

Revisão - Efeito dos metais doadores nas propriedades elétricas e microestruturais dos varistores cerâmicos à base de SnO₂

(Review - Effect of donor metals on the electrical and microstructural properties of SnO₂-based ceramic varistors)

M. M. Oliveira¹, J. H. G. Rangel¹, V. C. de Sousa², E. Longo³, R. N. R. Filho⁴

¹CEFET-MA - DAQ, Av. Getúlio Vargas 04, S. Luís, MA 65025-001

²DEMAT, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Campus do Vale
Av. Bento Gonçalves, 9500, Setor 4, P. 74, 1º andar, S. 213, Porto Alegre, RS

³CMDMC, LIEC, Instituto de Química, UNESP, C.P. 355, Araraquara, SP 14801-907

⁴Centrais Elétricas do Norte do Brasil S/A - ELETRONORTE, Av. dos Jequitibás, S. Luís, MA 65040-460

Resumo

O estudo da adição de dopantes trivalentes é uma das principais pesquisas na área de varistores. Vários autores têm buscado entender os efeitos destes dopantes nas propriedades elétricas e microestruturais destas cerâmicas eletrônicas. Tanto metais de transição quanto terras raras são adicionados em cerâmicas à base de SnO₂ a fim de verificar o seu comportamento. O que se tem observado é que alguns destes óxidos tais como Cr₂O₃ e La₂O₃ melhoram significativamente as propriedades elétricas dos varistores, enquanto que outros como o Bi₂O₃ e Er₂O₃, por exemplo, não produzem tal efeito. A evolução do desempenho do comportamento varistor tem sido também atribuída às espécies de oxigênio produzidas pela reação com estes dopantes. Esta revisão apresenta resultados de estudos recentes do comportamento varistor frente a adição de metais doadores.

Palavras-chave: varistores, propriedades elétricas, microestrutura.

Abstract

The study of trivalent donor dopants is one of the main research subjects in the varistor area. Several researchers have been studying these dopants aiming at a better understanding of the effects of their addition on the electrical and microstructural properties of these electronic ceramics. Both transition and rare earth metals have been added to SnO₂-based ceramics with the purpose of assessing their behavior. It has been observed that some of these oxides, such as Cr₂O₃ and La₂O₃, improve significantly the electrical properties of the varistors, whereas other oxides, such as Bi₂O₃ and Er₂O₃, for example, do not produce such effect. Improvements in the varistor behavior have been attributed to the different oxygen species produced by the reactions with these dopants. This review shows what has been studied recently, in terms of the dopants incorporated into the SnO₂-based varistor lattices.

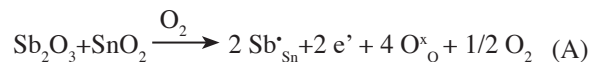
Keywords: varistors, electrical properties, microstructure.

O EFEITO DOS DOPANTES TRIVALENTES

A influência de óxidos trivalentes nas propriedades dos varistores vem sendo estudada por vários autores [1-4, 7, 10, 12, 13, 22]. Estes óxidos não são apenas incorporados na composição química dos varistores para diminuir a resistividade elétrica dos grãos melhorando a não linearidade, mas também para aumentar a energia da barreira de voltagem devido a segregação do metal na junção grão-grão.

O comportamento do Sb₂O₃ em substituição ao Nb₂O₅ em sistemas à base de SnO₂ foi estudado [3]. Quando o óxido de estanho foi dopado com Sb₂O₃ e CoO foi verificado um alto coeficiente não linear ($\alpha = 30$) e um campo elétrico de ruptura de 120 V.mm⁻¹. A adição do CoO levou à criação de vacâncias de oxigênio que, além de contribuir com o processo de sinterização do SnO₂, também contribuiu com

a formação da barreira de voltagem grão-grão. O óxido de antimônio agiu como doador, aumentando a condutividade do óxido de estanho. Em pequenas concentrações, como pentavalente, o antimônio está presente de acordo com a reação abaixo:



Por meio dessa equação pode-se observar que numa atmosfera rica em O₂ há a formação de defeitos substitucionais e elétrons livres, que pode melhorar as características elétricas destas cerâmicas.

Outro dopante trivalente amplamente avaliado para promover melhores características a varistores SnO₂ é o Bi₂O₃, que quando adicionado ao sistema (98,95-x) mol%

$\text{SnO}_2 + 1,00 \text{ mol\% CoO} + 0,05 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5 + x \text{ mol\% Bi}_2\text{O}_3$, com $x = 0/0,05/0,10/0,30/0,50$, obteve-se uma variação em α entre 8 e 10 e E_r entre 880 e 1178 V.cm^{-1} . Outra observação importante é que o Bi promoveu o crescimento do tamanho médio de grão e não formou fase líquida no processo de sinterização [4].

Ao adicionar Co_2O_3 em varistores à base de SnO_2 dopados com Ta_2O_5 , foram observadas significantes variações nas propriedades microestruturais e elétricas deste material [5]. Para amostra dopada com 0,1 mol% Co_2O_3 , foi encontrado um coeficiente de não linearidade igual a 33 e um alto campo elétrico de ruptura ($E_r = 872 \text{ V.mm}^{-1}$), além de uma baixa constante dielétrica relativa $\epsilon_r = 598$ (medida a 1 kHz). Contudo, esta percentagem de dopante não foi suficiente para densificação da cerâmica à base de SnO_2 . A densidade relativa desta amostra foi 85,8% menor que nas dopadas com 0,3/0,5/1,2 mol%, que foram em torno de 98%. O alto campo elétrico de ruptura e a baixa constante dielétrica relativa para as amostras dopadas com 0,1 mol% Co_2O_3 foram principalmente atribuídos à baixa densificação e ao pequeno tamanho médio de grão. As medidas de altura da barreira de potencial, ϕ_b , e resistência de contorno de grão, R_{GB} , indicaram que $\text{Co}^{x}_{\text{Sn}}$ deve estar localizado na camada de depleção, sendo importante para formação da barreira de potencial no contorno de grão.

O varistor 98,85% SnO_2 , 1,0% CoO , 0,05% Ta_2O_5 , 0,10% Cr_2O_3 sinterizado a 1350 °C por 2 h com taxa de resfriamento de 2, 10 e 15 °C min^{-1} foi analisado [6]. Foi verificado o comportamento varistor somente quando foram usadas taxas de 2 °C. min^{-1} ($\alpha = 2$ e $E_r = 4670 \text{ V cm}^{-1}$) e 10 °C. min^{-1} ($\alpha = 24$ e $E_r = 5530 \text{ V cm}^{-1}$).

Para avaliar a substituição do Nb por Ta, foram estudadas as características elétricas do sistema SnO_2 . CoO . Ta_2O_5 dopado com 0,05 mol% de Cr_2O_3 e Al_2O_3 [7]. Foram determinados $\alpha = 28$ e $E_r = 2400 \text{ V.cm}^{-1}$ para o sistema dopado com Cr_2O_3 e $\alpha = 12$ e $E_r = 2016 \text{ V.cm}^{-1}$ para o sistema dopado com Al_2O_3 .

Posteriormente, ao estudar o sistema 98,90% SnO_2 , 1,00% CoO , 0,05% Nb_2O_5 , 0,05% Cr_2O_3 , foi verificado que o valor da voltagem por barreira, v_b , variava com o tempo de sinterização [8]. Barreiras elétricas estáveis entre 2,0 e 2,4 V/barreira produziam varistores com coeficientes não lineares maiores que 35, independentemente da temperatura de sinterização. A variação do tamanho médio de grão em relação ao tempo de sinterização foi de 45,1% para sinterização a 1300 °C e 33,6% para a sinterização a 1350 °C, considerando um tempo mínimo de 1 h e um máximo de 12 h, com consideráveis variações nos respectivos campos elétricos de ruptura, mostrando assim que o tempo de sinterização é uma variável muito importante e que não pode ser desprezado no projeto de produção de varistores à base de SnO_2 .

Avaliando o efeito do Cr_2O_3 , foi estudado o mesmo sistema variando a concentração em 0/0,05/0,06/0,065/0,07 mol% Cr_2O_3 a uma temperatura de sinterização de 1350 °C e patamar para sinterização de 1 h [9]. Foi encontrado que o

campo elétrico de ruptura aumentava de 400 a 1000 V.mm^{-1} . Foi observado que a permissividade elétrica relativa passa de 2022 a 147 com o aumento da concentração de Cr_2O_3 de 0 a 0,07 mol%. Para a concentração de 0,06 mol% Cr_2O_3 foi encontrado um coeficiente não linear 52. Estes resultados são extremamente interessantes, visto que em sistemas varistores dopados com Cr_2O_3 o excesso de oxigênio no contorno de grão pode ser controlado pela presença de átomos de cromo segregados ou precipitados como uma nova fase [10-13].

Foi também investigado como a adição de Cr_2O_3 afetava a heterogeneidade microestrutural e características não ohmicas de $\text{SnO}_2(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}$ com x variando de 0 a 1 mol% [14]. A presença de cromo promoveu um efeito significativo na característica não ohmica quando $x = 1$. Entretanto, essa característica diminuiu quando x variou de 1 a 0. Tal comportamento foi explicado considerando o aumento das junções heterogêneas dentro do sistema, acompanhado pelo excesso de precipitados no ponto tripla na região de contorno de grão devido ao MnO. A presença destes precipitados causou um aumento na corrente de fuga em resposta da criação de barreiras não efetivas. O efeito produzido pelo tratamento térmico deste sistema em atmosferas ricas em oxigênio e nitrogênio sugere que o Cr_2O_3 é mais susceptível ao oxigênio, que se concentra no contorno de grão melhorando as propriedades não ohmicas do sistema.

O efeito na microestrutura e propriedade elétrica do sistema SnO_2 dopados com CoO e Ta_2O_5 com a adição de Gd_2O_3 foi estudado [15]. O campo elétrico de ruptura aumentou significativamente de 720 V.mm^{-1} para 1445 V.mm^{-1} e sua constante dielétrica relativa diminuiu de 833 a 330 para concentração de Gd_2O_3 superior a 1,2 mol%. O significativo decréscimo no tamanho médio de grão foi observado e atribuído à segregação de Gd_2O_3 no contorno de grão. Para concentração de 0,8 mol% Gd_2O_3 encontraram $\alpha = 24,0$ e $E_r = 1125 \text{ V.mm}^{-1}$ e para 1,2 mol% 23,0 e 1355 V.mm^{-1} , respectivamente.

O efeito de Dy_2O_3 na microestrutura e nas propriedades elétricas de varistores à base de SnO_2 também tem sido estudado [16]. As amostras com 1 mol% de Dy_2O_3 no sistema (99,15-x)% SnO_2 , 0,75% Co_2O_3 , 0,1% Nb_2O_5 , x% Dy_2O_3 apresentaram a melhor não linearidade com alto valor de α (26,3). O tamanho médio de grão diminuiu de 16,7 para 8,3 μm e o campo elétrico de ruptura aumentou de 177,9 para 742,2 V.mm^{-1} .

O efeito de Er_2O_3 também foi investigado no sistema varistor SnO_2 . CoO . Ta_2O_5 sinterizado a 1400 °C [17]. Foi reportado que todas as amostras apresentaram uma excelente característica não linear e a amostra com 0,5 mol% Er_2O_3 apresentou um alto coeficiente não linear (43,7). Com o aumento da concentração do Er_2O_3 de 0,10 para 1,0 mol% o tamanho médio de grão diminuiu de 21,2 para 10,6 μm e o campo elétrico de ruptura aumentou de 208 para 459 V.mm^{-1} , enquanto que a permissividade elétrica relativa caiu de 2440 para 1210.

O efeito do Er_2O_3 no sistema (98,25 - x) SnO_2 + 0,75% Co_2O_3 + 0,1% Nb_2O_5 + x% Er_2O_3 , com $x = 0/0,1/0,5/$

1,0/2,0 foi estudado [18]. Foi observado o mesmo efeito nas temperaturas de sinterização 1250, 1300 e 1350 °C. Para todas as amostras a densidade relativa foi maior que 98% e o coeficiente não linear medido ficou em torno de 16. Foi observado que a adição de Er_2O_3 promoveu um grande efeito nas propriedades elétricas do sistema, aumentando substancialmente o campo elétrico de ruptura e baixando significativamente a resistividade.

Os sistemas varistores $\text{SnO}_2\cdot\text{Co}_3\text{O}_4\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (SCNF) e $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (SZNF) foram estudados por meio de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão a fim de verificar a possibilidade de existência de uma segunda fase nas regiões de grão e de contorno de grão [19]. Foi observada a formação da fase $\text{Co}_{1,5}\text{FeSn}_{0,5}\text{O}_4$ para o sistema SCNF e Zn_2SnO_4 para o SZNF, associando-as à melhora da não linearidade dos sistemas varistores. Para o sistema contendo Y_2O_3 , além da fase pirocloro, $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, também foram observadas partículas de Co_2SnO_4 , fases estas que também promovem significativamente as propriedades elétricas do varistor [20].

Foi adicionado La_2O_3 em quantidades de 0,05 a 0,075 mol% ao sistema (98,95-x)% $\text{SnO}_2\cdot 1,0\%$ $\text{CoO}\cdot 0,05\%$ $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot x\%$ La_2O_3 [21]. As amostras foram sinterizadas por 2 h a 1300 °C. A adição de La_2O_3 inibiu o crescimento de grão e induziu um aumento na porosidade intergranular para concentrações maiores que 0,05 mol%. As amostras dopadas com 0,05 mol% La_2O_3 apresentaram $\alpha = 16,8$ e $E_r = 3369 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ e as amostras dopadas com 0,075 mol% de La_2O_3 $\alpha = 12,7$ e $6536 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Portanto, houve um aumento

do coeficiente de não linearidade e campo elétrico de ruptura ao sistema ternário usado como base cujo α era igual a 8 e E_r igual a $1870 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Foi também investigada a presença de uma segunda fase em sistemas varistores de composição molar 98,665% $\text{SnO}_2 + 1,00\%$ $\text{CoO} + 0,035\%$ $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 0,30\%$ X, X = La_2O_3 ou Pr_2O_3 (SCNLa ou SCNPr) [22]. Para estes sistemas, foram encontradas as fases Co_2SnO_4 e $\text{Pr}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ por meio da técnica de espectrometria de energia dispersiva, indicando principalmente que tais precipitados se encontravam nas junções triplas da microestrutura. Não foi encontrada uma fase secundária tal como $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, possivelmente devido à formação de uma solução sólida de La_2O_3 com SnO_2 . Outros autores têm estudado o comportamento de La_2O_3 e observado que a adição deste dopante inibe o crescimento de grão e melhora as propriedades não lineares dos varistores [23, 24]. A micrografia por MET pode ser observada na Fig. 1.

O efeito de In_2O_3 também tem sido investigado [24, 25]. Em sistemas à base de SnO_2 contendo Co_2O_3 e Nb_2O_5 sinterizados a 1350 °C, no qual um α máximo de 20,4 foi encontrado para concentração de 0,05 mol% de In_2O_3 e o tamanho médio de grão tem diminuído com a adição de maiores concentrações, assim como a permissividade dielétrica relativa. Já quando adiciona a varistores contendo Ta_2O_5 , em substituição ao Nb_2O_5 , obtém-se coeficiente não linear em torno de 51. Porém, o comportamento da permissividade relativa e tamanho médio de grão são os mesmos.

A dopagem com Pr_2O_3 também tem sido estudada em

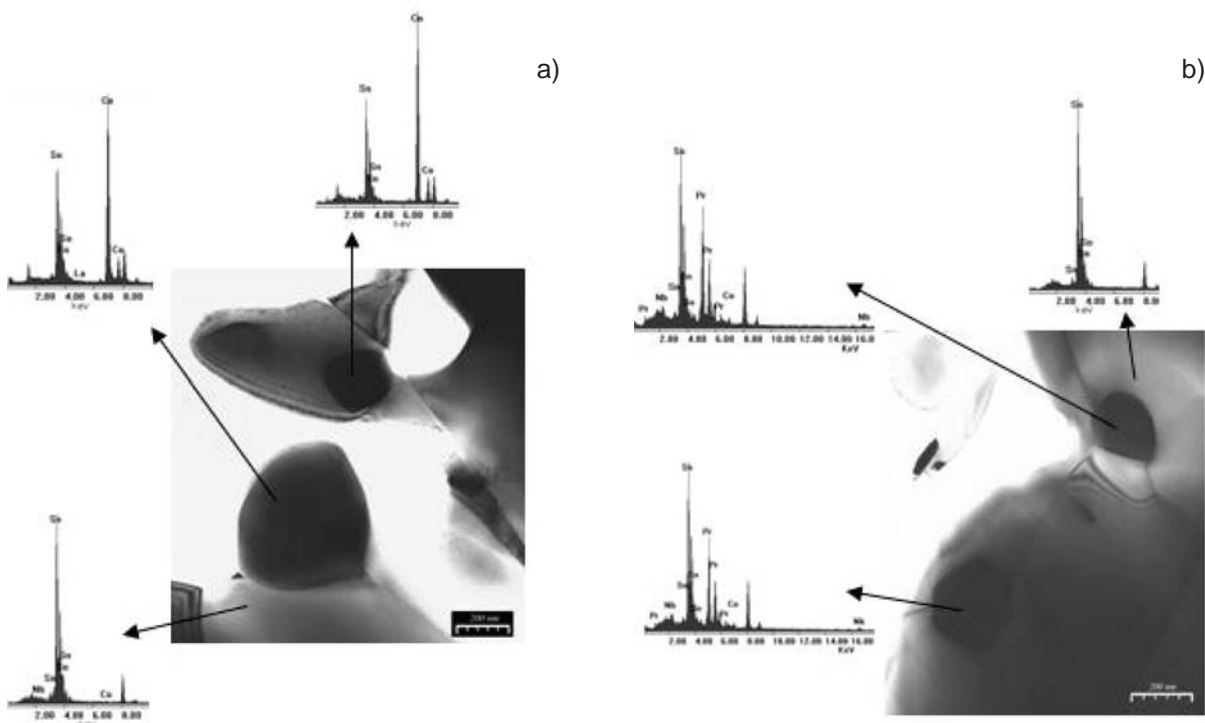


Figura 1: Micrografias obtidas por MET para: (a) SCN-0,30% La_2O_3 e (b) SCN-0,30% Pr_2O_3 com os padrões de raios X [22].
[Figure 1: TEM micrographs of: (a) SCN-0.30% La_2O_3 and (b) SCN-0.30% Pr_2O_3 with the X-ray patterns [22].]

Tabela I - Temperatura de sinterização, tempo de sinterização, tamanho médio de grão e parâmetros elétricos de alguns varistores a base de SnO₂.[Table I - Sintering temperature, sintering time, average grain size and electrical parameters of some SnO₂-based varistors.]

Varistor	x (mol%)	T (°C)	PT (min)	d (µm)	α	E _r (V.cm ⁻¹)	Ref.
(99,15 - x)%SnO ₂ + 0,75%Co ₂ O ₃ + 0,10%Nb ₂ O ₅ + x%Dy ₂ O ₃	0	1350	60	16,7	10,8	1779	[15]
	0,10			13,2	12,7	2674	
	0,50			11,2	20,0	429	
	1,00			8,3	26,3	7422	
	0			12,9	16	3050	
(99,15 - x)%SnO ₂ + 0,75%Co ₂ O ₃ + 0,10%Nb ₂ O ₅ + x%Er ₂ O ₃	0,10	1350	60	12,2	19	3710	[16]
	0,50			10,7	15	4390	
	1,00			8,9	16	5780	
	2,00			6,2	17	10830	
	0			9,7	17	3840	
	0,10			7,7	15	4790	
(99,15 - x)%SnO ₂ + 0,75%Co ₂ O ₃ + 0,10%Nb ₂ O ₅ + x%Er ₂ O ₃	0,50	1300	60	7,2	16	5680	[17]
	1,00			5,4	16	7980	
	2,00			3,7	16	13000	
	0			6,8	14	5320	
	0,10			4,8	16	7790	
(99,15 - x)%SnO ₂ + 0,75%Co ₂ O ₃ + 0,10%Ta ₂ O ₅ + x%Er ₂ O ₃	0,50	1400	60	4,8	15	8310	[16]
	1,00			3,4	16	12800	
	2,00			2,4	20	22700	
	0			21,2	21,9	1080	
	0,25			14,8	24,4	2640	
(99,15 - x)%SnO ₂ + 0,75%Co ₂ O ₃ + 0,10%Ta ₂ O ₅ + x%Er ₂ O ₃	0,50	1400	60	14,6	43,7	3600	[17]
	1,00			10,6	37,2	4590	
	0,00			5,8	14	2100	
	0,05			5,2	16	2830	
(99,62 - x)%SnO ₂ + 0,33%Co ₂ O ₃ + 0,05%Nb ₂ O ₅ + x%Y ₂ O ₃	0,10	1350	60	4,7	6	1830	[20]
	0,25			4,6	4	1610	
	0			9,4	11,1	2460	
	0,10			8,5	23,9	5464	
(99,15 - x)%SnO ₂ + 0,75%Co ₂ O ₃ + 0,10%Ta ₂ O ₅ + x%Pr ₂ O ₃	0,25	1300	80	6,0	16,1	6452	[26]
	1,00			5,6	16,22	11.346	
	0			4,5	58,1	8270	
	0,075			2,9	56,5	12.850	
(99,15 - x)%SnO ₂ + 0,75%Co ₂ O ₃ + 0,10%Nb ₂ O ₅ + x%Pr ₂ O ₃	0,15	1300	60	2,4	61,0	15.400	[27]
	0,30			1,8	42,0	21.500	
	0			10,0	12,6	1990	
	0,03			9,0	14,2	2620	
(99,15 - x)%SnO ₂ + 0,75%Co ₂ O ₃ + 0,10%Nb ₂ O ₅ + x%Sc ₂ O ₃	0,06	1350	60	7,0	17,1	4780	[29]
	0,09			5,0	13,3	17900	
	0			9,5	11	2000	
	0,05			6,8	14	5000	
(99,15 - x)%SnO ₂ + 0,75%Co ₂ O ₃ + 0,10%Ta ₂ O ₅ + x%Sc ₂ O ₃	0,065	1300	60	6,5	19	6500	[30]
	0,08			5,7	18	9000	
	0,09			5,2	15	13000	
	0			13,63	30,1	4120	
	0,05			12,49	42,4	5930	
(99,16-x)% SnO ₂ +0.74% Co ₂ O ₃ + 0.10% Nb ₂ O ₅ + x% Yb ₂ O ₃	0,12	1350	60	10,03	37,4	832	[31]
	0,98			6,88	37,0	14300	
	0			13,63	30,1	4120	

sistemas varistores a base de SnO_2 dopados com Nb e Co(III) com altos coeficientes não lineares foram encontrados [26, 27]. Para concentração de 0,15 mol% de Pr_2O_3 o valor de α encontrado foi 61. Sem Pr_2O_3 o coeficiente de não linearidade ficou em torno de 58,1. Os comportamentos microestrutural, elétrico e dielétrico também são influenciados à medida que se varia a concentração deste dopante. Em sistemas dopados com Ta e Co(III) tal comportamento é observado, porém o valor de α é bem menor, 23,9 para concentração de 0,10 mol%. Podem-se observar que para os sistemas contendo Ta_2O_5 o tamanho médio de grão é quase três vezes maiores que os contendo Nb_2O_5 , o que pode estar influenciando nas propriedades não lineares destas cerâmicas. A Tabela I mostra estes valores.

Já para sistemas $\text{SnO}_2\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com Sc_2O_3 o valor máximo de α foi 17,1 para concentração de 0,06 mol% do dopante, valor bem menor que os observados para os sistemas contendo Pr_2O_3 . No entanto, apesar do decréscimo da não linearidade, o sistema mantém os demais comportamentos como o aumento do campo elétrico de ruptura e a diminuição do tamanho médio de grão [28]. Neste sistema a temperatura de sinterização foi 1350 °C enquanto que para o sistema contendo Pr_2O_3 foi 1300 °C. Tal dopante também tem sido estudado com sistemas $\text{SnO}_2\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ e $\text{SnO}_2\cdot\text{Co}_2\text{O}_3\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ [29, 30].

O Yb_2O_3 quando adicionado ao sistema (99,16-x) mol% SnO_2 + 0,74 mol% Co_2O_3 + 0,10 mol% Nb_2O_5 + x mol% Yb_2O_3 , com $x = 0/0,05/0,20/0,98$, promove melhorias significativas nas propriedades elétricas, atingindo valor de α 42,4 para 0,98 mol% de Yb_2O_3 [31]. Os valores de alguns sistemas citados são mostrados na Tabela I. Esses dopantes influenciam no tamanho médio de grão e, conseqüentemente, as propriedades elétricas.

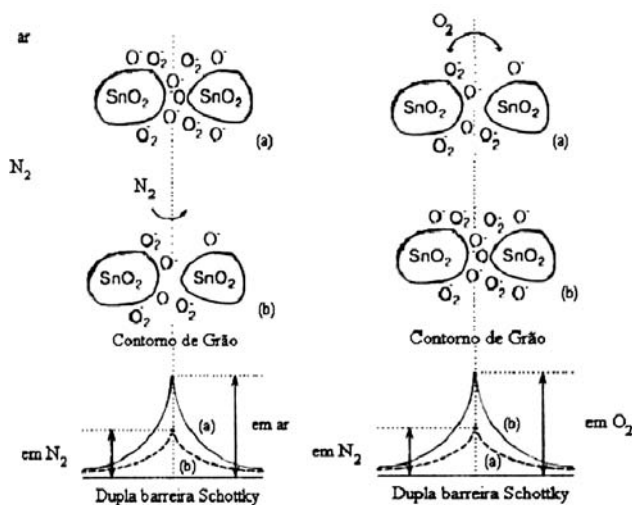


Figura 2: Desenho esquemático da relação entre a superfície coberta de oxigênios adsorvidos em varistores a base de SnO_2 e a altura da dupla barreira Schottky no contorno de grão [33].

[Figure 2: Schematic drawing of oxygen recovered surface in SnO_2 -based varistors and double Schottky barrier at the grain boundary [33].]

Tabela II - Campo elétrico de ruptura e número de barreiras efetivas para os sistemas estudados [33].

[Table II - Breakdown electric field and number of effective voltage barriers of the SnO_2 -based varistors [33].]

Varistor	E_r (V.cm ⁻¹)			v_b (V/barreira)		
	ar	N_2	O_2	ar	N_2	O_2
SCNLa						
0,05	7354	457	7172	1,8	0,1	1,8
0,10	6697	1277	6158	1,5	0,3	1,4
0,15	5022	2751	7959	1,0	0,5	1,6
0,30	11083	3009	9636	1,8	0,5	1,5
SCNAI						
0,05	8292	6637	7594	3,4	2,7	3,1
0,10	8804	7282	7968	3,3	2,7	2,9
0,15	10835	9267	11385	2,5	2,1	2,6
0,30	9229	9368	10372	2,0	2,1	2,3
SCNPr						
0,05	6908	5725	7129	2,2	1,8	2,3
0,10	5544	4929	5058	1,8	1,6	1,6
0,15	7249	2899	8129	2,2	0,9	2,4
0,30	7363	2164	11138	2,0	0,6	3,0
SCNCe						
0,05	4288	2574	4302	1,5	0,9	1,5
0,10	3844	3095	3446	1,9	1,5	1,7
0,15	3243	2617	2787	1,8	1,4	1,5
0,30	4403	5367	5164	1,4	1,7	1,6
SCNCrLa	11849	9495	11571	2,3	1,8	2,2
SCNCrAl	-	-	-	-	-	-
SCNCrPr	6866	5877	5969	2,7	2,3	2,3
SCNCrCe	5975	5580	5598	2,1	2,0	2,0

(98,965-y)% $\text{SnO}_2\cdot 0,035\%\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 1,00\%\text{CoO}\cdot y\text{X}_2\text{O}_3$ (SCNX)

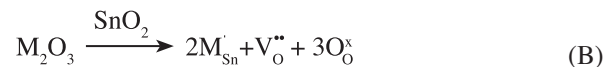
(98,965-y)% $\text{SnO}_2\cdot 0,035\%\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 1,00\%\text{CoO}\cdot y\text{CeO}_2$ (SCNCe)

98,465% $\text{SnO}_2\cdot 0,035\%\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 1,00\%\text{CoO}\cdot 0,25\%\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 0,25\%\text{X}_2\text{O}_3$ (SCNCrX)

98,465% $\text{SnO}_2\cdot 0,035\%\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 1,00\%\text{CoO}\cdot 0,25\%\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 0,25\%\text{CeO}_2$ (SCNCrCe)

Em que X = La, Al, Pr e y = 0,05; 0,10; 0,15 e 0,30.

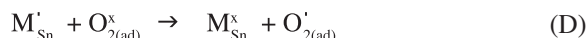
A adição de tais dopantes pode promover a incorporação de defeitos doadores na barreira de potencial, melhorando as propriedades elétricas. A equação geral na notação de Kröger-Vink para a incorporação destes óxidos é:



Ou seja, defeitos negativos estão se formando no contorno de grão e vacâncias de oxigênio estão sendo formadas na cerâmica a fim de melhorar a difusão do material [32].

Estes defeitos também podem ser responsáveis pela adsorção de oxigênio, que estão associados à formação da barreira do tipo Schottky na interface de acordo com as seguintes equações [13, 32-37]:





contribuindo ainda mais nas propriedades elétricas dos sistemas varistores cerâmicos.

A mudança no campo elétrico de ruptura para um campo elétrico mais baixo sugere o decréscimo na concentração de defeitos aceitadores. Esta mudança é considerada na barreira Schottky, que é bem aceita como origem da não linearidade nos varistores [38-41], devido ao decréscimo na altura da barreira resultando num menor campo elétrico de ruptura, maior corrente de fuga e menor coeficiente de não linearidade [42]. Vários modelos explicam a formação da barreira por oxigênios adsorvidos em grãos de ZnO próximos ao contorno de grão e excesso de íons oxigênio no contorno de grão; estas espécies podem ser consumidas pelo gás hidrogênio especialmente a temperaturas elevadas [41-45].

O decréscimo em ambas as superfícies cobertas de oxigênio adsorvido e a concentração de excesso de íons oxigênio induzido pela reação do gás nitrogênio e, portanto, o decréscimo na altura da barreira, são responsáveis pelas pequenas mudanças no campo elétrico de ruptura na presença do gás nitrogênio como ilustrado na Fig. 2. A quantidade de oxigênio adsorvido por unidade de volume do SnO₂ aumenta com a diminuição do tamanho de grão que leva a altos valores de campo elétrico de ruptura e conseqüentemente o número de contornos aumenta contribuindo para o melhoramento da sensibilidade. A hipótese de que um dos principais transportadores de carga ser essencialmente espécies de oxigênio adsorvidas no contorno de grão pode ser verificada por meio do tratamento térmico do sistema varistor à base de SnO₂, previamente sinterizados em ar, em atmosferas de oxigênio e nitrogênio [13, 33]. A Tabela II mostra a variação da voltagem por barreira (v_b) com diferentes atmosferas para alguns sistemas. Pode-se observar que o aumento e o decréscimo do campo elétrico de ruptura com diferentes atmosferas estão associados com o número de barreiras de voltagem efetivas. Na maioria dos sistemas os valores obtidos, ainda são pequenos comparados com a barreira de voltagem esperada para o SnO₂ (~ 3,5 V). Sendo assim, o sistema mais próximo da voltagem esperada é o SCNAI, em que 97% das barreiras são efetivas. Os resultados da Tabela II sugerem fortemente que o oxigênio adsorvido na interface do contorno de grão é a principal fonte de cargas negativas minoritárias responsáveis pelo comportamento não linear do varistor à base de SnO₂.

Esta revisão teve como finalidade mostrar o que se tem estudado nos últimos anos referentes a dopantes trivalentes em sistemas varistores à base de SnO₂. Tais dopantes têm sido citados como os principais responsáveis pelo mecanismo de adsorção de oxigênio, responsáveis pelas propriedades elétricas destas cerâmicas varistoras, e vem sendo bem aceito pela comunidade científica. Dopantes de carga 3+ têm-se

mostrado parte fundamental para a promoção e estabilidade das propriedades não lineares mais adequadas para a aplicação como varistores de alta tensão. O conhecimento da atuação desses dopantes na promoção das propriedades varistoras é de fundamental importância para o controle da faixa de atuação dos mesmos, daí a necessidade cada vez maior de se estudar, conhecer e dominar os mecanismos que governam tais propriedades.

AGRADECIMENTOS

À Eletronorte pelo apoio ao desenvolvimento do projeto "Uso de Varistores com Tecnologia Nacional à Base de SnO₂ em Pára-raios com Substituição aos de ZnO hoje utilizados", Ciclo 2004/2005 P&D-Contrato 4500058143.

REFERÊNCIAS

- [1] T. K. Gupta, A. C. Miler, *J. Mater. Res.* **3**, 4 (1988) 745.
- [2] T. Miyoshi, K. Maede, K. Takahashi, T. Yamazaki, *Advances in Ceramics. Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, EUA* (1981) 309.
- [3] S. R. Dhage, V. Ravi, S. K. Date, *Bull. Mater. Sci.* **27**, 1 (2004) 43.
- [4] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, J. A. Varela, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 8 (1997) 634.
- [5] G.-Z. Zang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, C.-M. Wang, P. Qi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) 1072.
- [6] F. M. Verbi, F. Angel, I. M. G. Santos, J. A. Cerri, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *Anais 42º Cong. Bras. Cerâmica, Poços de Caldas, MG*, **2** (1998) 472.
- [7] E. C. F. Souza, S. R. M. Antunes, S. A. Pianaro, A. J. Zara, A. C. Antunes, *Anais XIII CBECIMAT, Curitiba, PR* (1998) 2437.
- [8] P. A. Santos, S. Maruchin, G. F. Menegoto, A. J. Zara, S. A. Pianaro, *Mater. Lett.* **60**, 12 (2006) 1554.
- [9] W.-X. Wang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, G.-Z. Zang, *Mater. Sci. Eng. B.* **99** (2003) 470.
- [10] P. R. Bueno, M. R. de Cassia-Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, *J. Appl. Phys.* **88**, 11 (2000) 6545.
- [11] P. R. Bueno, E. R. Leite, M. M. Oliveira, M. O. Orlandi, E. Longo, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1 (2001) 48.
- [12] P. R. Bueno, M. M. Oliveira, W. K. Bacelar-Jr., E. R. Leite, E. Longo, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, *J. Appl. Phys.* **91**, 9 (2002) 6007.
- [13] M. R. Cassia-Santos, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 2 (2001) 161.
- [14] W. K. Bacelar, P. R. Bueno, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 1221.
- [15] J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, G.-Z. Zang, C.-J. Zhang, C.-M. Wang, P. Qi, *J. Electroceram.* **14**, 2 (2005) 133.
- [16] C.-M. Wang, J.-F. Wang, W.-B. Su, H.-C. Chen, C.-L. Wang, J.-L. Zhang, G.-Z. Zang, P. Qi, Z.-G. Gai, B.-Q. Ming, *Mater. Sci. Eng. B.* **127** (2006) 112.
- [17] C.-M. Wang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, G.-Z.

- Zang, P. Qi, Chinese Phys. Lett. **21**, 4 (2004) 716.
- [18] P. Qi, J.-F. Wang, W.-B. Su, H.-C. Chen, G.-Z. Zang, C.-M. Wang, B.-Q. Ming, Mater. Chem. Phys. **92**, 2 (2005) 578.
- [19] R. Parra, M. S. Castro, J. A. Varela, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 401.
- [20] R. Parra, Y. Maniette, J. A. Varela, M. S. Castro, Mater. Chem. Phys. **94**, 2 (2005) 347.
- [21] A. C. Antunes, L. A. Pinheiro, S. R. M. Antunes, E. Longo, J. A. Varela, Anais 41° Cong. Bras. Cerâmica, S. Paulo, SP **1** (1997) 82.
- [22] M. M. Oliveira, P. C. Soares, P. R. Bueno, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, J. Eur. Ceram. Soc. **23**, 11 (2003) 1875.
- [23] C.-M. Wang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, G.-Z. Zang, P. Qi, Mater. Chem. Phys. **92**, 1 (2005) 118.
- [24] C. W. Nahm, Mater. Lett. **59** (2005) 2097.
- [25] G. Z. Zang, J. F. Wang, H. C. Chen, W. B. Su, W. X. Wang, C. M. Wang, P. Qi, J. Non-Cryst. Solids **351** (2005) 941.
- [26] J.-F. Wang, W.-B. Su, H.-C. Chen, W.-X. Wang, G.-Z. Zang, C.-P. Li, S. Bodde, J. Am. Ceram. Soc. **88**, 2 (2005) 331.
- [27] C.-M. Wang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, G.-Z. Zang, P. Qi, B.-Q. Ming, Solid State Comm. **132** (2004) 163.
- [28] W.-X. Wang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W. Su, B. Jiang, G.-Z. Zang, C.-M. Wang, P. Qi, Ceram. Int. **31**, 2 (2005) 287.
- [29] G. Zang, J. Wang, H. Chen, W. Su, W. Wang, C. Wang, P. Qi, J. Alloy. Compd. **377** (2004) 82.
- [30] G. Z. Zang, Physica B. **367** (2005) 29.
- [31] P. Qi, J. F. Wang, W. B. Su, H. C. Chen, G. Z. Zang, C. M. Wang, B. Q. Ming, Mater. Sci. Eng. B. **119** (2005) 94.
- [32] F. M. Filho, A. Z. Simões, A. Ries, L. Perazolli, E. Longo, J. A. Varela, Ceram. Int. **32** (2006) 283.
- [33] P. R. Bueno, S. A. Pianaro, E. C. Pereira, L. O. S. Bulhões, E. Longo, J. A. Varela, J. Appl Phys. **84**, 7 (1998) 3700.
- [34] M. M. Oliveira, Tese de Doutorado, Universidade Federal de S. Carlos, S. Carlos, S.P. (2002).
- [35] P. R. Bueno, M. R. Cássia-Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago. J. Appl. Phys. **88**, 11 (2000) 6545.
- [36] A. Iga, M. Matsouka, T. I. Masuyama, Jap. J. Appl. Phys. **15**, 6 (1976) 1161.
- [37] A. Iga, M. Matsouka, T. I. Masuyama, Jap. J. Appl. Phys. **15**, 9 (1976) 1847.
- [38] K. Eda, J. Appl. Phys. **49**, 5 (1978) 2067.
- [39] E. Olson, G. L. Dunlop, J. Appl. Phys. **66**, 8 (1989) 3666.
- [40] C. -Y. Shen, Y. -C. Chen, L. Wu, Jap. J. Appl. Phys. **32**, 5 (1993) 1147.
- [41] G. E. Pike, C. H. Seager, Bull. Am. Phys. Soc. **23**, 3 (1978) 291.
- [42] G. Blatter, F. Greuter, Phys. Rev. B: Condens. Matter. **33**, 6 (1986) 3952.
- [43] S. Fujitsu, H. Toyoda, H. Yanagida, J. Am. Ceram. Soc. **70**, 4 (1987) C-71.
- [44] S. Fujitsu, H. Toyoda, H. Yanagida, Y. Watanabe, H. Kawazoe, Jap. J. Appl Phys. **38**, 3 (1999) 1534.
- [45] T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 7 (1990) 1817.
(*Rec.* 05/09/2007, *Rev.* 24/09/2007, 14/12/2007, *Ac.* 01/02/2008.)