INVESTIGAÇÃO DE SENSORES DE TEMPERATURA DO TIPO NTC A PARTIR DE ÓXIDO DE MANGANÊS E ÓXIDO DE COBALTO PARA APLICAÇÃO EM ALTAS E BAIXAS TEMPERATURAS

Denise Maria de Andrade (BIC/Fundação Araucária), 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: termistor NTC, dopantes, propriedades elétricas.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar e caracterizar o sistema cerâmico semicondutor $Co_{2-x}SnO_4$, a fim de desenvolver termistores NTC com estrutura cerâmica do tipo espinélio. As composições foram processadas convencionalmente e sinterizadas a 1450°C e a microestrutura dos corpos de prova obtidos foi caracterizada pela técnica de difração de raios X, onde se observou a formação da fase Co_2SnO_4 do tipo espinélio para todas as composições, entretanto, devido ao excesso de alguns dos compostos na formulação se observou a formação de fases secundárias não desejadas. Notou-se também o significativo efeito do CuO na melhora da sinterabilidade das amostras. Em relação às propriedades elétricas, os corpos de prova foram caracterizados eletricamente em função da temperatura para determinação dos parâmetros de sensibilidade térmica característicos de termistores do tipo NTC e notou-se que eles apresentavam resistência elétrica muito elevada, o que acarretava uma instabilidade em sistemas de medida pouco precisos, além de um comportamento elétrico anômalo ao observado em termistores NTC tradicionais, se observou uma transição PTC/NTC com o aumento da temperatura.

Introdução

Atualmente, sensores de temperatura têm sido muito utilizados em aplicações domésticas, industriais, médicas e laboratoriais, devido ao fato de se tratarem de situações que necessitam de um monitoramento e controle da temperatura precisos. Além disso, esses sensores vêm ganhando cada vez mais espaço, principalmente pela grande tendência de miniaturização de circuitos eletrônicos. (1)
Termistor é um elemento elétrico resistivo feito a partir de materiais semicondutores baseados em misturas de óxidos de metais de transição, sendo que o material utilizado determinará se o coeficiente de temperatura do dispositivo é positivo (PTC – *Positive Temperature Coefficient*) ou negativo (NTC – *Negative Temperature Coefficent*). Esses dispositivos são muito sensíveis e apresentam rápida resposta, o que justifica sua ampla aplicação. (2), (3)
Grande maioria dos termistores NTC comerciais atuais são feitos a partir de cerâmicas com estruturas do tipo espinélio e perovskita. O sistema cerâmico de $NiMn_2O_4$, por exemplo, do tipo espinélio é o mais estudado e o foco principal é aprimorar suas propriedades elétricas. (4) Entretanto, sua aplicação é limitada a temperaturas abaixo de 200°C, dessa forma, alguns pesquisadores propuseram composições baseadas no sistema $Fe_xNi_yMn_{3-x-y}O_4$, que apresentavam estrutura do

tipo espinélio para aplicações em altas temperaturas. Infelizmente, algumas propriedades termistoras desses materiais não eram estáveis em temperaturas abaixo de 400°C, o que limitava a faixa de temperatura de aplicação. (5)
Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de sensores de temperatura NTC, à base desses óxidos de metais de transição, onde se estudou o sistema cerâmico $Co_{2-x}SnCu_xO_4$, visando um dispositivo com uma maior sensibilidade e estabilidade térmica.

Materiais e Métodos

Materiais
As matérias primas utilizadas para a preparação das amostras foram: o óxido de cobalto, Co_3O_4 (Riedel); o óxido de estanho, SnO_2 (Cesbra); e o óxido de cobre, CuO (Labsynth).

Métodos
Inicialmente, foram formuladas uma série de composições com base no sistema cerâmico $Co_{2-x}SnCu_xO_4$. Os óxidos de Co_3O_4, SnO_2, CuO de grau analítico foram pesados estequiometricamente e as composições foram processadas convencionalmente por meio da mistura e moagem das matérias primas sólidas. 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 (12% de álcool polivinílico, 8% de etileno glicol e 80% de água), para posterior desaglomeração com uma peneira de #200 Mesh.
Realizou-se em seguida a análise de dilatometria para determinar a temperatura na qual se teria a maior taxa de densificação dos corpos de prova cerâmicos, para dessa maneira, utiliza-la como temperatura de sinterização. Para tanto, as amostras foram aquecidas até a temperatura de 1380°C (limite máximo do equipamento) e observou-se que as amostras não tinham atingido sua taxa máxima de densificação. Dessa forma, todas as amostras do sistema $Co_{2-x}SnCu_xO_4$ foram sinterizadas na mesma 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.
Devido ao fato de os equipamentos para realização da difração de raios X, tanto do CLABMU como do DEMA estarem em manutenção durante o todo o período de realização do projeto, realizou-se a análise de difração de raios X para a identificação das fases presentes após a sinterização somente para as amostras 1A e 1B, tal análise foi realizada com o equipamento do Departamento de Química.
Para caracterização elétrica das amostras utilizou-se uma fonte programável, a qual proporcionou medidas de voltagem x corrente. As amostras foram submetidas à aplicação de um potencial elétrico de 0 a 50 V e a cada ponto foi obtido a intervalos de 5 em 5 V, com um atraso de 10 ms/ponto. 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. Também foram realizadas medidas de impedância elétrica, onde as amostras foram submetidas à aplicação de um potencial elétrico com amplitude de 300 mV em frequências que iam de 1 MHz a 1 Hz em função da temperatura.

Resultados e Discussão

Análise das curvas dilatométricas

Por meio dessa análise observou-se que mesmo não se atingindo a temperatura de máxima densificação para as amostras 1A e 1B, a taxa de densificação na amostra 1B é maior para a faixa de temperaturas analisadas. Tal diferença também foi observada no maior valor médio de densidade aparente obtido para os corpos de prova com composição 1B após a sinterização em uma temperatura de 1450°C.

No caso das amostras dopadas com óxido de cobre, notou-se que com o aumento da fração de óxido de cobre se teve uma melhora na sinterabilidade dos corpos de prova cerâmicos, o que provavelmente causará diferenças significativas nas suas propriedades elétricas. Além disso, a taxa de densificação para essas composições é 100 vezes maior que para as amostras de composição 1A e 1B, evidenciando-se assim o significante efeito do óxido de cobre na melhora dessa propriedade.

Análise dos difratogramas de raios X

Para ambas as composições se observou nos difratogramas de raios X a presença do espinélio de Co_2SnO_4, que é a fase desejada para a obtenção do termistor NTC. Entretanto, tanto para a composição 1A como para a composição 1B se teve a formação de uma fase secundária, Co_3O_4 para a 1A e SnO_2 para a 1B devido ao excesso desses compostos nas formulações. Dessa forma, para se obter um dispositivo cerâmico somente com a fase Co_2SnO_4, deve-se levar em consideração a decomposição do Co_3O_4 na temperatura de 1000°C.

Comportamento Elétrico

Observou-se que cada composição apresentou uma faixa de temperaturas bem definida para apresentar o comportamento NTC desejado, isto é, uma queda na resistência elétrica com o aumento da temperatura que teve início por volta de 70°C para a composição 1A e por volta de 60°C e 120°C (dois picos) para a 1B. Além disso, se tem uma faixa de temperaturas onde os dispositivos apresentaram comportamento PTC, onde esse aumento da resistência elétrica com o aumento da temperatura foi observado na faixa da temperatura ambiente até 70°C para 1A e da temperatura ambiente até 60°C e de 75°C até 120°C para 1B.

Entretanto, os resultados obtidos por meio desse método apresentaram grande variação entre si, como observado no grande desvio determinado para as constantes termistoras (Tabela 1), o que levantou diversas hipóteses em relação a sua causa, além do fato da precisão do equipamento não ser suficiente para a alta resistência elétrica apresentada por ambas as composições.

Tabela 1 - Comparação entre as constantes termistoras determinadas para as amostras 1A e 1B.

	1A		1B	
	Valor médio	Desvio padrão	Valor médio	Desvio padrão
β (K)	4667	523	2627	829
α (%/K)	-0,053	0,005	-0,030	0,009
Ea (eV)	0,40	0,04	0,23	0,07

Fonte: O autor.

Nesse sentido, foram efetuadas algumas correções para se descobrir a fonte da grande variação, como a secagem das amostras e melhora do contato elétrico amostra/porta amostra, as quais tiveram pouca interferência nos resultados finais. Assim, visando a precisão do equipamento, os resultados obtidos por meio do

potenciostato mostraram além de um comportamento capacitivo, foi possível confirmar a existência de apenas um pico de transição PTC/NTC, confirmando-se assim os resultados obtidos para as amostras que tiveram o contato elétrico melhorado.
Como sugestão para futuros trabalhos seria descobrir a explicação para essa transição do comportamento elétrico para essas composições, se o mesmo é um comportamento intrínseco do material ou acontece devido a transformações microestruturais, como transformação de fase na faixa de temperaturas estudada.

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 ao excesso dos óxidos utilizados durante a formulação das composições. Dessa forma, para obtenção de um dispositivo cerâmico que apresente somente o espinélio de Co-Sn, deve-se formular uma composição considerando a reação de decomposição do Co_3O_4.
Os corpos de prova apresentaram boa sinterabilidade apesar de a temperatura de sinterização não ser a de maior densificação para as composições formuladas. E observou-se melhora significativa na sinterabilidade das amostras ao serem dopadas com CuO para a faixa de temperaturas analisadas.
Em relação as propriedades elétricas, as composições apresentaram resistência elétrica extremamente elevada, o que tornava as medidas muito instáveis se feitas em equipamento com baixa precisão. Além disso, os dispositivos caracterizados possuíam comportamentos elétricos anômalos em relação aos termistores NTC tradicionais, onde se observou uma transição de comportamento PTC/NTC com o aumento da temperatura e um comportamento capacitivo que pode ser corrigido por meio de tratamento térmico.

Agradecimentos

Aos professores pela incansável paciência, em especial ao meu orientador Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro. À Fundação Araucária pelo apoio financeiro. E ao todos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Referências

1 FETEIRA, A. Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, p. 967-983, 2009.
2 DANĚK, V. **Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes**. Elsevier Science, Amsterdam, p. 221-253, 2006.
3 BOYLESTAD, R. L.; NASHELSKY, L. **Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos**. 8ª ed. São Paulo: Pearson. 1999. 666 p.
4 CHENG, F. et al. Phase transition and electrical properties of $Ni_{1-x}Zn_xMn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) NTC ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 1374–1380, 2015.
5 LEE, W. PARK, J. NTC Thermistors of Y-Al-Mn-Fe-Ni-Cr-O Ceramics for Wide Temperature Range Measurement. **Proceedings of the 8th International Conference on Sensing Technology**, Liverpool, p. 307-310, set. 2014.