INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE SENSORES DE TEMPERATURA NTC $Co_2Sn_{1-x}O_4$ DOPADOS COM Nb_2O_5

Denise Maria de Andrade (BIC - Fundação Araucária/Voluntário), Sidnei Antonio Pianaro (Orientador), e-mail: sap@uepg.br

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais

Engenharia de Materiais e Metalurgia/ Materiais Cerâmicos.

Palavras-chave: espinélio, semicondutor, dopante.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar e caracterizar o sistema cerâmico semicondutor $Co_2Sn_{1-x}O_4$, sendo x correspondente ao dopante Nb_2O_5 cujas concentrações variaram de 0,01, a 0,1 mol, a fim de desenvolver termistores NTC com estrutura cerâmica do tipo espinélio. As composições foram processadas convencionalmente e sinterizadas a 1450°C. A microestrutura e a morfologia obtidas após sinterização foram analisadas por DRX e microscopia confocal, onde observou-se a formação do espinélio desejado, porém com a presença de fases secundárias devido as concentrações de dopante excederem o valor de solubilidade do cátion Nb^{5+} no Co_2SnO_4. Em relação às propriedades elétricas, as composições estudadas apresentaram comportamento NTC típico, resposta linear para a relação ln(R) *vs*. 1/T, o que indica a possibilidade de atuação do mecanismo de transporte por *hoping* dos pares Co^{2+}/Co^{3+} nos sítios octaédricos da estrutura do espinélio, e elevados valores para β em comparação a sistemas cerâmicos convencionais para esse tipo de dispositivo, o que indica alta sensibilidade a mudanças na temperatura e possibilidade de aplicação em faixas de temperatura mais elevadas.

Introdução

Com o grande avanço tecnológico na área da microeletrônica e processamento de dados, a necessidade de aperfeiçoamento de sensores para mensurar e controlar tais aplicações só tem aumentado. Sensores são dispositivos que convertem respostas físicas e químicas em respostas eletrônicas, tornando possível sua interpretação. Esses dispositivos devem apresentar alguns requisitos para assegurar um bom funcionamento e respostas precisas: alta sensibilidade, linearidade, ausência de histerese, reprodutibilidade, seletividade, ampla faixa de aplicação, estabilidade, longa vida de uso, baixo custo e dimensões e peso reduzidos. Nesse sentido, devido a apresentarem propriedades que satisfazem tais condições, os materiais cerâmicos têm sido vastamente aplicados como sensores. (1)

Termistores são resistores sensíveis a mudanças na temperatura, os quais são feitos a partir de materiais cerâmicos semicondutores. Dependendo do material, o termistor pode apresentar um coeficiente de temperatura positivo (PTC – *Positive Temperature Coefficient*) ou negativo (NTC – *Negative Temperature Coefficient*). No caso dos termistores NTC, eles são geralmente feitos a partir de óxidos de metais de transição com propriedades semicondutoras. Tais dispositivos sofrem uma queda na resistência elétrica com o aumento da temperatura e devido a apresentar uma relação não linear entre temperatura e resistência, o coeficiente de temperatura de um NTC muda com pequenas variações na temperatura, o que acaba limitando a aplicação desses dispositivos. (2), (3)

ISSN 1676-0093

Nesse sentido, com intuito de proporcionar melhoria na resposta semicondutora desses materiais, muitos estudos analisam o efeito da dopagem com óxidos de metais de transição. Assim, esse trabalho teve como objetivo estudar a influência causada ao dopar o sistema cerâmico $Co_2Sn_{1-x}O_4$ com o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), visando dispositivos com comportamento NTC e maiores sensibilidade e estabilidade.

Material e Métodos

Materiais

As matérias primas na forma de pó utilizadas para a obtenção das amostras foram: o óxido de cobalto, Co_3O_4 (Riedel); o óxido de estanho, SnO_2 (Cesbra); e o óxido de nióbio, Nb_2O_5.

Métodos

Inicialmente, foram formuladas uma série de composições com base no sistema cerâmico $Co_2Sn_{1-x}Nb_xO_4$ por meio da solução sólida de mistura de óxidos. Os óxidos de Co_3O_4, SnO_2 e Nb_2O_5 de grau analítico foram pesados estequiometricamente, tal como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Frações dos óxidos adicionados ao sistema $Co_2Sn_{1-x}Nb_xO_4$.

Nome Amostra	Nº de mols Nb_2O_5	Nº de mols Co_3O_4	Nº de mols SnO_2	$Co_{2-x}Sn_{1-y}Cu_xNb_yO_4$
1C0.01	0,01	2,00	0,99	$Co_2Sn_{0,99}Nb_{0,01}O_4$
1C0.05	0,05	2,00	0,95	$Co_2Sn_{0,95}Nb_{0,05}O_4$
1C0.1	0,10	2,00	0,90	$Co_2Sn_{0,1}Nb_{0,1}O_4$

Fonte: O autor.

A mistura de pós foi realizada em moinho de bolas, onde utilizou-se o álcool etílico P.A. como meio líquido para a moagem e mistura. As suspensões obtidas foram secas em estufa e ao pó seco obtido adicionou-se por meio de pulverização 7% em peso de plastificante e realizou-se uma posterior desaglomeração com uma peneira de #200 Mesh. Os pós sintetizados foram então prensados no formato de pequenas pastilhas, utilizando-se uma prensa hidráulica manual. Esses corpos de prova foram sinterizados na temperatura de 1450°C, com uma taxa inicial de 5°C/min com patamar de 60 min na temperatura de 350°C para remover-se o plastificante e, então, uma taxa de 10°C/min com patamar de 60 min na temperatura de 1450°C. A taxa de resfriamento foi a taxa natural do forno.

Para caracterização microestrutural e morfológica das amostras, realizou-se a análise de difração de raios X para a identificação das fases cristalinas formadas após a sinterização (equipamento “Ultima IV/ Rigaku” - C-LABMU) e utilizou-se um microscópio óptico confocal de varredura a laser (marca “Keyence” - CNPEM) para analisar a morfologia das amostras fraturadas. Por fim, para caracterização elétrica foi utilizada uma fonte programável da marca “Keithley” modelo 2410, a qual proporcionou medidas de tensão *vs*. corrente. Essas medidas foram realizadas em função do aumento da temperatura (ambiente a 300°C), sendo que a cada temperatura estabilizada foi aplicado o potencial elétrico e medida a corrente nesta temperatura.

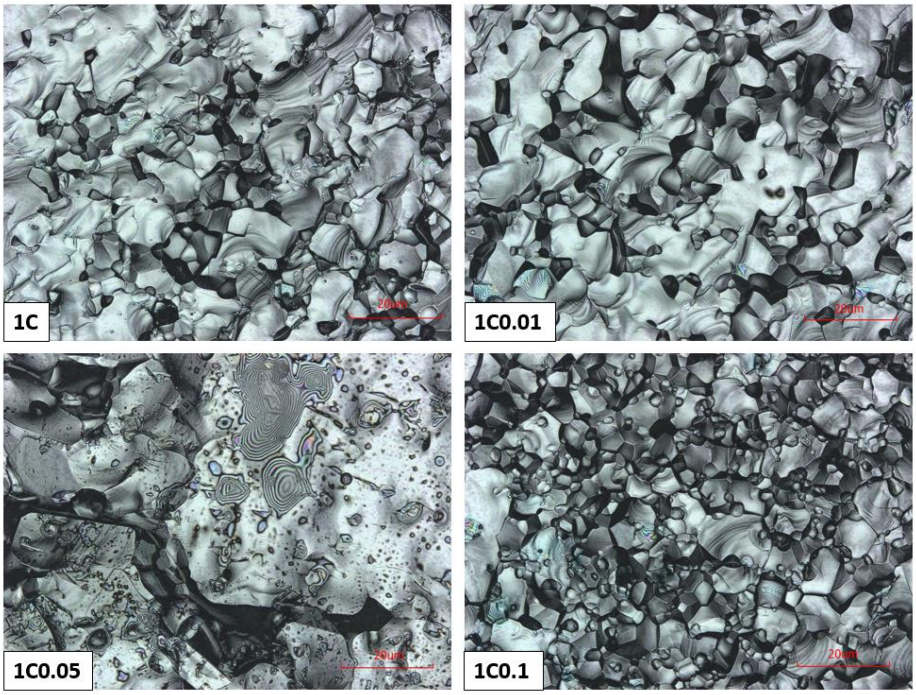
Resultados e Discussão

Ao realizar a análise de difração de raios X paras as composições estudadas, observou-se a formação da fase do tipo espinélio Co_2SnO_4 (ICSD

Collection Code: 185278), que era a fase desejada. Outra característica importante observada por essa técnica, foi o efeito do dopante, que mesmo a menor fração de Nb_2O_5 (0,01 mol) foi suficiente para segregar a fase SnO_2 (ICSD Collection Code: 92552). Contudo, para a amostra 1C0.1, a concentração de Nb_2O_5 foi muito elevada causando a formação da fase $Co_4Nb_2O_9$ (ICSD Collection Code: 27134) que apresenta a mesma estrutura cristalina que o coríndon.

A Figura 1 mostra as imagens obtidas com microscópio óptico confocal das superfícies fraturadas das amostras. Nota-se que 1C0.05 apresenta uma estrutura mais densa e com menor presença de poros, o que é um indício a maior densificação e possível maior condutividade elétrica.

Figura 1 – Imagens da superfície fraturada de corpos de prova feitos a partir das composições 1C, 1C0.01, 1C0.05 e 1C0.1 obtidas com microscópio óptico confocal com varredura a laser.



Fonte: O autor.

Através das curvas de R *vs*. T observa-se que para todas as composições a resistência elétrica diminui com o aumento da temperatura, comprovando assim o comportamento NTC esperado. Além disso, em temperatura ambiente as composições 1C0.1 e 1C0.05 apresentam a maior e a menor resistência elétrica, respectivamente. Em relação a ln(R) *vs*. 1/T, os dispositivos operam de maneira linear (característico do mecanismo de transporte por *small-polaron*) e apresentam uma resposta estável para uma ampla faixa de temperaturas (50 a 290°C). (4), (5) Assim, considerando essa faixa de temperaturas, determinou-se a constante termistora β, o coeficiente de temperatura α e a energia de ativação para todas as composições (Tabela 2).

Tabela 2 – Comparação entre as constantes termistoras determinadas para as amostras estudadas.

Composição	1C	1C0.01	1C0.05	1C0.1
$\beta_{50/290}$ (K)	7939	8570	6144	8194
α_{50} (%/K)	-7,60	-8,21	-5,88	-7,85
Ea (eV)	0,68	0,74	0,53	0,71

Fonte: O autor.

Pode-se dizer que a faixa de temperatura de aplicação do sistema cerâmico $Co_2Sn_{x-1}Nb_xO_4$ é facilmente modificada pela concentração de dopante utilizada. Um dispositivo com maior sensibilidade a variações na temperatura deve ter concentração de dopante por volta de $0<x<0,05$ mol de Nb_2O_5, porque apesar de a composição 1C0.05 apresentar uma morfologia ideal (densa e com poucos poros), se tem uma alta redução nas constantes β e α, e acima de 0,05 mol se tem três fases diferentes, o que não é o ideal para esse tipo de aplicação.

Conclusões

Foi possível a obtenção da fase Co_2SnO_4 do tipo espinélio para as amostras sintetizadas convencionalmente, entretanto, observou-se a formação de fases secundárias devido as concentrações de dopante estudadas excederem o valor de solubilidade do cátion Nb^{5+} no Co_2SnO_4. As amostras obtidas a partir da composição 1C0.05 apresentaram maior densificação e menor presença de poros, o que influenciou diretamente em seu comportamento elétrico.

Em relação as propriedades elétricas, todas as composições estudadas apresentaram comportamento NTC típico e uma resposta linear para a relação ln(R) *vs*. 1/T, o que indica a possibilidade de atuação do mecanismo de transporte por *hoping* dos pares Co^{2+}/Co^{3+} nos sítios octaédricos da estrutura do espinélio de Co-Sn. Além disso, as composições apresentaram elevados valores para β em comparação a sistemas cerâmicos convencionais para esse tipo de dispositivo, o que indica alta sensibilidade a mudanças na temperatura e possibilidade de aplicação em faixas de temperatura mais elevadas. Contudo, a fração de dopante ideal para o sistema cerâmico $Co_2Sn_{x-1}Nb_xO_4$ estima-se estar por volta de $0<x<0,05$ mol de Nb_2O_5, isso porque apesar de a composição 1C0.05 apresentar uma morfologia ideal para esse tipo de dispositivo (densa e com poucos poros), se tem uma alta redução nas constantes β e α, e acima de 0,05 mol se tem um dispositivo com três fases diferentes.

Agradecimentos

Aos professores pela incansável paciência, em especial ao meu orientador Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro. À Fundação Araucária pelo apoio financeiro. Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, ao C-LABMU e ao LNNano no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, pela disponibilidade das instalações para realização do projeto e de análises de caracterização.

Referências

1 NENOV, T., YORDANOV, S. P. **Ceramic Sensors**: Technology and Applications. CRC Press, jan. 1996, 379 p.

2 SAPOFF, M. Thermistor Thermometers: **The Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook**. v. 1 Boca Raton: CRC Press, 1999, 1932 p.

3 FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors**, ed. 2, New York: Springer-Verlag New York, Inc., 1996, 556 p.

4 LANFREDI, S.; GROSSO, R. L.; ANTUNES, A. C.; et al. Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa-Fe2O3 com coeficiente de temperatura negativo. **Cerâmica**, v. 54, n. 332, p. 443–450, 2008.

5 TIAN YANG; BO ZHANG; QING ZHAO; et al. New high temperature NTC thermistors based on the Mg(Al1−xCrx)2O4 ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 287–293, 2016.