

TERMISTOR COM COEFICIENTE DE TEMPERATURA NEGATIVO BASEADO NA CERÂMICA DE $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ DOPADA COM METAIS DE TRANSIÇÃO

R. L. Grosso ^{1*}; S.R.M. Antunes ²; A. C. Antunes ²; S. Lanfredi ¹; M. A. L. Nobre ¹

¹ Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF

R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-080

² Departamento de Química – Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)

CEP: 84030-900, Ponta Grossa – PR

*robson_lopes01@hotmail.com

RESUMO

O antimoniato de zinco $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, um óxido do grupo dos espinélios, possui potencial aplicação como pigmento, sensor e catalisador. Neste trabalho foram investigadas as propriedades elétricas da cerâmica semicondutora de $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ dopada com Cu e Co, de estequiometria $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$, preparada por síntese química pelo método dos precursores poliméricos modificado. A caracterização elétrica foi realizada por espectroscopia de impedância, no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz, a partir de 298 K até 967 K. A resistência do grão exibiu um comportamento termistor com coeficiente de temperatura negativo. Duas regiões distintas foram identificadas na curva de resistência versus temperatura. Cada região mostrou diferentes valores do parâmetro β do termistor, sendo igual a 3747,9 no intervalo entre 356 K e 376 K e igual a 9936 K entre 712 K e 967 K. Os coeficientes de temperatura da resistividade α calculados a 376 K e 712 K são iguais a $-0,0265 \text{ K}^{-1}$ e $-0,0196 \text{ K}^{-1}$, respectivamente.

Palavras-chave: $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, espectroscopia de impedância, termistor NTC, espinélio, propriedades elétricas.

INTRODUÇÃO

O antimoniato de zinco, $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, um óxido com estrutura espinélio tipo inverso, apresenta grande potencial em aplicações tecnológicas, principalmente na área de eletrocerâmicas ⁽¹⁻⁴⁾. Óxidos do tipo espinélio, com fórmula geral AB_2O_4 , apresentam estrutura similar ao mineral MgAl_2O_4 . Esse grupo pode ser subdividido em vários subgrupos, dependendo do tipo e distribuição dos cátions dentro da estrutura cristalina. De acordo com a distribuição dos cátions Zn^{2+} , a cerâmica de

$\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ é classificada como espinélio tipo inverso, onde 2/3 dos cátions Zn^{2+} estão localizados nos sítios tetraedrais, enquanto 1/3 dos cátions Zn^{2+} e todos os cátions Sb^{2+} situam-se nos sítios octaedrais ⁽²⁾. Alguns espinélios têm potencial aplicação como cerâmicas semicondutoras. O comportamento elétrico destes materiais é típico de varistor cerâmico à base de ZnO , o qual é um dispositivo eletrocerâmico, que exibe como característica, uma elevada não linearidade na curva tensão-corrente ⁽⁵⁾. Estes materiais apresentam-se eficientes sensores de temperatura ⁽⁶⁾. Distintas propriedades elétricas e dielétricas entre as regiões de grão e contorno de grão têm sido descritas na cerâmica de $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. Isto é uma forte evidência de que o fenômeno de contorno de grão é uma propriedade intrínseca deste espinélio ^(1,4). Outro conjunto de espinélio exibe propriedades intrínsecas de termistores com coeficiente de temperatura negativo (NTC) ⁽⁴⁾.

Existem dois tipos de termistores: os termistores com coeficiente negativo de temperatura (NTC) e os termistores com coeficiente positivo de temperatura (PTC). A Figura 1 mostra o comportamento qualitativo dos termistores em relação à variação da resistência R com a temperatura.

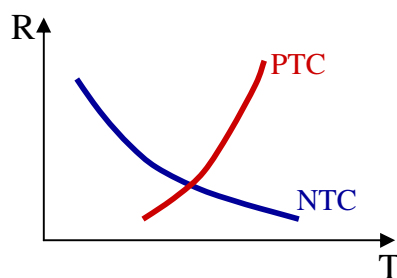


Figura 1. Ilustração do comportamento termistor NTC e PTC em função da temperatura.

A resistividade e a estabilidade elétrica desses materiais dependem de alguns fatores, tais como: composição, homogeneidade, estado de oxidação dos cátions em coordenações específicas e fases secundárias. A preparação de óxidos policátions a partir dos métodos convencionais requer elevadas temperaturas de sinterização para que a reação de estado sólido seja eficiente. Temperaturas de preparação mais baixas e controle estequiométrico, adequados à obtenção de soluções sólidas de pós nanométricos, podem ser obtidos através de rotas de síntese química.

Dentre os métodos de preparação de pós nanométricos, o método dos precursores poliméricos, conhecido como Pechini ⁽⁷⁾, pode ser aplicado com sucesso, pois permite a obtenção do óxido desejado com controle estequiométrico a nível molecular, além de diminuir a temperatura de sinterização.

Neste trabalho foram investigadas as propriedades elétricas da cerâmica à base de antimonato de zinco, com estequiometria $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$, obtida pelo método Pechini modificado. A caracterização elétrica, a alta temperatura, foi realizada pela técnica de espectroscopia de impedância.

MATERIAIS E MÉTODOS

O $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ foi preparado pelo do método dos precursores poliméricos modificado ⁽⁸⁾, utilizando como reagentes de partida: acetato de zinco $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nitrato de cobre II $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, etilenoglicol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e óxido de antimônio Sb_2O_3 . A relação entre ácido cítrico e etileno glicol foi de 60 % em massa de ácido cítrico e 40 % de etilenoglicol. Os sais de acetato de zinco, nitrato de cobre e nitrato de cobalto, assim como o ácido cítrico, foram dissolvidos em etilenoglicol a 343 K, enquanto a solução foi continuamente agitada em um béquer. Devido à baixa solubilidade do acetato de zinco em etilenoglicol foi adicionado ácido nítrico em quantidade suficiente para maior eficiência da solubilização do soluto.

Em seguida, uma quantidade estequiométrica de Sb_2O_3 , bem como água destilada e excesso de ácido nítrico foram adicionados sob constante agitação e aquecimento. Após a completa dissolução do óxido, foi obtida uma solução clara e límpida, fixou-se a temperatura a 373 K promovendo a formação de uma resina polimérica (poliéster). Essa resina foi lentamente aquecida em forno tipo mufla (3 K/min) até 623 K, permanecendo nesta temperatura por uma hora. O material resultante constitui-se no precursor da fase cristalina, o qual foi desaglomerado em um almofariz de ágata e então calcinado a 1173 K durante 1 h. Por último, o pó nanométrico calcinado foi prensado uniaxialmente em forma de pastilhas e então, sinterizado a 1273 K por 2 horas.

Caracterização Elétrica

As medidas elétricas foram realizadas em uma amostra com dimensão de 7 mm de diâmetro e 4 mm de espessura, utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância. A limpeza da amostra foi realizada em acetona (P.A.) por vibração ultrasônica e em seguida seca em estufa a 373 K. A deposição dos eletrodos em faces opostas da pastilha foi realizada com a aplicação de pasta de platina tipo TR-7905, marca Tanaka. A eliminação da fração orgânica foi realizada a 1073 K por 30 minutos. As medidas foram realizadas em atmosfera de ar, no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz, com um potencial aplicado de 500 mV, utilizando-se um analisador de impedância Alpha N High Resolution Dielectric Analyzer da Novocontrol. A amostra foi colocada em um porta-amostras com a configuração de dois eletrodos. As medidas foram realizadas entre 298 K e 967 K. Para cada medida utilizou-se um tempo de estabilização térmica de 1 hora. As medidas de impedância do $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ foram realizadas em um ciclo térmico (aquecimento-resfriamento). Os dados foram analisados utilizando-se o programa Equivcrt ⁽⁹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra os diagramas de impedância da cerâmica de $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ em várias temperaturas. Os diagramas mostram um fenômeno de descentralização, no qual o centro do semicírculo é posicionado abaixo do eixo real.

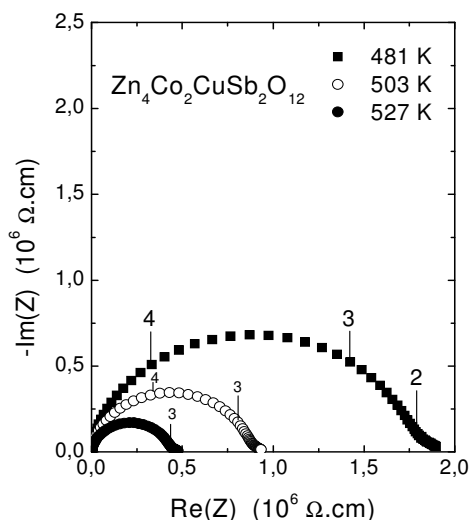


Figura 2. Diagramas de impedância do $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ obtido a várias temperaturas, os números 2, 3 e 4 equivalem ao $\log_{10}$ da frequência correspondente.

Este comportamento obedece a uma resposta empírica de Cole-Cole ⁽¹⁰⁾. Considerando as eletrocerâmicas, o fenômeno de descentralização é tipicamente correlacionado à distribuição do tempo de relaxação. Esta forma de diagrama sugere que a resposta elétrica é composta por, pelo menos, dois semicírculos, com ambas contribuições exibindo certo grau de sobreposição e descentralização.

As contribuições do grão e contorno de grão foram determinadas através do ajuste dos diagramas de impedância, utilizando-se o formalismo de Boukamp. Neste formalismo, o caráter não ideal do fenômeno de polarização é representado pelo parâmetro Q . Q pode ser interpretado como uma capacitância não ideal (C), sendo fisicamente determinada através dos parâmetros Y_o e expoente n com $n \leq 1$. O Y_o tende a uma capacitância ideal, quando o expoente n aproxima-se do valor 1. Assim, o caráter não ideal de Q é somente associado à distribuição dos tempos de relaxação, o qual é responsável pela descentralização do semicírculo. A impedância de um circuito $RQ(Y_o, n)$ em série, no formalismo de Boukamp é dado na forma mais geral pela seguinte equação:

$$Z = R_1 + \frac{R}{1 + RY_o(j\omega)^n} \quad (A)$$

onde R_1 é ponto que intercepta a curva à alta frequência com o eixo real. Os parâmetros R , Y_o e n são extraídos do ajuste teórico dos diagramas. O parâmetro C é determinado através da seguinte equação:

$$C = R \left(\frac{1-n}{n} \right) Y_o \left(\frac{1}{n} \right) \quad (B)$$

O tempo de relaxação (τ) pode ser determinado pela equação $\tau = RC$. Neste trabalho, o expoente n da contribuição do grão é próximo a 1, dependente da temperatura. A capacitância do grão tem sido determinada a partir de um método alternativo ^(2,3), sendo igual aos valores derivados através da equação (B), dados não mostrados. Os dados experimental e teórico do diagrama de impedância medido a 431 K são mostrados na Figura 3.

A resposta elétrica do $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ é bem representada por dois circuitos equivalentes RQ paralelos em série. A primeira contribuição (baixa frequência $< 10^4$ Hz) representa a contribuição do contorno de grão para a resposta elétrica. A segunda resposta (alta frequência $> 10^4$ Hz) corresponde às propriedades específicas do grão.

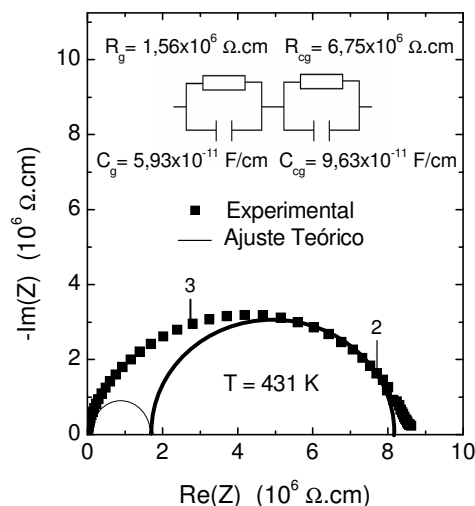


Figura 3. Curvas teórica e experimental do $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ com correspondente circuito equivalente obtido a 431 K, os números 2 e 3 equivalem ao $\log_{10}$ da frequência correspondente.

A Figura 4 mostra a resistividade do grão em função da temperatura. Uma diminuição de 6 ordens de magnitude é observada com o aumento da temperatura. Esse comportamento, típico de termistores NTC, é similar ao encontrado para o espinélio tipo inverso de $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ⁽¹⁻⁴⁾. Em geral, o comportamento NTC ⁽⁶⁾ é atribuído a um mecanismo de condução do tipo *hopping* ⁽¹¹⁾. A curva exibe anomalias acima de 712 K. Esse comportamento sugere um fenômeno de transição de fase do tipo ordem-desordem, o qual requer um amplo intervalo de temperatura ⁽¹²⁾. Baseando-se, no intervalo de temperatura, outro processo físico-químico pode influenciar os fenômenos observados, como óxido-redução dos cátions de antimônio ^(1,3). A transição de fase é um fenômeno favorável devido ao caráter aberto da estrutura, e o grande número de sítios vacantes. O mecanismo de condução, sendo do tipo *hopping*, requer que cátions de valências distintas que ocupem os buracos octaédrais ⁽¹¹⁾. Em $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ todos os cátions antimônios (Sb^{5+}) ocupam sítios octaédrais. No entanto, a presença do Sb^{3+} tem sido descrita ⁽¹³⁾.

Neste ponto existe uma perda de correlação entre o mecanismo de condução e tipo de defeito, desde que o *hopping* do portador pode ocorrer entre cátion com valência diferindo da unidade. A existência do Sb^{4+} tem sido proposta, a qual desempenha a ligação necessária à aproximação física para o mecanismo de condução baseado no processo tipo *hopping* ⁽²⁾.

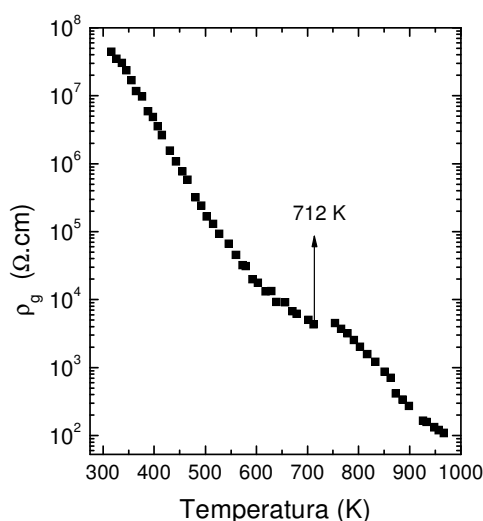


Figura 4. Resistividade do grão em função da temperatura.

A Figura 5 mostra a condutividade elétrica do grão em função da temperatura. O comportamento observado segue a seguinte equação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (C)$$

onde σ_0 representa o fator pre-exponencial e E_a , k e T são, respectivamente, a energia de ativação do processo de condução, a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta.

O diagrama de Arrhenius mostra duas regiões lineares com diferentes inclinações, posicionadas ao redor de uma região de transição. A cerâmica de $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ apresenta diferentes valores para a E_a nas regiões de baixa temperatura (≤ 376 K) e a alta temperatura (≥ 712 K), sendo iguais a 0,27 eV e 1,18 eV, respectivamente.

A anomalia observada a 712 K é muito próxima da região de anomalia observada para o $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, igual a 723 K ^(1,3,4).

Dessa forma, as anomalias observadas no diagrama de Arrhenius da condutividade da cerâmica de $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ sugerem fenômenos de transição de fase. O fenômeno de transição pode ser atribuído ao processo de ordem-desordem, comum em alguns óxidos com estrutura de espinélio tipo inverso ⁽¹²⁾.

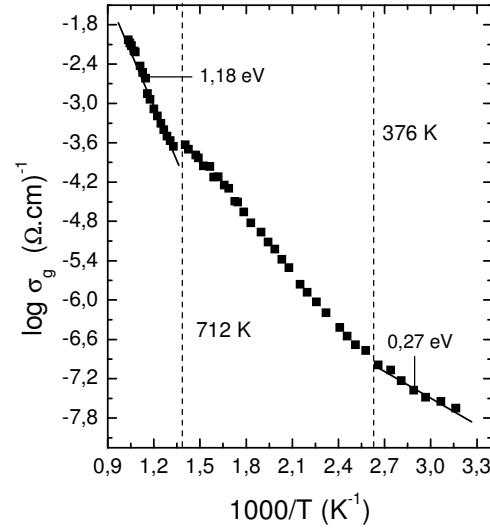


Figura 5. Curva logarítmica da condutividade do grão contra o recíproco da temperatura.

A relação entre resistência e temperatura para um termistor com coeficiente negativo de temperatura é expressa pela seguinte equação:

$$R_T = R_N \exp \left[\beta \left(\frac{T_N - T}{TT_N} \right) \right] \quad (\text{D})$$

onde R_T é a resistência a temperatura T , R_N é a resistência a temperatura T_N conhecida, e β é um parâmetro característico do termistor. Reescrevendo e rearranjando os termos da Equação (D) β pode ser derivado por:

$$\beta = \left[\left(\frac{TT_N}{(T_N - T)} \right) \right] \ln \left(\frac{R_T}{R_N} \right) \quad (\text{D})$$

A sensibilidade do termistor é definida pelo coeficiente de temperatura da resistividade α , o qual pode ser expresso em função do parâmetro β , de acordo com a seguinte relação:

$$\alpha = \left(\frac{1}{R} \right) \left[\frac{d(R)}{dT} \right] = -\frac{\beta}{T^2} \quad (E)$$

O parâmetro β , calculado pela Equação (D) no intervalo de 356 K e 376 K, para o $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ é igual a 3747,9 K. Enquanto que para o intervalo de 712 K a 967 K, o valor de β é igual a 9936 K. Os coeficientes de temperatura da resistividade α calculados a 376 K e 712 K são iguais a $-0,0265 \text{ K}^{-1}$ e $-0,0196 \text{ K}^{-1}$, respectivamente.

CONCLUSÃO

A cerâmica de $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ apresentou comportamento termistor com coeficiente de temperatura negativo (NTC). O $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$ apresenta propriedades semicondutoras, de acordo com o mecanismo tipo *hopping*. As transições de fases presentes no intervalo de temperatura entre 376 K e 712 K, podem ser associadas ao processo de ordem-desordem.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da FAPESP e CNPq. A Novocontrol GmbH pelas facilidades.

REFERÊNCIAS

- (1) NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Thermistor ceramic with negative temperature coefficient based on $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$: an inverse spinel-type phase. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 3, p. 451-453, 2002.
- (2) NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. New evidence of grain boundary phenomenon in $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ceramic: an analysis by impedance spectroscopy. **Materials Letters**, v. 50, p. 322-327, 2001.
- (3) NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Grain boundaty electric characterization of $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ semiconducting ceramic: a negative temperature coefficient thermistor. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 9, p. 5576-5582, 2003.

- (4) NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Electrical characterization by impedance spectroscopy of $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ceramic. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 151-155, 2003.
- (5) NOBRE, M. A. L.; DIAS, A. N. C.; BALAN, A. M. O. A.; LANFREDI, S. Engenharia de microestrutura em varistor à base de ZnO: evidências de homogeneidade e correlação com reações químicas. **Cerâmica**, v. 51, p. 13-18, 2005.
- (6) BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronic**. 3. ed. Nova York: Marcel Dekker, 2004.
- (7) PECHINI, M. – US PAT. Nº 3.330.697, 1967.
- (8) NOBRE, M. A. L. Varistores à Base de ZnO obtidos a partir das fases ZnSb_2O_6 e $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$: correlação entre fases, microestrutura e propriedades elétricas. 1999. 202 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- (9) BOUKAMP, B. A. - Equivalent circuit - EQUIVCRT Program – Users manual, v. 3, University of Twente-Holand, Enschede, 97 p., 1989.
- (10) COLE, KENNETH S.; COLE, ROBERT H. Dispersion and absorption in dielectrics: I. Alternating current characteristics. **Journal of chemical physics**, v. 9, p. 341-351, 1941.
- (11) FAGAN, J. G.; AMARAKOON, V. R. W. Reliability and reproducibility of ceramic sensors. 1. NTC thermistors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 72, n. 1, p. 70-79, 1993.
- (12) HAAS, C. Phase transitions in crystals with spinel structure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 26, n. 8, p. 1225, 1965.
- (13) EZHILVALAVAM, S.; KUTTY, T. R. N. Low-voltage varistors based on zinc antimony spinel $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 19, p. 2693-2695, 1996.

THERMISTOR WITH NEGATIVE TEMPERATURE COEFFICIENT BASED ON $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ CERAMIC DOPED WITH TRANSITION METALS

ABSTRACT

Zinc antimoniate $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, an oxide of spinel group, shows great potencial for application such as pigment, sensor and catalyst. In this work was investigated the electric properties of the semiconductor ceramic $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ doped with Cu and Co, $\text{Zn}_4\text{Co}_2\text{CuSb}_2\text{O}_{12}$, prepared by chemical synthesis based on the modified polymeric precursors method. Electric characterization was performed by impedance spectroscopy in the fequency range from 5 Hz to 13 MHz, at temperature from 298 K to 967 K. Grain resistance exhibits thermistor behavior with a negative temperature coefficient (NTC). Two distinct regions on the resistance curve were identified. Each region shows different thermistor characteristic parameter β being equal to 3747.9 K between 356 K to 376 K and equal to 9936 K between 712 K to 967 K. The temperature coefficient of the resistivity α calculated to 376 K and 712 K are equal to -0.0265 K^{-1} and -0.0196 K^{-1} , respectively.

Key-words: $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, impedance spectroscopy, NTC thermistor, spinel, electric properties.