

# Varistores à base de SnO<sub>2</sub>: estado da arte e perspectivas

*(SnO<sub>2</sub> based varistors: state of the art and perspectives)*

**P. R. Bueno<sup>1</sup>, M. M. Oliveira<sup>1</sup>, M. R. Cassia-Santos<sup>1</sup>, E. Longo<sup>1</sup>**

**S. M. Tebcherani<sup>2</sup>, J. A. Varela<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>LIEC - Departamento de Química, UFSCar

C. P. 676, 13565-905, S. Carlos, SP, Brasil

e-mail: [liec@iris.ufscar.br](mailto:liec@iris.ufscar.br) ou [paulo@iris.ufscar.br](mailto:paulo@iris.ufscar.br)

<sup>2</sup>Instituto de Química, UNESP, C. P. 355, 14801-970

Araraquara, SP, Brasil.

## Resumo

Este trabalho descreve a história dos varistores à base de SnO<sub>2</sub>. Nele são apresentadas as principais características deste novo sistema varistor e uma comparação direta com o sistema tradicional à base de ZnO, estabelecendo as vantagens e desvantagens. O trabalho também apresenta as principais dificuldades a serem enfrentadas em relação ao processamento e à exata contribuição dos dopantes nas propriedades não-ôhmicas. Novas perspectivas para este novo sistema varistor também são traçadas.

Palavras-chave: varistores, óxido de estanho.

## Abstract

*The present work describes the history of SnO<sub>2</sub>-based varistor systems. The main characteristic of these new varistor systems and a direct comparison with the traditional ZnO-based varistor system, establishing the advantages and disadvantages, are presented. The work also shows the main difficulties that should be faced related to processing and to the exact contribution of each dopant to the non-ohmic behavior. New perspectives for these new varistor systems are also established.*

*Keywords: Varistors, tin oxide.*

## INTRODUÇÃO

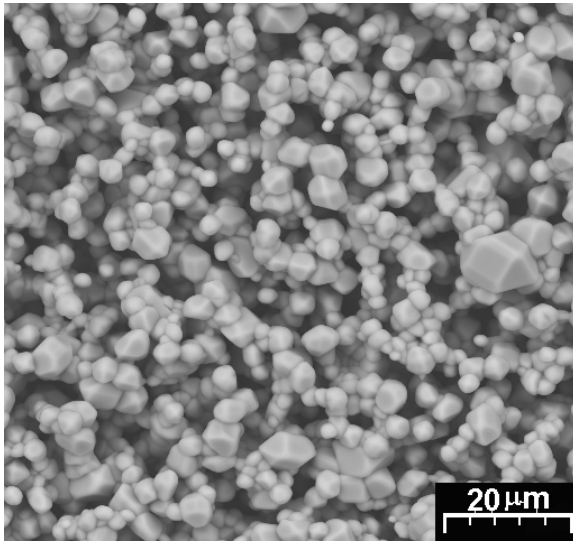
O SnO<sub>2</sub> tem sido utilizado em um grande número de aplicações tecnológicas, mas especialmente em sensores, catalisadores, equipamentos eletro-ópticos, células fotovoltaicas, etc. [1-8]. A maioria dessas aplicações envolve cerâmicas porosas (sensores) e filmes finos [9-11].

As propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub> não só dependem de fatores como estequiometria da superfície do óxido, metodologia de preparação do pó, temperatura e atmosfera de calcinação, mas também e principalmente da alta área específica advinda da baixa densificação deste óxido [1-8]. Supõe-se que a baixa densificação seja devida à predominância de mecanismos não densificantes, como evaporação-condensação [1, 6]. Tais mecanismos são responsáveis somente pelo crescimento de grãos e formação de pescoço entre as partículas durante a sinterização e não promovem a densificação. Assim, vários estudos foram conduzidos com o objetivo de se obter cerâmicas policristalinas densas à base de SnO<sub>2</sub> para uma série de aplicações.

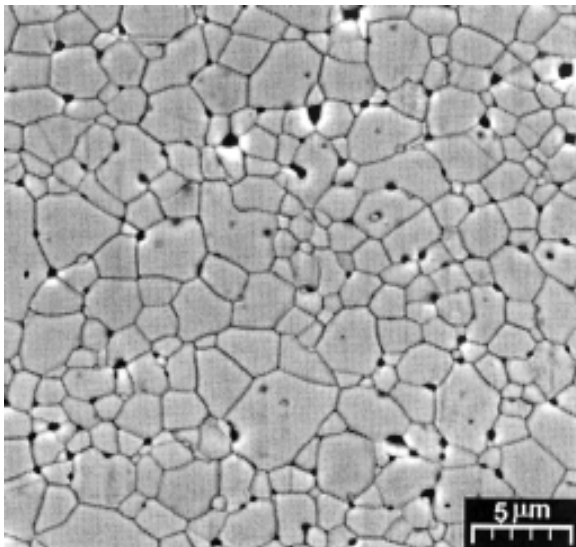
Foi obtido, mediante a adição de 1,0% em mol de CoO ao SnO<sub>2</sub>, densificação da ordem de 98,5% em relação à densidade teórica

[12, 13]. Tais níveis de densificação possibilitaram, mediante a adição de pequenas concentrações de óxidos Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o desenvolvimento de um novo sistema cerâmico policristalino com elevadas propriedades não-ôhmicas. A alta densidade da cerâmica é fundamental para uma elevada propriedade varistora, uma vez que os fenômenos envolvidos que garantem a condição para uma boa propriedade varistora ocorrem na região de contornos de grão do material. A partir de então, a densificação do SnO<sub>2</sub> com dopantes tais com CoO e MnO<sub>2</sub> passou a ser estudada em detalhes por diversos autores de nosso grupo [14-16], enquanto outros autores, também do nosso laboratório, se dedicaram a estudar as propriedades elétricas deste novo sistema policristalino [18-27], principalmente aquelas relacionadas às propriedades não-ôhmicas. Na Fig. 1 é apresentada uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma estrutura porosa e outra densa de SnO<sub>2</sub>.

De forma resumida, varistores são materiais cerâmicos policristalinos cuja característica entre corrente-tensão (*I-V*) é não-ôhmica. Estas cerâmicas são utilizadas em dispositivos eletrônicos para proteção contra sobrecarga de tensão em circuitos eletrônicos ou como dispositivos de descarga elétrica na rede de distribuição de energia.



(A)



(B)

Figura 1: (a) Microestrutura típica de um sistema poroso à base de  $\text{SnO}_2$ . (b) Microestrutura típica de um sistema denso à base de  $\text{SnO}_2$ .

A não-linearidade  $I \times V$  de cerâmicas não-ohmicas é definida pela equação empírica

$$I = KV^\alpha \quad (\text{A})$$

em que  $I$  é a corrente,  $V$  é o potencial elétrico,  $K$  é uma constante relacionada à microestrutura do material e  $\alpha$  é o coeficiente de não-linearidade. Um exemplo das características varistoras é apresentado na Fig. 2. Estas cerâmicas policristalinas são fabricadas normalmente por reações de estado sólido após conformação na forma desejada de acordo com sua aplicação. As etapas de moagem e homogeneização dos pós são realizadas em moinho de bolas em meio aquoso ou alcoólico.

As propriedades não-ohmicas do  $\text{ZnO}$ , que é o sistema tradicionalmente mais estudado e utilizado comercialmente, foram introduzidas em 1971 [30]. Desde então, as propriedades não-ohmicas destas cerâmicas policristalinas vêm sendo estudadas tanto pelo interesse científico que despertam, como por suas aplicações

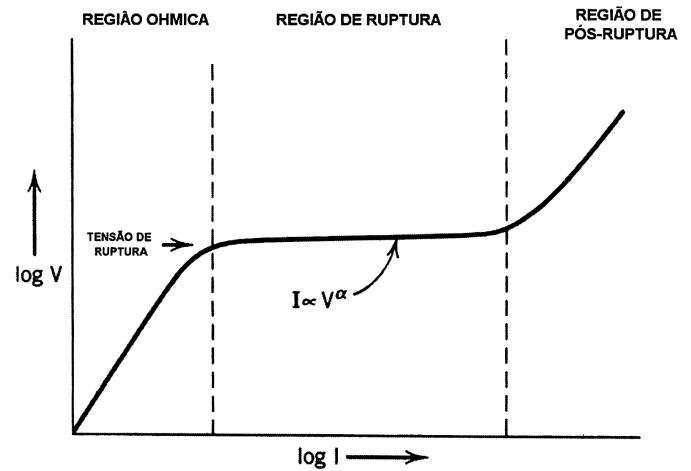


Figura 2: Característica de tensão-corrente de um sistema varistor. Quanto a tensão aplicada excede a tensão nominal (ou de ruptura) a resistência do material diminui abruptamente em diversas ordens de magnitude, permitindo que uma corrente elevada possa fluir através do material.

[30]. Sistemas varistores empregados atualmente em dispositivos comerciais são à base de  $\text{ZnO}$  e apresentam  $\alpha$  normalmente entre 20 e 60 [30]. Esta cerâmica policristalina à base de  $\text{ZnO}$  é densificada pela presença de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que forma uma fase líquida durante os estágios de sinterização. Outros dopantes tais como  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$  e  $\text{MnO}_2$  são adicionados com o objetivo de aumentar o valor de  $\alpha$  e a resistência à degradação [30].

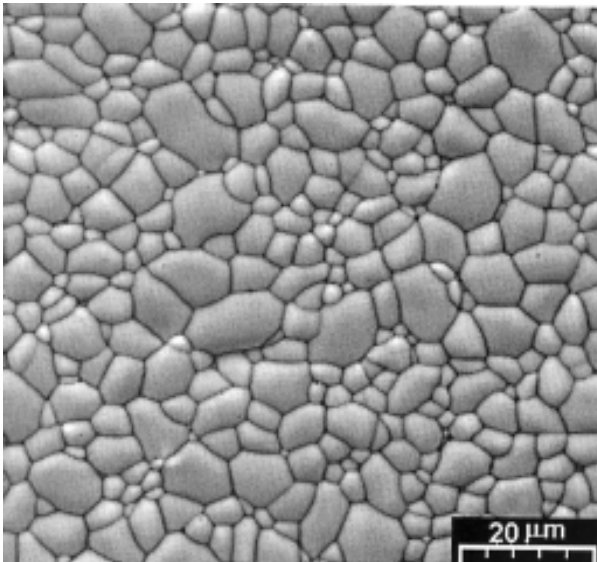
O modelo mais apropriado para descrever as propriedades não-ohmicas de cerâmicas à base de  $\text{ZnO}$  é baseado na presença de uma barreira de potencial localizada na junção entre os grãos.

A aplicação destas cerâmicas como varistor de baixa ou alta-tensão está diretamente associada à quantidade de barreiras efetivas formadas. A barreira de potencial existente na região de contorno de grão, formada pelos dopantes, é dependente da quantidade de defeitos induzidos por estes, apresentando para cerâmicas à base de  $\text{ZnO}$  valores característicos de 0,8-1,5 eV. O valor da tensão por barreira está entre 2,6-3,2 eV. A tensão nominal de um varistor é proporcional à quantidade destas barreiras. Em condições normais de obtenção, um varistor à base de  $\text{ZnO}$  apresenta tamanho médio de grãos entre 3 e  $8 \mu\text{m}$ , condição esta que fornece tensão nominal ou de ruptura ( $E_r$ ) da ordem de  $1800\text{-}8000 \text{ V.cm}^{-1}$ .

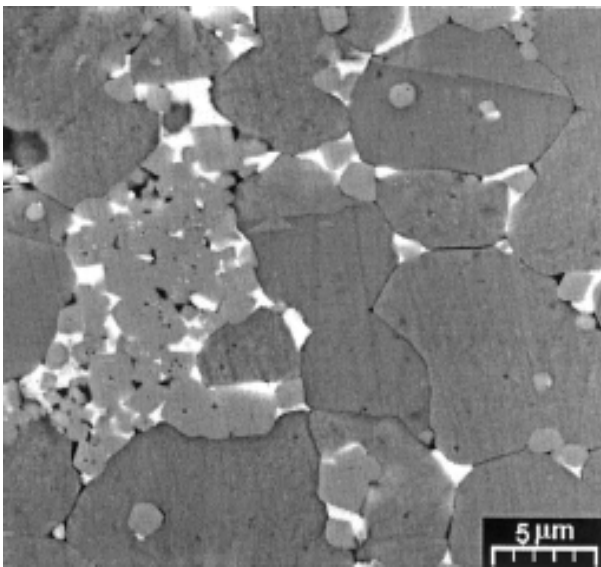
## DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL E PAPEL DOS DOPANTES

Sistemas não-lineares à base de  $\text{SnO}_2$  apresentam valores de não-linearidade, tensão de ruptura (ou nominal) e tensão por barreira equivalentes aos apresentados pelos varistores tradicionais de  $\text{ZnO}$  empregados na rede de distribuição elétrica. Cerâmicas não-ohmicas à base de  $\text{ZnO}$  apresentam uma microestrutura complexa formada por diferentes fases cristalinas, tais como as fases ricas em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , espinélio ( $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ) e pirocloro ( $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ). A presença destas fases cristalinas é facilmente verificada mediante a utilização da técnica de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura [30].

Ao contrário dos sistemas à base de  $\text{ZnO.Bi}_2\text{O}_3$ , as cerâmicas não-ohmicas à base de  $\text{SnO}_2.\text{CoO}$  apresentam, dentro do limite de detecção da técnica de DRX, uma única fase, a cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ).



(A)



(B)

Figura 3: (a) Micrografia MEV típica de um sistema varistor à base de  $\text{SnO}_2$ . (b) Micrografia MEV típica de um sistema varistor à base de  $\text{ZnO}$

Análises de MEV indicam uma microestrutura mais homogênea [13, 18-26], como pode ser observado na Fig. 3. Nos sistemas não-ôhmicos de  $\text{SnO}_2\text{CoO}$ , o  $\text{CoO}$  forma uma solução sólida pela substituição de íons de  $\text{Sn}^{4+}$  por íons  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{3+}$  como apresentado nas referências [12, 13]. Estes dois íons, como será discutido mais adiante, são determinantes na formação da barreira de potencial nos sistemas não-ôhmicos de  $\text{SnO}_2\text{CoO}$ . Uma fase de  $\text{CoSnO}_3$  precipitada na região do contorno de grão é determinada somente utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução acoplada a análises de EDS [29]. A ausência de um líquido eutético sugere que a densificação observada nestes sistemas não está associada a fases líquidas, sendo controlada por difusão em estado sólido [29]. A Tabela I apresenta uma comparação entre a composição química, propriedades elétricas e aspectos microestruturais de varistores de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$ .

Outras vantagens apresentadas pelos sistemas de  $\text{SnO}_2\text{CoO}$  em relação aos sistemas de  $\text{ZnO.Bi}_2\text{O}_3$  é a necessidade de uma menor concentração de dopantes para obtenção de valores de  $\alpha$  e  $E_r$  equivalentes [12, 13, 18-29], além de uma maior resistência à degradação [28].

O  $\text{SnO}_2$  quando dopado apenas com  $\text{CoO}$  apresenta comportamento altamente resistivo e linearidade entre corrente e tensão até valores de tensão da ordem de 3000 V. Pequenas concentrações molares de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (0,05% em mol) são suficientes para tornar o sistema um varistor com  $\alpha = 8$  e  $E_r = 1870 \text{ V.cm}^{-1}$  [13]. Este sistema foi sinterizado a  $1300^\circ\text{C}$  durante 1 h com taxa de resfriamento de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Um aumento significativo do valor de  $\alpha = 41$  e  $E_r = 4000 \text{ V.cm}^{-1}$  foi conseguido com a adição também de 0,05% em mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ao sistema ternário  $\text{SnO}_2\text{CoO.Nb}_2\text{O}_5$  [13] preparado sob as mesmas condições. Adições de maiores concentrações de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , tais como 0,10%, 0,30% e 0,5% também foram avaliadas [22, 27]. Adições de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  em concentrações superiores a 0,05% degradam as propriedades não-ôhmicas [22, 27] caso seja mantido o processamento anteriormente descrito. Isto ocorre sobretudo pelo fato de a microestrutura destes sistemas mostrar-se dependente da concentração de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , diminuindo a densidade dos sistemas e consequentemente aumentando a sua porosidade. Isto pode ser evidenciado quando se observa a evolução microestrutural dos sistemas com a adição de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [27]. A forte dependência da microestrutura com a adição de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sugere que este óxido está presente na região de contorno de grão dificultando a densificação, mas que contudo em pequenas concentrações pode

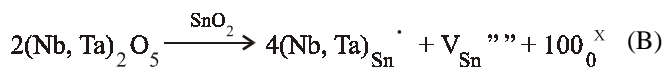
Tabela I - Comparação entre as composições químicas básicas, propriedades elétricas e aspectos microestruturais de varistores de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$ .

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% mol)	T ( $^\circ\text{C}$ )	$d^*$ ( $\mu\text{m}$ )	Fases	$\alpha$	$E_r$ ( $\text{V.cm}^{-1}$ )
98,9% $\text{SnO}_2$ +1,0% $\text{CoO}$ +0,05% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ +0,05% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	1300	5,4	$\text{SnO}_2$	41	3990
94,9% $\text{ZnO}$ +0,5% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ +1,5% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ +1,5% $\text{CoO}$ +1,5% $\text{MnO}_2$ +0,1% $\text{Cr}_2\text{O}_3$	1250	10,0	$\text{ZnO}$ + $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ + $\alpha$ - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ + $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$	42	2290

\* tamanho médio de grão.

contribuir significativamente para aumentar os valores de  $\alpha$ . O aumento da temperatura de sinterização de 1300 °C para 1350 °C, mantendo-se o mesmo patamar de sinterização de 1 h, é suficiente para aumentar a homogeneidade e densidade do sistema com 0,1% em mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e produzir um sistema com  $\alpha = 29$  e  $E_r = 6807 \text{ V.cm}^{-1}$ , mas não é suficiente para produzir cerâmicas não-ôhmicas com concentrações de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  superiores a este valor. Assim, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  desempenha dois papéis fundamentais: (a) em pequenas concentrações aumenta o valor  $\alpha$  e  $E_r$  e (b) e em concentrações elevadas causa microestruturas porosas que levam a materiais cerâmicos altamente resistivos. Estudos destes sistemas por espectroscopia de impedância sugerem que a adição de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  não apenas aumenta a porosidade do sistema, mas também sua presença no contorno de grão aumenta os valores da barreira de potencial e a densidade de estados aprisionados no contorno de grão [23]. Consequentemente, se presente em grandes concentrações pode levar a um sistema com valores muito elevados de altura e largura de barreira de potencial, que seriam os responsáveis pelo aumento da resistência deste sistema [23].

Foi mostrado que o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  desempenha o mesmo papel que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no sistema à base de  $\text{SnO}_2\text{.CoO}$  quando substituído na mesma concentração, sem provocar alterações substanciais nos valores de  $\alpha$  e  $E_r$  [22]. Isto fortemente sugere que a importância deste aditivo reside no seu estado de valência (+5), contribuindo para aumentar a condutividade eletrônica (Eq. B) no interior do grão de  $\text{SnO}_2$ .



Adições de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nos sistemas  $\text{SnO}_2\text{.CoO.Nb}_2\text{O}_5$  conduzem a um aumento do grão e diminuição de  $E_r$ , contudo não aumentam significativamente os valores de  $\alpha$ , que permanecem em valores ~10, similar ao sistema  $\text{SnO}_2\text{.CoO.Nb}_2\text{O}_5$ , sem a presença de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [18].

O estudo da influência do processamento nos sistemas de  $\text{SnO}_2\text{.CoO}$  iniciou-se com os estudos de Leite *et al.* [19], que evidenciaram que as propriedades não-ôhmicas são fortemente dependentes da taxa de resfriamento durante a sinterização. O aumento das taxas de resfriamento diminui os valores de  $\alpha$ , enquanto que um resfriamento lento provoca um aumento significativo dos valores de  $\alpha$ . Por exemplo, o sistema  $\text{SnO}_2\text{.CoO.Nb}_2\text{O}_5$  sinterizado a 1300 °C por 2 h e com taxa de resfriamento de 2 °C.min<sup>-1</sup> apresentou  $\alpha = 28$  e  $E_r = 5300 \text{ V.cm}^{-1}$ . Este é um valor de  $\alpha$  bastante elevado para um sistema ternário, devido à pequena quantidade de dopantes presentes, sobretudo se for realizada uma comparação com os sistemas multicomponentes tradicionais de ZnO.

No trabalho realizado por Leite *et al.* [19] também foi evidenciado o efeito do tratamento térmico em atmosferas oxidante e redutora sobre as propriedades não-ôhmicas. Uma atmosfera oxidante (rica em  $\text{O}_2$ ) pode elevar o valor de  $\alpha = 28$  ( $E_r = 5300 \text{ V.cm}^{-1}$ ) para  $\alpha = 32$  ( $E_r = 6100 \text{ V.cm}^{-1}$ ). Contudo, alterações realmente pronunciadas nestes sistemas foram observadas quando o material é submetido a um tratamento térmico em atmosfera redutora (rica em  $\text{N}_2$ ); nestas condições valores de  $\alpha = 1,5$  são obtidos.

A influência da atmosfera de tratamento térmico, após sinterização, foi também estudada [24], mostrando que este efeito de diminuição dos valores de  $\alpha$  causado pelo tratamento térmico em atmosfera rica em  $\text{N}_2$  é reversível em uma grande parte dos casos, conforme ilustrado na Fig. 4.

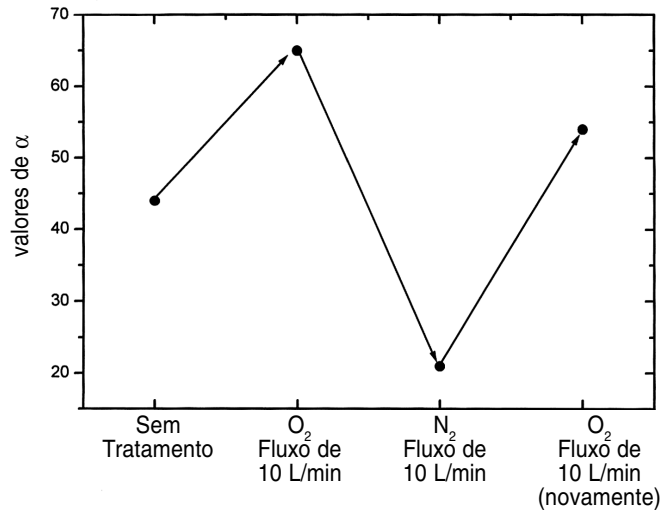
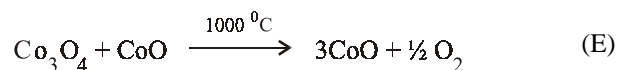
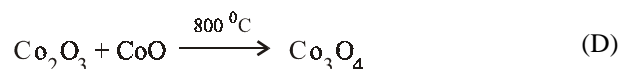
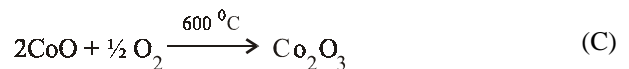


Figura 4: Reversibilidade dos valores de  $\alpha$  em sistemas varistores à base de  $\text{SnO}_2\text{.CoO}$  após tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes e redutoras.

Os efeitos da taxa de resfriamento e temperatura de sinterização foram também estudadas [26], tendo sido comprovada a tendência do aumento do  $\alpha$  com a diminuição da taxa de resfriamento. Além disso, foi avaliado o efeito da adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sobre as propriedades não-lineares do sistema ternário  $\text{SnO}_2\text{.CoO.Nb}_2\text{O}_5$ . Foi concluído que as propriedades não-ôhmicas deste sistema são sensíveis a pequenas concentrações de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , da mesma forma que são a pequenas concentrações  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [13, 22]. Desta forma, aparentemente o  $\text{La}_2\text{O}_3$  age no material da mesma forma que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , afetando a barreira de potencial na região do contorno de grão.

A influência da taxa de resfriamento sobre as propriedades varistoras de sistemas a base de  $\text{SnO}_2$  é atribuída ao efeito da oxidação do  $\text{CoO}$  durante o resfriamento e mudança de estado de valência do  $\text{CoO}$ , segundo as equações de C a E:



Desta forma, o óxido  $\text{CoO}$  pode afetar os estados aprisionados no contorno de grão e modificar a barreira de potencial de acordo com as equações apresentadas acima. O mecanismo acima pode levar a um contorno de grão mais rico em espécies de  $\text{O}_2$ , causadas por oxigênio de menor coordenação do que aquele presente na rede. Algumas das espécies sugeridas seriam  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  e  $\text{O}^{2-}$ , que como se sabe são responsáveis pela formação de propriedades não-ôhmicas em cerâmicas policristalinas porosas de  $\text{SnO}_2$  utilizadas como sensor [31]. Assumindo que a origem da barreira de potencial esteja relacionada a estas espécies, fica claro que uma diminuição da taxa de resfriamento aumentaria a densidade de estados aprisionados no contorno de grão, e consequentemente os valores de  $\alpha$  e  $E_r$ .

Há evidências na literatura que indicam que a química do contorno de grão nos materiais cerâmicos não-ôhmicos é similar, principalmente em relação à presença de oxigênio [22, 32-37]. A

evidência da presença de espécies de oxigênio (que geram estados aprisionados) na superfície do contorno de grão pode conduzir a um modelo físico-químico razoável para explicar a propriedade não-ôhmica em óxidos SnO<sub>2</sub> [9], ZnO [34, 35] e SrTiO<sub>3</sub> [36].

### MODELO FÍSICO PARA A ORIGEM DA BARREIRA DE POTENCIAL

Vacâncias de oxigênio e defeitos eletrônicos na superfície do SnO<sub>2</sub> estão relacionados entre si [30, 34] e têm sido exaustivamente estudados [32, 33]. O oxigênio desempenha um importante papel no contorno de grão [30] em varistores à base de ZnO [34] e SrTiO<sub>3</sub> [36], uma vez que ele indica que a química do contorno de grão determina a natureza elétrica deste material (não-linearidade). Um filme de bismuto com espessura ao redor de ~5 Å em varistores à base de ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é necessário para criar barreiras de potencial nos contornos de grão, sendo que a altura destas barreiras é fortemente dependente do excesso de oxigênio presente na interface entre os grãos de ZnO [34].

Resultados similares têm sido obtidos em nosso laboratório para varistores de SnO<sub>2</sub>, indicando que a quantidade de oxigênio presente na interface entre os grãos determina a formação de uma barreira de potencial. Assim, varistores à base de SnO<sub>2</sub> e ZnO apresentam similaridades em suas propriedades físicas e químicas [23].

Recentemente foi mostrado que a origem física da barreira de potencial formada em varistores de SnO<sub>2</sub> é a mesma apresentada pelos varistores de ZnO, e é de natureza Schottky [23]. Isto foi demonstrado utilizando medidas das características de capacitância-voltagem (C-V) aliadas à análise no plano complexo. Uma significativa dispersão da admitância com a frequência *ac* é tipicamente observada em varistores, dando origem a uma resposta Mott-Schottky complexa [39-42]. A interpretação proposta por Alim *et al.* [40] é aplicada no estudo das características C-V no contorno de grão, sem incorporar outros fenômenos dependentes da frequência na análise. Os cálculos foram realizados no intercepto da região de alta frequência associado a altas frequências de relaxação. Uma dupla barreira de potencial de natureza Schottky foi observada das medidas de C-V nesta região.

A dependência da voltagem aplicada e da capacitância foi obtida utilizando a seguinte aproximação

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2}{q\epsilon_r\epsilon_0 N_d} (\phi_b + V) \quad (F)$$

em que *q* é a carga do elétron ou carga elementar,  $\epsilon_r$  é permissividade relativa,  $\epsilon_0$  é permissividade do vácuo,  $N_d$  é concentração de doadores no grão,  $\phi_b$  é a altura da barreira de potencial do sistema.  $C_0$  e *C* são as capacitâncias por unidade de área do grão com tensão zero e *V*, respectivamente.

A densidade de estados na interface entre os grãos de SnO<sub>2</sub> e na camada intergranular é estimada por:

$$N_{IS} = \left(\frac{2N_d \epsilon_r \epsilon_0 \phi_b}{q}\right)^{\%} \quad (G)$$

A capacitância do contorno de grão ( $C_{BL}$ ) está localizada na região de transição, enquanto que a manifestação dos estados aprisionados na interface dos varistores a base de SnO<sub>2</sub>.CoO está

localizada a frequências mais baixas, como indicado na Fig. 5. A principal conclusão obtida é que, apesar da natureza microestrutural dos varistores de ZnO e SnO<sub>2</sub> serem muito distintas, a natureza física é a mesma e pode ser descrita por uma dupla barreira de natureza Schottky, e estaria relacionada à presença de espécies de oxigênio no contorno de grão, tanto no ZnO, quanto no SnO<sub>2</sub>. Na Tabela II e III são apresentados os valores de  $\phi_b$ ,  $N_d$  e  $N_{IS}$  em alguns sistemas varistores a base de SnO<sub>2</sub>. Na Fig. 6 é apresentada a características C-V destes sistemas.

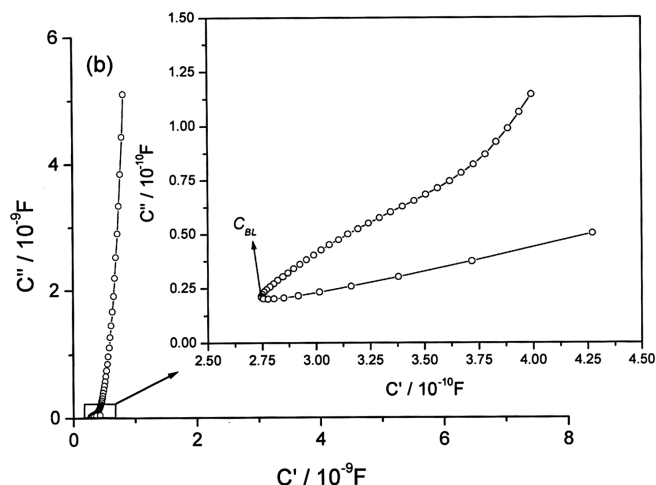


Figura 5: Comportamento da capacitância complexa para um sistema varistor à base de SnO<sub>2</sub>.CoO

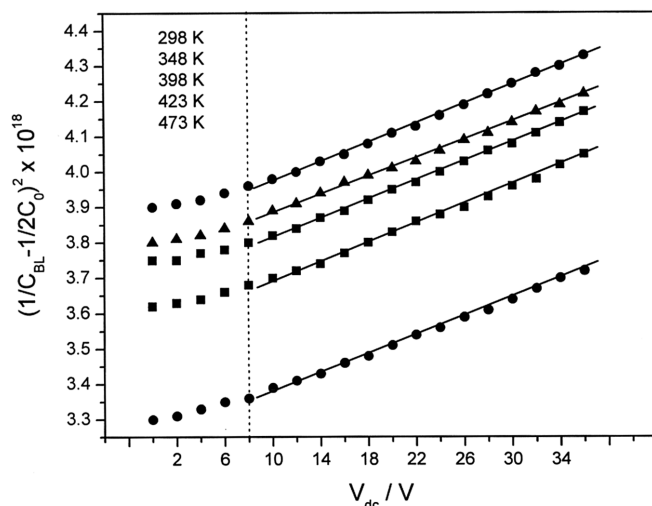


Figura 6: Comportamento Mott-Schottky sem influência do transporte de carga (verdadeiro comportamento Mott-Schottky) de cerâmicas policristalinas não-ôhmicas de SnO<sub>2</sub>.

Tabela II - Valores típicos de  $N_d$  e  $N_{IS}$  para a dupla barreira do tipo Schottky encontrada em varistores a base de SnO<sub>2</sub>.CoO.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes concentrações molares de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mol%)	$\phi_b$ (eV)	$N_d$ (x 10 <sup>23</sup> ) (m <sup>-3</sup> )	$N_{IS}$ (x 10 <sup>16</sup> ) (m <sup>-2</sup> )
0,035	0,73 ± 0,05	13,9	3,97
0,050	1,01 ± 0,06	4,80	2,75
0,065	0,98 ± 0,07	5,09	2,79

Tabela III - Dependência dos valores de  $\phi_b$ ,  $N_d$  e  $N_{IS}$  para a dupla barreira do tipo Schottky encontrada em varistores a base de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO}$ .

Temperatura (°C)	$\phi_b$ (eV)	$N_d$ ( $\times 10^{23}$ ) ( $\text{m}^{-3}$ )	$N_{IS}$ ( $\times 10^{16}$ ) ( $\text{m}^{-2}$ )
25	$1,01 \pm 0,06$	4,82	2,75
50	$1,12 \pm 0,09$	5,13	2,99
100	$1,09 \pm 0,07$	5,09	2,93
150	$0,98 \pm 0,07$	8,87	3,68
200	$0,94 \pm 0,06$	6,86	3,16

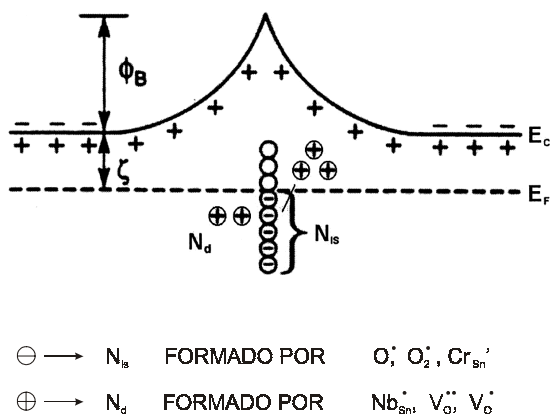
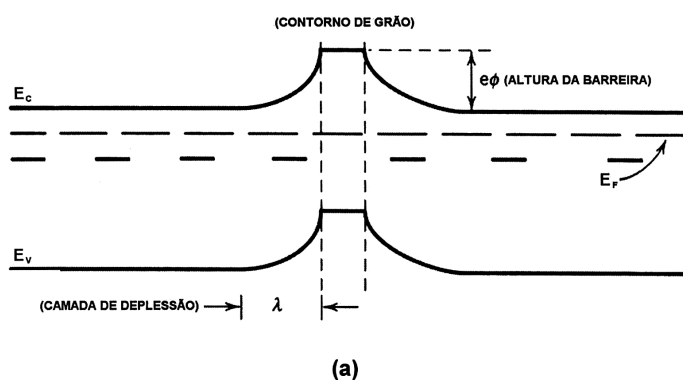


Figura 7: (a) Modelo de bandas para formação da barreira de potencial em varistores a base de  $\text{SnO}_2$ . (b) Modelo de defeito atômico proposta para a formação da barreira de potencial.

Na Fig. 7 é apresentado o modelo proposto por nosso grupo para a barreira de potencial formada na região do contorno em varistores a base de  $\text{SnO}_2$ .

## TRABALHOS FUTUROS E PERSPECTIVA

Nosso grupo vêm trabalhando no desenvolvimento de varistores de baixa tensão de  $\text{SnO}_2$ . Sistemas varistores a base de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{MnO}_2$  e  $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{MnO}_2$  têm sido estudados com este objetivo [43, 44]. Estes estudos têm demonstrado que o  $\text{MnO}_2$  desempenha o mesmo papel do  $\text{CoO}$ .

As propriedades não-ôhmicas do  $\text{SnO}_2$  também vêm despertando o interesse de outros grupos [45-47], que estudaram tanto o

processamento químico [45] como a adição de  $\text{ZnO}$  no lugar do  $\text{CoO}$  [46], obtendo propriedades não-ôhmicas equivalentes.

É importante chamar a atenção para o fato de que os sistemas não-ôhmicos à base de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO}$  possuem uma microestrutura mais homogênea do que aquela apresentada pelo  $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ , o que facilita o controle microestrutural durante a etapa de sinterização. Assim, acredita-se que este é um bom material para se estudar o mecanismo de formação da barreira de potencial de natureza Schottky, que surge em sistemas semicondutores policristalinos. O papel exato dos dopantes em cerâmicas varistoras à base de  $\text{ZnO}$  não foi esclarecido até o momento, devido justamente a sua microestrutura complexa [30]. Neste ponto os varistores a base de  $\text{SnO}_2$  apresentam uma enorme vantagem sobre os varistores de  $\text{ZnO}$ , pois apresentam microestrutura simples e não-linearidade elevada com pequena concentração de dopantes. Isto contribuiria também na compreensão dos mecanismos de degradação destes sistemas e na melhoria de seu desempenho e durabilidade.

Do ponto de vista comercial, o  $\text{SnO}_2$  é um forte candidato para substituir os varistores de  $\text{ZnO}$ , pois a matéria-prima da matriz que seria utilizada na sua fabricação é de menor custo, e os ciclos de tratamento térmico empregados são menores. Além disso, os sistemas a base de  $\text{SnO}_2$  necessitam de uma menor quantidade de matérias-primas de elevado custo (empregadas como dopantes), tais como o  $\text{CoO}$ , para uma propriedade não-ôhmica equivalente e de maior resistência à degradação [28].

Do ponto de vista econômico e industrial, esta aparente vantagem é ainda mais ressaltada quando sabe-se que o Brasil possui a maior reserva mundial de cassiterita ( $\text{SnO}_2$ ), o que se traduz em menor custo de fabricação destas cerâmicas em nosso país.

## CONCLUSÕES

Materiais cerâmicos policristalinos têm sido estudados para proteção contra sobrecarga de tensão em circuitos eletrônicos ou como dispositivos de descarga elétrica na rede de distribuição de energia. O sistema mais estudado e comercializado é o sistema policristalino à base de  $\text{ZnO}$ .

Nos últimos anos nosso grupo desenvolveu um novo sistema varistor à base de  $\text{SnO}_2$ . Este novo sistema varistor apresenta coeficiente de não-linearidade entre corrente e tensão equivalente ao  $\text{ZnO}$ , com a vantagem de apresentar propriedades equivalentes necessitando para tanto menor concentração de dopantes e menores ciclos térmicos durante o processamento. Além disso, a resistência à degradação deste sistema é superior aos varistores tradicionais de  $\text{ZnO}$ .

A microestrutura mais homogênea do  $\text{SnO}_2$  desperta interesse principalmente por facilitar o estudo da natureza química da barreira de potencial, cuja natureza física é responsável pelas propriedades não-lineares destes sistemas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, FINEP/PRONEX e CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, J. Electrochem. Soc. **129** (1976) 299C.
- [2] J. G. Fagan, V. R. W. Amarakoon, Am. Ceram. Soc. Bull. **72**, 3 (1993) 119.
- [3] K. L. Chopra, S. Major, P. K. Pandya, Thin Solid Films **102** (1983) 1.

- [4] J. G. Duhn; J. W. Jou, B. S. Chiou, J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 2740.
- [5] S. Semancik, T. B. Fryberger, Sensors & Actuators **B1** (1990) 97.
- [6] W. Göpel, K. D. Shierbaum, Sensor and Actuators **B 26-27** (1995) 1.
- [7] T. Seiyama, N. Yamazae, H. Arai, Sensors & Actuators **4** (1983) 85.
- [8] K. Ihokura, K. Tanaka, N. Murakami, Sensor & Actuators **4** (1983) 607.
- [9] E. Traversa, J. Am. Ceram. Soc. **78**, 10 (1995) 2625.
- [10] S. J. Park, K. Hirota, H. Yamamura, Ceram. Inter. **10**, 3 (1984) 116.
- [11] M. H. Islam, C. A. Hogarth, J. Mat. Sci. Lett. **8** (1989) 986.
- [12] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), PI 9600174-7A.
- [13] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, J. Mat. Sci. Lett. **14** (1995) 692.
- [14] J. A. Cerri, E. R. Leite, D. Gouvêa, E. Longo, J. A. Varela, J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 799.
- [15] J. A. Cerri, “Efeito do CoO e MnO<sub>2</sub> na Sinterização do SnO<sub>2</sub>”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos (1995).
- [16] D. Gouvêa, “Relação entre Segregação de Superfície e Evolução Morfológica de Pós Cerâmicos: O Efeito do Manganês sobre a Superfície do Dióxido de Estanho”, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos (1996).
- [17] M. Matsuoka, Jap. J. Appl. Phys. **10** (1971) 736.
- [18] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, J. A. Varela, J. Mat. Sci. Lett. **16** (1997) 634.
- [19] E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, J. Mat. Sci. **27** (1992) 5325.
- [20] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, J. A. Varela, J. Mat. Sci.: Mat. Electron. **9** (1998) 159.
- [21] A. C. Antunes, S. R. M. Antunes, S. A. Pianaro, M. R. Rocha, E. Longo, J. A. Varela, J. Mat. Sci. Lett. **17** (1998) 577.
- [22] P. R. Bueno, S. A. Pianaro, E. C. Pereira, L. O. S. Bulhões, E. Longo, J. A. Varela, J. Appl. Phys. **87** (7) (1998) 1.
- [23] P. R. Bueno, M. R. Cassia-Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, J. Appl. Phys. (*aceito*).
- [24] M. R. Cassia-Santos, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, J. Eur. Ceram. Soc. (*aceito*).
- [25] E. R. Leite, A. M. Nascimento, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, J. Mat. Sci.: Mat. Electron. **10** (1999) 1.
- [26] M. M. Oliveira, P. R. Bueno, M. R. C. Santos, E. Longo, J. A. Varela, J. Eur. Ceram. Soc. (*submetido*)
- [27] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, Ceramics Int. **25**, 1 (1999) 1.
- [28] A. R. Pizarro, “Influência de dopantes na degradação do varistor a base de SnO<sub>2</sub>”, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos (1996).
- [29] J. A. Varela, J. A. Cerri, E. R. Leite, E. Longo, M. Shamsuzzoha, R. C. Bradt, Ceramics Int. **25** (1999) 253.
- [30] D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 5 (1999) 485.
- [31] M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao, S. Sako, Sensors and Actuators **B 35-36** (1996) 62.
- [32] D. F. Cox, T. B. Fryberger, S. Semancik, Phys. Rev. B **38**, 3 (1998) 2072.
- [33] T. Rantala, V. Lantto, T. Rantala, Sensors and Actuators **B 47** (1998) 59.
- [34] F. Stucki, F. Greuter, Appl. Phys. Lett. **57**, 5 (1990) 446.
- [35] E. Sonder, M. M. Austin, D. L. Kinser, J. Appl. Phys. **54**, 6 (1983) 3566.
- [36] Y. Nakano, N. Ichinose, J. Mater. Res. **5**, 12 (1990) 2910.
- [37] E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo, J. Appl. Phys. **72**, 1 (1992) 147.
- [38] W. K. Bacelar Jr., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de S. Carlos (*em andamento*).
- [39] M. Alim, M. A. Seitz, R. Hirthe, J. Appl. Phys. **63**, 7 (1988) 2337.
- [40] M. Alim, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 1 (1989) 38.
- [41] K. Mukae, K. Tsuda, I. Nagasawa, J. Appl. Phys. **50**, 6 (1979) 4475.
- [42] G. Garcia-Belmonte and J. Bisquert, “Anomalous Charge Transport and Polarization in Semiconductor Oxide and Porous Film Electrodes” in *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials* (Ed. H. S. Nalwa) Academic Press, San Diego, (*a ser publicado*).
- [43] M. Orlandi, P. R. Bueno, M. R. Cassia-Santos, E. Longo, J. A. Varela, *manuscrito em preparação*.
- [44] A. Dibb, S. M. Tebcherani, W. Lacerda Jr., M. R. Cassia-Santos, M. Cilense, J. A. Varela, E. Longo, J. Eur. Ceram. Soc. (*submetido*).
- [45] P. N. Santhosh, H. S. Potdar, S. K. Date, J. Mater. Res. **12**, 2 (1997) 326.
- [46] W. Yongjun, W. Jinfeng, C. Hongcun, Z. Weilie, Z. Peilin, D. Huomin, Z. Lianyi, J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) 96.
- [47] M. S. Castro, C. M. Aldao, J. Eur. Ceram. Soc. **18** (1998) 2233.

(Rec. 28/07/00, Ac. 10/08/00)