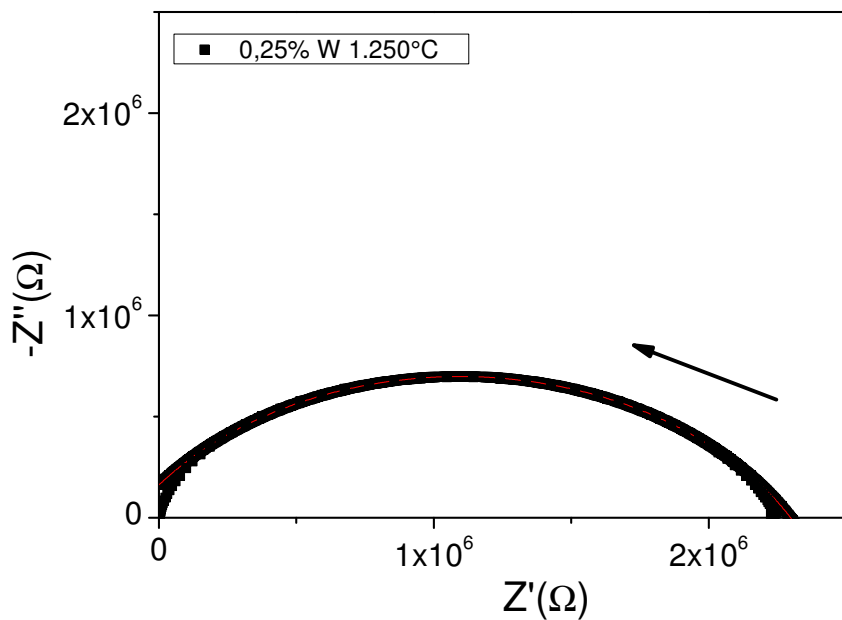


Figura 86 - Espectroscopia de Impedância para amostra de 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,25% W_(s) 1.350°C.

Fonte: Próprio autor.

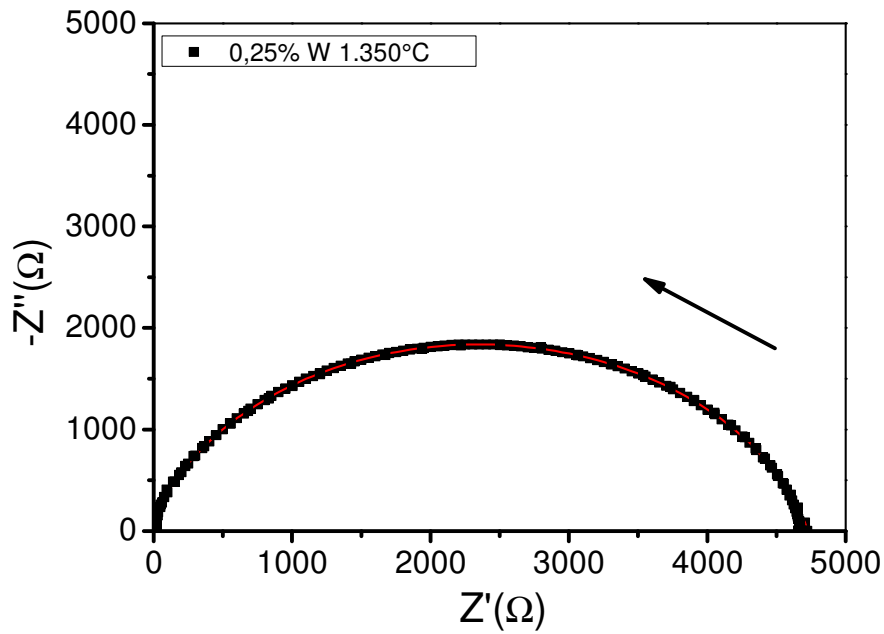
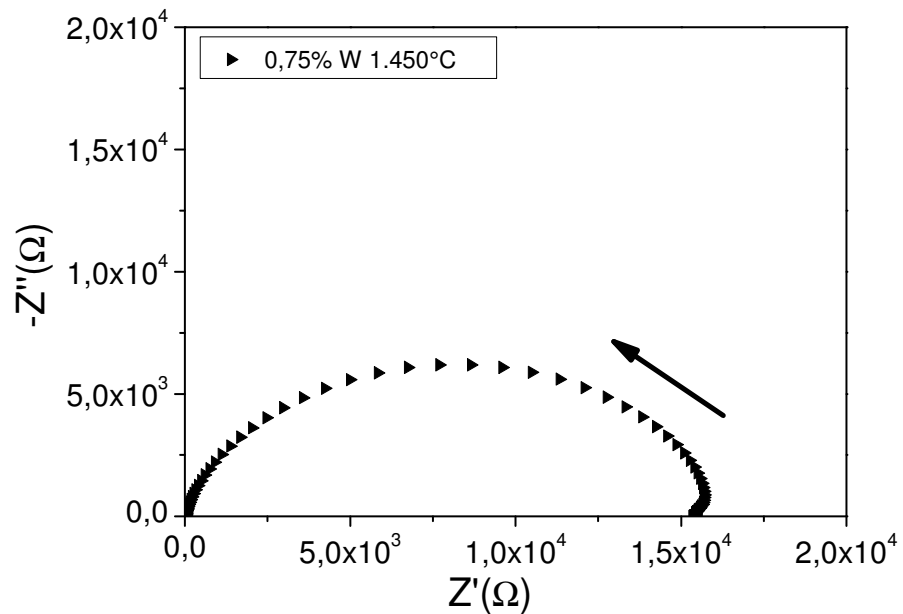


Figura 87 - Espectroscopia de Impedância para amostra de 98,75% Sn_(s) + 1% Co_(s) + 0,75% W_(s) 1.450°C.

Fonte: Próprio autor.



Em todos os sistemas estudados (Figuras 84, 85, 86 e 87), observa-se um semicírculo. Os valores obtidos devem estar associados às fases metálicas do material, uma vez que valores

típicos de isolantes são abaixo de $5 \times 10^4 \Omega$ e de semicondutores comerciais entre $10 \times 10^4 \Omega$ a $15 \times 10^4 \Omega$. Os metais, caso fossem condutores ideais, seriam superfícies equipotenciais perfeitas, apresentando permissividade infinita. Em sendo os materiais metálicos meios resistivos, suas permissividades são bastantes elevadas, mas não infinitas.

Sendo a amostra $98,75\% \text{Sn}_{(s)} + 1\% \text{Co}_{(s)} + 0,25\% \text{Mo}_{(s)}$ 1.250°C um semiconductor ideal para a aplicação como eletro óxido condutor.

O equipamento utilizado possui certa limitação é que em certas temperaturas a resistência da amostra é tão grande que chega a ser maior que a resistência interna do equipamento. Com isso, a medida deixa de ter significado físico. Por isso, algumas amostras não possuem suas medidas realizadas, não permitiram a utilização do criostato.

5. CONCLUSÕES

As amostras apresentaram comportamentos elétricos adequados ao objetivo de aplicação em eletrodos óxido condutor, podendo ser aplicados em fornos painéis e fornos elétricos em siderurgias.

Destacando-se que a adição de $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s})$ levou a uma maior densificação das amostras, quando dopadas com 1% em mol. Esta densificação foi proporcionada devido à geração de vacâncias de oxigênio que promoveram transporte de massa na estrutura de SnO_2 , podemos ressaltar amostras contendo 98,75% $\text{SnO}_2(\text{s}) + 1\% \text{Co}_2\text{O}_3(\text{s}) + 0,25\% \text{MoO}_3(\text{s})$, sinterizada à 1.350°C com valor máximo de densidade relativa de $98,32 \pm 1,66$ e amostra contendo 98,50% $\text{SnO}_2(\text{s}) + 1\% \text{Co}_2\text{O}_3(\text{s}) + 0,50\% \text{WO}_3(\text{s})$ sinterizadas à 1.350°C com valor máximo de densidade relativa de $96,60 \pm 0,09$.

Os resultados de Difractometria de Raios-X, indicaram os dopantes $\text{Co}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{MoO}_3(\text{s})$ e $\text{WO}_3(\text{s})$ na matriz do $\text{SnO}_2(\text{s})$ não modificaram a estrutura cristalina, formando uma solução sólida, obtendo amostras monofásica e cristalina.

A espectroscopia na região do infravermelho detectou a presença do $\text{SnO}_2(\text{s})$ através da determinação de posições e intensidades de todas as absorções ou picos. Foram observados dois picos de absorção para $\text{SnO}_2(\text{s})$. Verificou-se a presença de modos vibracionais característicos de estiramento assimétricos $\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn}$ e um pico para vibrações da ligação $\text{Sn} - \text{O}$.

A espectroscopia Raman identificou os três modos vibracionais característicos do $\text{SnO}_2(\text{s})$. Verificou-se que os picos mais intensos em função da temperatura pertencem as amostras tratadas termicamente à 1.350°C , variando as concentrações de 0,25%, 0,50% e 0,75% de $\text{MoO}_3(\text{s})$ e para as concentrações de 0,25%, 0,50% e 0,75% de $\text{WO}_3(\text{s})$ tratadas termicamente à 1.450°C .

Espectroscopia de refletância difusa UV – Vis, determinou os valores de energia do *band gap*. Amostras contendo 0,25% $\text{MoO}_3(\text{s})$ tratadas termicamente à 1.350°C obtiveram melhor $E_{\text{gap}}=3,03$ eV e para amostras contendo 0,75% $\text{WO}_3(\text{s})$ tratadas termicamente à 1.450°C obtiveram melhor $E_{\text{gap}}=3,18$ eV, resultados propícios para condutividade do material.

A microscopia eletrônica de varredura MEV demonstrou uma redução considerável do tamanho médio de grãos quando dopamos molibdênio e tungstênio. Demonstram que há poucos poros localizados nos contornos de grãos, provavelmente ocasionados pelo processamento do

material, indicam ainda a presença de aglomerados que após o processo de sinterização conduziu a formação de intra-aglomerados e inter-aglomerados.

O mecanismo de condução em baixa e alta temperatura em 725K no regime variável, observou-se que provavelmente deve estar ocorrendo é uma condução mista, impossibilitando determinar qual seria o mecanismo concorrente ao de energia. O parâmetro de condução aumenta, provavelmente devido ao aumento das vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido de estanho.

Os resultados de impedância, ilustram arcos de círculo com o centro abaixo do eixo Y (Z''), indicando tratar-se de um modelo de circuito paralelo de resistor e capacitor com uma dispersão de permissividades dielétricas. Esta distribuição ocorre frequentemente em materiais não cristalinos ou mesmo policristalinos. As amostras apresentaram comportamentos elétricos que melhor se adequam ao objetivo de aplicação em eletrodos óxido condutor. Um fator importante para a construção de dispositivos é evitar o intervalo de dopagem entre as amostras para que não ocorra a formação de barreiras de potencial que tornariam o material mais isolante.

REFERÊNCIAS

ABELLO, L.; BOCHU, B.; GASKOV, A.; KOUDRYAVTSEVA, S.; LUCAZEAU, G.; ROUMYANTSEVA, M. Structural characterization of nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 135, p. 78 – 85, 1998.

ANDRADE, J. M. **Caracterização microestrutural e elétrica de junções em cerâmicas varistoras à base de SnO₂ e ZnO**. 2013. 137 f. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.

ARAÚJO, L. S. **Fabricação e caracterização de dispositivos baseados em nanofitas de óxido de estanho (SnO₂)**. 2012. 48 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e documentação – Referências – Elaboração, Rio de Janeiro, p.24, 2002.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª edição, Editora Bookman, Porto Alegre, p. 1-54, 2013.

BACELAR JÚNIOR, W. K. **Estudo da influência dos óxidos de Mn, Co e Cr nas propriedades varistores do sistema SnO₂.Nb₂O₅**. 2000. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

BARRY, C. C; GRANT, N. M. **Ceramic Materials Science and Engineering**. 1ª edição, Editora Springer, p. 776, 2007.

BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, p. 2657-2670, 1969.

BORDIGNON, M. A. N.; MOURA FILHO, F.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, A. L. Cerâmicas de SnO₂*CoO obtidas por sinterização micro-ondas. **Chemistry Institute**, Department of biochemistry and Chemistry Technological, Araraquara, p.1-12, 2009.

BRANKOVIC, G.; BRANKOVIC, Z.; BAVOLOS, M. R.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. Influence of the common varistor dopants (CoO, Cr₂O₃ and Nb₂O₅) on the structural properties of SnO₂ ceramics. **Materials Characterization**, v. 52, p.243-241, 2004.

BROWN, T. L.; JUNIOR LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química: A Ciência Central**. 9ª edição, Editora Pearson, São Paulo, p. 31-66, 2007.

CABRAL, A. C. T. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de cério dopado com praseodímio**. 2015. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2015.

CALLISTER, W. D. JR.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8th edition, Jhon Wiley & Sons, Inc., Nova York, p. 719-781, 2012.

CARTER, B. C.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**, 1th edition, Editora Springer, p. 529-555, 2007.

CERRI, J. A.; LEITE, E. R; GOUVEA, D.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of cobalto (II) oxides and manganese (IV) oxides on sintering of tin (IV) oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, 3th Edition, v.79, p.799-804, 1996.

COLETO JÚNIOR, U. **Propriedades varistoras de sistemas a base de SnO₂ dopados com ZnO, WO₃, Nb₂O₅, Al₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, CoO, CuO, VCl₃**. 2005. 145 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2005.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3th edition, Editora Prentice Hall, p. 664, 2001.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras, materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**, Editora EDIPUCRS, Porto Alegre, p. 9-35, 2007.

DOLET, N.; HEINTZ, J. M.; RABARDEL, L.; ONILLON, M.; BONNET, J. P. Sintering mechanism of 0.99 SnO₂-0.01 CuO mixtures. **Journal of Materials Science**, v. 30, p.365-368, 1995.

FOSCHINI, C. R.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A. Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid. **Journal of Materials Science**, v.39, p.5825-5830, 2004.

FU, X.; JIANG, F.; GAO, R.; PENG, Z. Microstructure and nonohmic properties of SnO₂-Ta₂O₅-ZnO system doped with ZrO₂. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 754-890, 2014.

GAN, Y.; DONG, X; PENG, S.; DONG, L.; WANG, Y. Microstructure and thermoelectric properties of tungsten trioxide ceramics doped with a low amount of terbium dioxide. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, p. 4001-4007, 2013.

GAPONOV, A. V.; GLOT, A. B. Electrical properties of SnO₂ based varistor ceramics with CuO addition. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 21, p.331-337, 2010.

GOMES, K. Q. **Caracterização estrutural e elétrica de óxidos semicondutores do tipo espinélio**. 2003. 185 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2003.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R; KRANE, K. S. **Física**. 4^a edição, vol. 3, Editora LTC, Rio de Janeiro, cap. 32, 1996.

HASHIGUCHI, M; SAKAGUCHI, I.; SAKAMOTO, N.; YURIMOTO, H.; HISHITA, S.; OHASHI, N. Ion implantation and diffusion of zinc in dense SnO₂ ceramics. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 121, 12th edition 12, p.1004-1007, 2013.

HASHIGUCHI, M.; SAKAGUCHI, I.; HISHITA, S.; OHASHI, N. Zn and Sb interaction and oxygen defect chemistry in dense SnO₂ ceramics co-doped with ZnO and Sb₂O₅. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 122, 6th edition, p.421-425, 2014.

HODGE, I. M.; INGRAM, M. D.; WEST, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes. **Journal Electroanal Chemical**, v. 74, p. 125-143, 1976.

IRION, H. S. **Cerâmica varistora à base de SnO₂ dopado com Pr₆O₁₁**. 2006. 115 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2006.

JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical properties of SnO₂ materials, preparation and defect structure. **Journal of The Electrochemical Society**, p. 299-310, 1976.

JIANG, S. P.; LOVE, J. G.; BADWAL, S. P. S. Electrochemical techniques in studies of solid ionic conductors. **Key Engineering Materials**, v. 125-126, p. 81-132, 1997.

KATIYAR, R. S.; DAWSON, P.; HARGREAVE, M. M.; WILKINSON. Dynamics of the rutile structure III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO₂. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 4, n. 15, p. 2421 – 2431, 1971.

KAWASAKI, J. M. **Resistividade elétrica de cerâmicas de alumina a temperatura ambiente e a 600°C**. 1992. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1992.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2th edition, Jhon Wiley & Sons, Nova York, p. 847-912, 2012.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8^a edição, Editora LTC, São Paulo, p. 159-187, 2006.

KOO, B. R.; AHN, H. J. Structural, electrical, and optical properties of Sb-doped SnO₂ transparent conductive oxides fabricated using an electrospray technique. **Ceramics International**, v. 40, p. 4375-4381, 2014.

KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. **Solid State Physics**, v. 3, Edited by Seitz, F., Turnbull, D. Academic Press: New York, 1956.

KUBELKA, P.; FRANZ MUNK, F. Ein Beitrag zur optic der farbanstriche. **Zeitschrift fur Technische Physik**. v. 12, p. 593-601, 1931.

LEITE, D. R.; CILENSE, M.; ORLANDI, M. O.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. The effect of TiO₂ on the microstructural and electrical properties of low voltage varistor based on (Sn, Ti)O₂ ceramics. **Physica of Status Solid A: Applications and Materials Science**, v. 207, p. 457-461, 2010.

LEITE, E. R.; CERRI, J. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Sintering of undoped SnO₂. **Cerâmica**, v. 49, p. 87-91, 2003.

LUSTOSA, G. M. M. M. **Síntese e caracterização elétrica de filmes varistores à base de SnO₂ modificados superficialmente por difusão de Cr³⁺ na região do contorno de grão.** 2014. 82 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

MA, S.; XU, Z.; CHU, R.; HAO, J.; CHENG, L.; LI, G. Low-temperature sintering and electrical properties of Co-doped ZnO varistor. **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**, v. 25, n. 9, p. 3878-3884, 2014.

MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: emphasizing solid materials and systems.** New York: John Wiley & Sons, p. 346, 1987.

MACIEL, A. P. **Dióxido de estanho nanoestruturado dopado com terras raras como catalisador e sensor de gases.** 2004. 191 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2004.

MARDARE, D.; IFTIMIE, N.; CRISAN, M.; RAILEANU, M.; YILDIZ, A.; COMAN, T.; POMONI, K.; VOMVAS, A. Electrical conduction mechanism and gas sensing properties of Pd-doped TiO₂ films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n 7, p 1774-1779, 2011.

MARGIONTE, M. A. L.; SIMÕES, A. Z.; RICCARDI, C. S.; MOURA, F. F.; RIES, A.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A. WO₃ and ZnO-doped SnO₂ ceramics as insulating material. **Ceramics International**, v. 32, p.713-718, 2006.

MARQUES, V. **Influência do óxido de cromo nas propriedades varistoras do óxido de estanho.** 2003. 95p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2003.

MATTHEWS, H. E.; KOHNKE, E. E. Effect of chemisorbed oxygen on the electrical conductivity of Zn-doped polycrystalline SnO₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 29, 4th edition, p.653-661, 1968.

MEDVEDOVSKI, E.; ALVAREZ, N. A.; SZEPESI, C. J.; YANKOV, O.; LIPPENS, P. Advanced indium tin oxide ceramic sputtering targets (rotary and planar) for transparent conductive nanosized films. **Advances in Applied Ceramics**, v. 112, n. 5, p. 243-256, 2013.

MESSIAS, F. R. **Uma contribuição para a caracterização elétrica e ótica de filmes finos de SnO₂ preparados a partir de soluções coloidais.** 1998. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

MENDES, P. G.; MOREIRA, M. L.; TEBCHERANI, S. M.; ORLANDI, M. O.; ANDRÉS, J.; LI, M. S.; DIAZ-MORA, N.; VARELA, J. A.; LONGO, E. SnO₂ nanocrystals by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 3, p. 1-13, 2012.

MOHAMMADI, S.; ABDIZADEH, H.; GOLOBOSTANFARD, M. R. Opto-electronic properties of molybdenum doped indium tin oxide nanostructured thin films prepared via sol-gel spin coating. **Ceramic International**, v. 39, p. 6953-6961, 2013.

MOURA FILHO, F.; SIMÕES, A. Z.; REIS, A.; SOUZA, E. C.; PERAZOLLI, L.; CILENSE, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Investigation of electrical properties of tantalum doped SnO₂ varistor system. **Ceramics International**, v.31, p.399-404, 2005.

MUCCILLO, R.; MUCILLO, E. N. S. Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 4, p. 915-923, 2014.

MUNNIX, S.; SCHMEITS, M. Electronic of tin dioxide surfaces. **Physical Review**, v. 27, p.7624-7635, 1983.

MUÑOZ, Y. H. O.; PAZ, C. J. A.; PÁEZ, J. E. R. **Effect of shaping method on the densification of SnO₂ ceramic pieces**. Universidade del Cauca, Colômbia, p. 111-123, 2014.

MZENDA, V. M; GOODMAN, S. A; AURET, F. D. Conduction models in polyaniline, the effect of temperature on the current-voltage properties of polyaniline over the temperature range $30 < T \text{ (K)} < 300$. **Synthetic Metals**, v. 127, p. 285-289, 2002.

NAKAMOTO, K. **Infrared spectra of inorganic and coordination compounds**, 4th edition, John Wiley and Sons Inc., New York, p.100-371, 1986.

OLIVEIRA, V. D. D.; RUBINGER, R. M.; SILVA, M. R. D.; OLIVEIRA, A. F.; RODRIGUES, G.; RIBEIRO, V. A. D. S. Magnetic and Electrical Properties of Mn_xCu_{1-x}Fe₂O₄ Ferrite. **Materials Research** (São Carlos. On-line), v. 19, p. 786-790, 2016.

OLIVEIRA, A. F.; RUBINGER, R. M.; Monteiro, H.; RUBINGER, C. P. L.; RIBEIRO, G. M.; DE OLIVEIRA, A. G. Main scattering mechanisms in InAs/GaAs multi-quantum-well: a new approach by the global optimization method. **Journal of Materials Science**, v. 51, p. 1333-1343, 2016.

ORHAN, E.; ANICETE SANTOS, M.; MAURERA, M. A. M. A.; PONTES, F. M.; PAIVA SANTOS, C. O.; SOUZA, A. G.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO₄ thin films: the role of disorder. **Chemical Physics**, v. 312, p. 1-9, 2005.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. 1^a edição, Editora Hemus, Curitiba, p. 33-46, 2000.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução a Espectroscopia**. 4^a edição, Editora Cengage Learning, São Paulo, p. 15-98, 2012.

PERAZOLLI, A. L.; GASPAROTTO, G.; JAOMACI, N.; RUIZ, M.; BERTOCHI, M. A. Z.; FOSCHINI, C. R.; AGUIAR, E. C.; VARELA, J. A. SnO₂ dense ceramic microwave sintered with low resistivity. **Materials Sciences and Applications**, v. 3, p.272-280, 2012.

PERAZOLLI, A. L.; COLETO, JR. U.; VARELA, J. A. Influência de dopantes de diferentes valências na caracterização elétrica do sistema SnO₂*ZnO*WO₃. **In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Pedro, 2005.

PERAZOLLI, A. L.; TEBCHERAN, S. M.; VARELA, J. A.; BRANKOVIC, Z.; BRANKOVIC, G.; SPAGNOL, P. D.; CILENSE, M.; LONGO, E. Sintering kinetics for SnO₂ – based systems by constant heating rate. **Ceramics**, v. 49, p.99-109, 2003.

PERAZOLLI, A. L.; FOSCHINI, C. R.; GIRALDI, T. R.; BISCARO, R. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Improved densification of SnO₂ by doping with ZnO. **Sintering Science and Technology**, v. 3, p.117-122, 2000.

PERAZOLLI, A. L.; VARELA, J. A. LEITE, E. R.; LONGO, E. Effect of atmosphere on the sintering and grain growth of tin oxide. **Materials Science Forum**, v. 299-300, p.134-140, 1999.

PEREIRA, G. J.; GOUVÊA, D. Fast densification of SnO₂ ceramics. **Ceramics**, v. 49, p.116-119, 2003.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of Bi₂O₅ addition on the on the microstructure and electrical properties of the SnO₂.CoO.Nb₂O₅. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, p. 634, 1997.

PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new SnO₂-based varistor system. **Journal of Materials Science Letters**, v.14, p.692-694, 1995.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, p. 253-290, 1981.

RUBINGER, R. M.; RIBEIRO, G. M.; OLIVEIRA, A. G.; ALBUQUERQUE, H. A.; SILVA, R. L.; RUBINGER, C. P. L.; RODRIGUES, W. N.; MOREIRA, M. V. B. Temperature-dependent activation energy and variable range hopping in semi-insulating GaAs. **Semiconductor Science and Technology**, vol. 21, pp. 1681–1685, 2006.

SAKAGUCHI, I.; SAKAMOTO, N.; HASHIGUCHI, M.; YURIMOTO, H.; HISHITA, S.; OHASHI, N. Characterization of oxygen defect. and zinc segregation in the dense tin dioxide ceramics added with zinc oxide. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 121, 11th edition, p. 956-959, 2013.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho**. 2^a edição, Editora Unesp, São Paulo, p. 276, 2008.

SANTOS, E. S. **Medida de condutividade de semicondutores à baixa temperatura**. 2009. 124 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, 2009.

SEDGHI, S. M.; MORTAZAVI, Y.; KHODADADI, A. Low temperature CO and CH₄ dual selective gas sensor using SnO₂ quantum dots prepared by sonochemical method. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 145, p. 7-12, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**, 5th edition, Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, p. 71- 216, 1991.

SRINIVAS, K.; VITHAL, M.; SHREEDHAR, B.; MANIVEL, M.; VENUGOPAL, P. Structural, Optical, and Magnetic Properties of Nanocrystalline Co Doped SnO₂ Based Diluted Magnetic Semiconductors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 9, p. 3543-3552, 2009.

SUN, S. H.; MENG, G. W.; ZHANG, M. G.; AN, X. H.; WU, G. S.; ZHANG, L. D. Synthesis of SnO₂ nanostructures by carbothermal reduction of SnO₂ powder. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 37, p. 409-412, 2004.

TERAOKA, Y.; ISHIDA, S.; YAMASAKI, A.; TOMONAGA, N.; YASUTAKE, A.; IZUMI, J.; MORIGUCHI, I.; KAGAWA, S. Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous sílica by the repeated post-grafting of tin chloride. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 48, p. 151-158, 2001.

TILLEY, R. J. D. **Cristalografia**: Cristais e estruturas cristalinas, 1ª edição, Editora Oficina de Textos, São Paulo, p. 01-121, 2014.

TOLOMAN, D.; POPA, A.; RAITA, O.; STAN, M.; SUCIU, R.; MICLAUS, M. O.; BIRIS, A. R. Luminescent properties of vanadium-doped SnO₂ nanoparticles. **Optical Materials**, v. 37, p. 223-228, 2014.

TOSHIKI, T.; SHOGO K.; NAOYA, M.; TERUHISA, O. Improvement of thermoelectric performance for Sb-doped SnO₂ ceramics material by addition of Cu as sintering additive. **Journal of Electronic Materials**, v. 43, p. 3567-3573, 2014.

VALDES, L. B. Resistivity measurements on germanium for transistors, proceedings. **Institute Radio Engrs.**, v. 42, p. 420, 1954.

VARELA, J. A.; CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SHAMSUZZOHA, M.; BRADT, R. C. Microstrutural evolution during sintering of CoO doped SnO₂. **Ceramics International**, v. 25, p. 253-256, 1999.

VARELA, J. A.; GOUVÉA, D.; LONGO, E.; DOLET, N.; ONILLON, M.; BONNET, J. P. The effect of additives on the sintering of tin oxide. **Solid State Phenomena**, v. 25, p. 259-268, 1992.

VARELA, J. A.; WHITTEMORE, O. J.; LONGO, E. Pore size evolution during sintering of ceramic oxides. **Ceramics International**, v. 16, p. 177-189, 1990.

VARELA, J. A.; LONGO, E.; BARELLI, N.; TANAKA, A. A. S.; MARIANO, W. A. Sinterização do óxido de estanho em várias atmosferas. **Cerâmica**, v. 31, p. 191-195, 1985.

VOLANTI, D. P. **Estudo do grau de ordem-desordem no SrBi₂Nb₂O₉ pela influência do íon Eu³⁺ e tratamento térmico por micro-ondas**. 2007. 94 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, 2007.

WANG, C. M.; WANG, J. F.; ZHAO, Y.; SU, W. B. Effects of copper oxide on the microstructural morphology and electrical properties of tin oxide-based varistor ceramics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, p. 1684-1689, 2006.

WENNER, F. A method of measuring earth resistivity. **Bulletin of Bureau of Standards**. v. 12, n. 3, p 469, 1915.

WOLD, A.; DWIGHT, K. Electrical properties of semiconductors. In: WOLD, A. **Solid State Chemistry**: synthesis, structure, and properties of select oxide and sulfides. New York, Chapman & Hall, v. 97, n. 152, p. 31-46, 1993.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B: Condensed Matter**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

ZOCCAL, J. V. M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do precursor polimérico**. 2010. 11 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2010.

ZUCA, S.; TERZI, M.; ZAHARESCU, M.; MATIASOVSKY, K. Contribution to the study of SnO₂ – based ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 26, p.1673-1676, 1991.

ZHOU, J. X.; ZHANG, M. S.; HONG, J. M.; YIN, Z. Raman spectroscopic and photoluminescence study of single-crystalline SnO₂ nanowires. **Solid State Communications**, v. 138, p. 242-246, 2006.

ZHU JUN, J.; ZHU JIAN, M.; LIAO, X. H.; FANG, J. L.; ZHOU, M. G.; CHEN, H. Y. Rapid synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders by microwave heating method. **Materials Letters**, v. 53, p. 12-19, 2002.