

Caracterização elétrica de blocos varistores à base de SnO₂

(Electrical characteristics of SnO₂-based varistor blocks)

R. L. Brito¹, P. A. P. Pessôa¹, J. S. Vasconcelos¹, L. P. S. dos Santos¹, J. H. G. Rangel¹, E. Longo²,
V. C. de Sousa³, M. A. Ramirez⁴, M. M. Oliveira¹

¹IFMA - DAQ - PPGEM, Avenida Getúlio Vargas 04, S. Luís, MA 65030-005

²CMDMC, LIEC, Instituto de Química, UNESP, C.P. 355, Araraquara, SP 14801-907

³DEMAT, 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 91501-970

⁴FEG, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, UNESP, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha,
Guaratinguetá, SP 12516-410

ronilsonbrito@hotmail.com, pedroalberto.quimica@gmail.com, presley@ifma.edu.br, jomar@ifma.edu.br,
hiltonrangel@ifma.edu.br, elson@iq.unesp.br, vania.sousa@ufrgs.br,
ramirez@feg.unesp.br, marcelo@ifma.edu.br

Resumo

Neste trabalho foi realizado um estudo das propriedades elétricas de blocos varistores à base de SnO₂. Foram avaliadas a não linearidade destas cerâmicas por meio da caracterização tensão-corrente, bem como a altura, largura e os portadores de cargas por espectroscopia de impedância, além das energias de ativação. Os valores de α foram relativamente baixos sendo o maior valor de 6,3 para o sistema 98,65%SnO₂.1,00%Co₂O₃.0,05%Nb₂O₅.0,05%Cr₂O₃.0,25%Pr₂O₃ (SCNCP). O sistema 98,65%SnO₂.1,00%Co₂O₃.0,05%Nb₂O₅. 0,05%Cr₂O₃.0,25%La₂O₃ (SCNCLa) apesar de apresentar um tamanho médio de grão pequeno 1,66 μ m, possuiu um valor muito baixo de E_r , o que pode está associado a não formação de barreiras efetivas na região de contorno de grão, gerando uma corrente de fuga elevada da ordem de 230 μ A.

Palavras-chave: propriedades elétricas, SnO₂, varistores.

Abstract

This paper reports on a study of the electrical properties of SnO₂-based varistor blocks. The nonlinearity of these ceramics was evaluated based on their voltage-current characteristics, while the height, width and charge carriers were evaluated by impedance spectroscopy and activation energies. The α values were relatively low, with the SCNCP system showing the highest value: 6.3. Although the average grain size of the SCNCLa system was small, i.e., 1.66 μ m, its E_r value was very low, which may be attributed to the non-formation of effective barriers in the grain boundary region, thus generating a high leakage current in the order of 230 μ A.

Keywords: electrical properties, SnO₂, varistors.

INTRODUÇÃO

Os diversos campos de aplicação dos óxidos metálicos os tornaram compostos de grande interesse da comunidade científica e entre eles um dos mais estudados é o SnO₂. Com a morfologia porosa encontram-se aplicações desse óxido em sensores, catalisadores, equipamentos eletroópticos e células fotovoltaicas [1-4] e, com morfologia mais densa, como varistores. Tais aplicações derivam do fato que óxido de estanho, em sua forma pura, é um semicondutor do tipo n com um “gap” de 3,6 eV a 300 K [5]. Sua condutividade elétrica está associada a valência variável do átomo de estanho, que cria defeitos pontuais podendo atuar como doadores ou aceitadores de elétrons. A interação de gases com a superfície do SnO₂ pode ainda levar a mudanças na valência deste, além de influenciar na quantidade de espécies gasosas adsorvidas [6].

Estudos com atmosfera oxidante tem sido realizados, mostrando a melhora nas propriedades varistoras [7]. Oliveira e colaboradores [7] verificaram a influência da atmosfera de oxigênio na recuperação da não-linearidade de varistores à base de SnO₂, mostrando que o oxigênio adsorvido no contorno de grão é fundamental para característica varistora. No entanto, a principal característica da não linearidade de varistores à base de SnO₂ está na sua dopagem, principalmente com metais trivalentes. Esta influência tem sido estudada por vários autores [8-16]. 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 potencial devido à segregação do metal na junção grão-grão.

A influência da razão área/volume foi estudada a fim de

verificar a homogeneidade microestrutural e as propriedades não-ôhmicas destas cerâmicas [17]. Os autores verificaram que no sistema varistor $98,9\% \text{SnO}_2 + 1,00\% \text{CoO} + 0,05\% \text{Nb}_2\text{O}_5 + 0,05\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ sinterizado a 1300°C por 1 h, não houve alterações na morfologia e propriedades elétricas. No entanto, para o limite crítico de área/volume $5,0 \text{ cm}^{-1}$, as propriedades sofreram modificações tanto na morfologia dos grãos quanto nas propriedades elétricas.

Pouco se tem estudado sobre as propriedades varistoras do sistema à base de SnO_2 em amostras de grandes dimensões, para aplicações em alta tensão, sendo este o principal objetivo deste trabalho, no qual serão verificadas as propriedades elétricas de blocos varistores do sistema $\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ (SCN), dopados com Cr_2O_3 (Cr), Pr_2O_3 (Pr), Al_2O_3 (Al) e La_2O_3 (La).

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os corpos cerâmicos utilizados neste trabalho foram preparados utilizando dopantes estequiometricamente calculados, tendo-se as seguintes composições em porcentagem molar: $98,65\% \text{SnO}_2 \cdot 1,00\% \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,05\% \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,05\% \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0,25\% \text{La}_2\text{O}_3$, $98,65\% \text{SnO}_2 \cdot 1,00\% \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,05\% \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,05\% \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0,25\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $98,65\% \text{SnO}_2 \cdot 1,00\% \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,05\% \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,05\% \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0,25\% \text{Pr}_2\text{O}_3$, $98,65\% \text{SnO}_2 \cdot 1,00\% \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,05\% \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,15\% \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0,15\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $98,65\% \text{SnO}_2 \cdot 1,00\% \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 0,05\% \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0,15\% \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0,15\% \text{Pr}_2\text{O}_3$. A fim de simplificação de nomenclatura utilizar-se-á código tal como SCNCrAl para representação, por exemplo, da composição $\text{SnO}_2 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Os pós foram homogeneizados e moídos em moinho de bolas, via úmida (água destilada), nos quais foram usados como agentes de moagem, bolas de alumina. O tempo de moagem foi de 24 h e após esta etapa, os pós foram secos em estufa a 100°C . Depois de secos, foram compactados uniaxialmente na forma de blocos de 40 mm de diâmetro e 25 mm de espessura, com uma pressão uniaxial de 7,8 MPa e isostaticamente a 150 MPa. Utilizou-se como ligante no processo de prensagem uma solução de álcool polivinílico a 5%. Foram preparados quatro blocos de cada composição para realizar as caracterizações, três deles para ensaio de alta tensão.

As amostras foram sinterizadas a 1350°C por 10 h, com razão de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. O tamanho médio de grão das amostras foi determinado por microscopia eletrônica de varredura (MEV-Zeiss FEG-VP, Supra 35) usando o método dos interceptos [18].

Os parâmetros elétricos que determinam o comportamento varistor foram determinados a partir dos gráficos de densidade de corrente (J) versus campo elétrico (E). O coeficiente de não linearidade (α) foi calculado mediante regressão linear dos pontos da curva $J \times E$ entre $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. O campo elétrico de ruptura (E_r) foi obtido como sendo o campo elétrico a uma densidade de corrente de $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ enquanto que e a corrente de fuga (I_f) definida como a corrente que atravessa a amostra num campo elétrico de 70% do campo elétrico de ruptura. Para determinação do

comportamento não-ôhmico a baixas correntes ($< 10 \text{ mA}$) e baixas tensões (menores a 1100 V que é o limite da fonte) foram extraídas fatias de espessura aproximada de $\pm 2,0 \text{ mm}$ do bloco cerâmico original. O equipamento utilizado nesta caracterização foi uma fonte de tensão-corrente Keithley 237. As faces das amostras fatiadas foram lixadas para torná-las paralelas e em seguida metalizadas com prata e tratadas a 400°C por 15 min para fixar os contatos elétricos.

A determinação do comportamento elétrico corrente versus tensão ($I \times V$) dos blocos varistores a altas correntes ($> 10 \text{ mA}$) foi realizada no Laboratório de Alta tensão do Instituto de Eletrotécnica e Energia da USP em S. Paulo utilizando um gerador adaptado da marca Haefely. Para a coleta dos sinais de tensão e corrente foi utilizado um osciloscópio digital Tektronix, 8 bits, 100 MHz.

As medidas de espectroscopia de impedância (EI) foram realizadas em um impedancímetro HP 4294A na faixa de frequência de 40 Hz a 110 MHz e amplitude de oscilação 0,5 V. Foi aplicado também um potencial em corrente contínua (V_c) sobreposto ao potencial alternado, de 0 a 40 V. Os diagramas de impedância, como o modelo de Nyquist, que consiste em representar o oposto da parte imaginária da impedância em função da parte real, para cada frequência, foram utilizados para a modelagem dos circuitos elétricos equivalentes, obtida por meio do “software” Zview®. Estes diagramas denotam curvas características de associações de circuitos elétricos submetidos a uma diferença de potencial senoidal; assim, a resposta elétrica em termos de impedância pode ser modelada a partir de circuito elétrico equivalente ou associação de circuitos [19-21].

As medidas de capacitância-tensão foram realizadas a fim de calcular os valores que caracterizam as barreiras de potencial: altura da barreira de potencial (ϕ_b), largura da barreira de potencial (ω), densidade de doadores (N_d) e densidade de estados superficiais (N_{ES}) os quais foram calculados de acordo com modelo proposto [22]. A capacitância total para uma cerâmica varistora usando esse modelo está dada por:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2n^2 \phi_b}{A^2 q \epsilon \epsilon_0 N_d} + \frac{2nV}{A^2 q \epsilon \epsilon_0 N_d} = \quad (A)$$

$$\frac{2n^2}{A^2 q \epsilon \epsilon_0 N_d} \left(\phi_b + \frac{V}{n}\right)$$

Uma vez calculados os valores de f_b e N_d , a densidade de estados superficiais pode ser determinada mediante a seguinte equação:

$$N_{ES} = \left(\frac{2N_d \epsilon_r \epsilon_0 \phi_b}{q}\right)^{1/2} \quad (B)$$

A largura da barreira está determinada por:

$$\omega = \frac{N_{ES}}{2N_d} \quad (C)$$

Os cálculos das energias de ativação E_a foram realizados

mediante o comportamento da condutividade do material com a temperatura utilizando a equação de Arrhenius:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 + \frac{E_a}{kT} \quad (D)$$

na qual σ é condutividade elétrica obtida dos espectros de impedância em função da temperatura, σ_0 é o fator pré-exponencial, k é a constante de Boltzmann ($8,614 \times 10^{-5}$ eV/K) e T a temperatura em Kelvin.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas características $J \times E$ para os sistemas estudados são mostradas na Fig. 1. Os coeficientes de não-linearidade foram calculados por meio de uma regressão linear entre os pontos de 1 a 10 mA/cm². Na Tabela I são apresentados os valores do coeficiente de não linearidade α , campo elétrico de ruptura E_r , corrente de fuga I_f e tamanho médio de grão para os sistemas estudados.

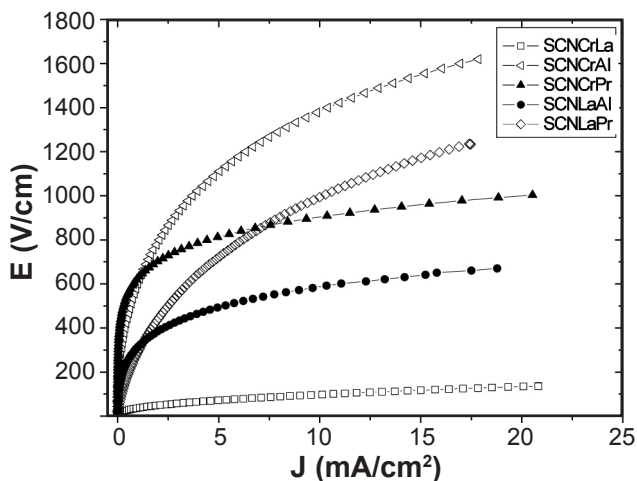


Figura 1: Curvas de densidade de corrente (J) versus campo elétrico (E) para os sistemas estudados.

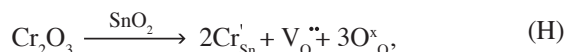
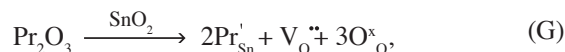
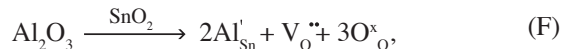
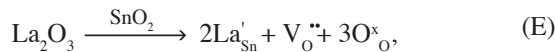
[Figure 1: Current density (J) versus electric field (E) curves of the systems under study.]

Tabela I - Valores dos coeficientes de não linearidade α , campo elétrico de ruptura E_r , corrente de fuga I_f e tamanho médio de grão \bar{d} para os sistemas sinterizados a 1350 °C / 10 h.

[Table I - Nonlinearity coefficients α , breakdown electric field E_r , leakage current I_f and average grain sizes \bar{d} of the systems sintered at 1350 °C / 10 h.]

Sistema	α	E_r (V/cm)	I_f (μ A)	\bar{d} (μ m)
SCNLaAl	2,4	53	230	1,66
SCNLaPr	3,8	600	220	2,57
SCNLaCr	6,3	633	100	2,50
SCNLaPr	4,8	316	60	2,36
SCNLaAl	2,6	300	170	3,84

A adição dos dopantes La_2O_3 , Al_2O_3 e Pr_2O_3 criam defeitos aceitadores de elétrons segundo as equações:



e estes defeitos podem estar localizados no contorno de grão, a fim de melhorar as propriedades varistoras. Entretanto, por meio da Tabela I, pode-se observar que o sistema SCNLaPr apesar de apresentar um tamanho médio de grão pequeno 1,66 μ m, possui um valor muito baixo de E_r . Este sistema cerâmico não apresenta bom comportamento varistor devido provavelmente a ineficiência na formação de barreiras efetivas na região de contornos de grão [23] ou a volatilização de dopantes [24]. Outro aspecto que pode influenciar as pobres características não-ohmicas deste sistema é a presença de precipitados enriquecidos com lantânio nos contornos de grão e nos pontos triplos como discutido por alguns autores [21].

Já o sistema SCNLaAl apresentou os melhores valores de α e E_r , este fato deve estar associado ao aumento do número de barreiras efetivas no material e a uma diminuição do tamanho médio de grão devido a combinação com o Cr_2O_3 [25]. Para o sistema SCNLaAl obteve-se um baixo valor de I_f possivelmente devido à adição de alumínio, indicando uma boa formação de barreiras uniformes ao longo dos contornos de grão e desta forma se minimizam os caminhos de percolação, responsáveis pela alta corrente de fuga. Já o SCNLaPr apresentou uma diminuição de α em relação ao sistema anterior devido à combinação dos dopantes (La_2O_3 e Pr_2O_3) que promoveu um aumento do tamanho médio de grão e um aumento da porosidade desse sistema, deteriorando o comportamento varistor [26]. Estes resultados corroboram as análises de Ramirez e colaboradores [17], pois em todos os sistemas estudados a relação A/V foi entorno de 5,0 cm⁻¹. Contudo os resultados apresentados pelos autores, foi que os blocos de SnO_2 se tornaram predominantemente resistivos. Tal comportamento foi verificado quando as amostras em estudo foram submetidas aos ensaios de alta tensão por meio do gerador de pulsos. Dentre os cinco sistemas estudados o sistema SCNLaAl foi aquele que apresentou melhores resultados em altas correntes apresentando uma curva característica dos varistores, com a presença de três regiões típicas que podem ser observadas na Fig. 2. A primeira região é a linear, regida pela resistividade do contorno de grão. A região II apresenta caráter condutivo. Após o rompimento da barreira, o varistor começa a conduzir, escoando a corrente em excesso para terra em caso de sobretensão. A região III é regida pela resistividade do grão.

A região II dos varistores a base óxido de estanho, quando comparada aos varistores à base de óxido de zinco

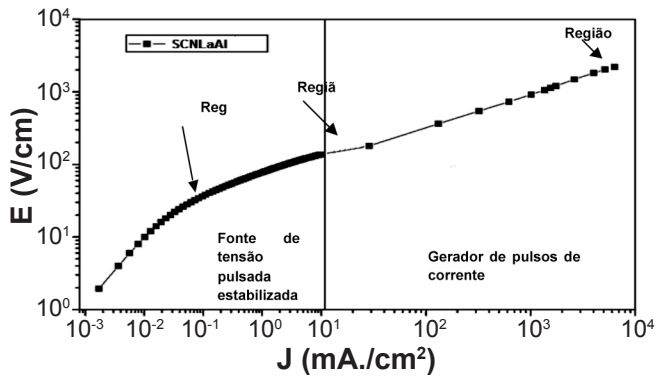


Figura 2: Comportamento $V \times I$ de amostra (a) com 2,4 mm de espessura e bloco (b) com 20,69 mm de espessura, ambos do sistema SCNLaAl.

[Figure 2: V vs. I behavior of the 2.4 mm thick sample (a), and the 20.69 mm thick block (b), both of the SCNLaAl system.]

é bem mais curta, ou seja, varistores à base de óxido de estanho possuem uma impedância dos grãos elevada, o que impede a descarga de altas corrente por muito tempo, sendo assim necessária a adição de dopantes que aumentem a condutividade do grão [27]. A região II por ser muito curta, deve ser otimizada nos sistemas a base de SnO_2 , ou seja, fazer com que esta região seja mais extensa e que a tensão upturn aconteça em altas correntes.

A Fig. 3 ilustra o diagrama de Nyquist em função da variação de temperatura para o sistema contendo cromo e lantânio.

Observa-se por meio dos diagramas, que com o aumento da temperatura há uma diminuição da resistência elétrica dos sistemas varistores, pois a condução associada aos elétrons armadilhados nos contornos de grão é ativada devido aos níveis doadores ou aceitadores eletrônicos formados pela adição dos dopantes, seguido da excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos, que também contribuem para diminuição dessa resistência. Os semicírculos aparecem deslocados para baixo praticamente em todos os sistemas, indicando a não homogeneidade da estrutura, ou seja, o tamanho médio de grão deve ter uma baixa regularidade [28].

A Fig. 4 ilustra o diagrama de Nyquist obtido por meio das medidas por espectroscopia de impedância a 300°C para os sistemas estudados. A adição de Cr_2O_3 gera um aumento na resistividade dos sistemas.

A Tabela II ilustra os valores ajustados pelo programa "Zview" das curvas de impedância tal como a Fig. 3 para uma temperatura de 300°C , uma vez que algumas amostras apresentaram uma resistência muito elevada a temperaturas inferiores não possibilitando medidas confiáveis devido ao limite do aparelho. Foram analisadas várias combinações de circuitos equivalente e os que mais se ajustaram aos dados experimentais são também mostrados nessa tabela.

O melhor comportamento varistor foi apresentado pelos sistemas SCNCrAl e SCNLaPr, em que há um baixo valor de resistência do grão ($R_g = 0,8 \times 10^3$ e $6,0 \times 10^3 \Omega$) permitindo uma boa condução a altas corrente e um alto

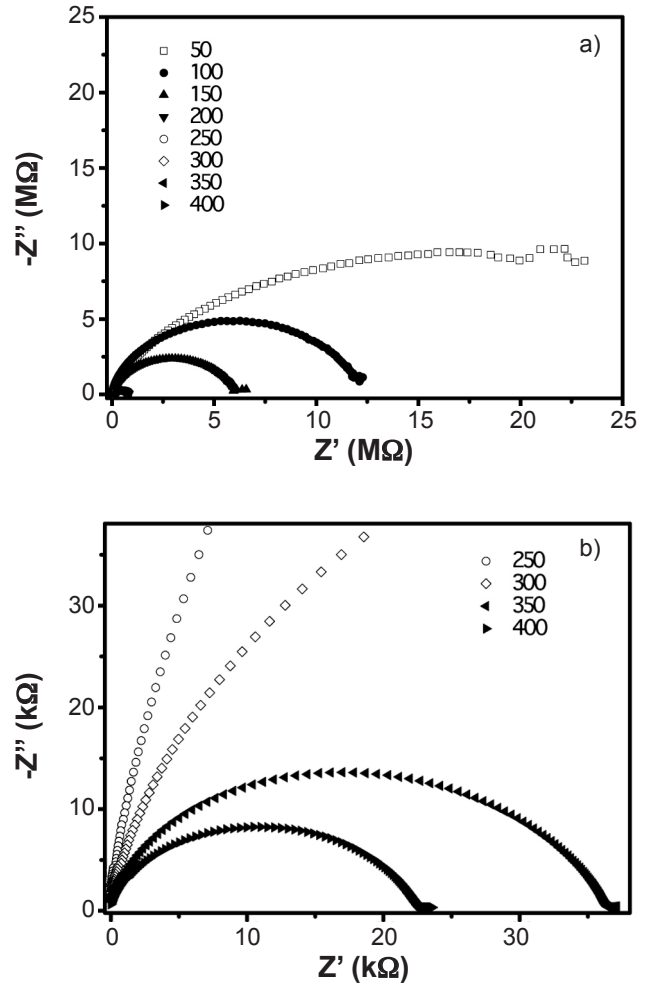


Figura 3: Diagrama de Nyquist do sistema SCNLaAl sinterizado a $1350^\circ\text{C}/10\text{ h}$.

[Figure 3: Nyquist diagram of the SCNLaAl system sintered at $1350^\circ\text{C}/10\text{ h}$.]

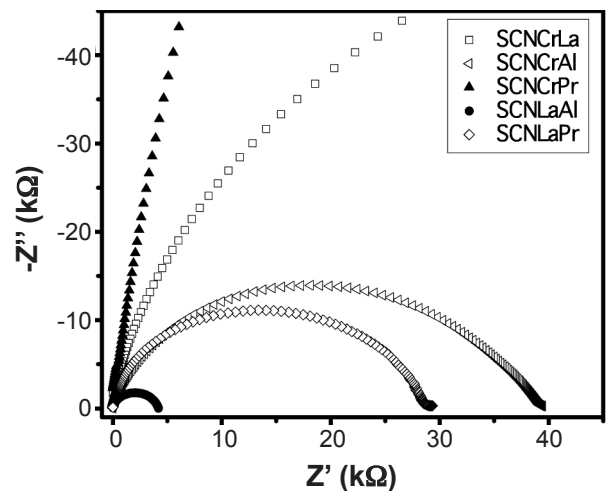


Figura 4: Diagrama de Nyquist para as amostras sinterizadas a $1350^\circ\text{C}/10\text{ h}$, a 300°C .

[Figure 4: Nyquist diagram of the samples sintered at $1350^\circ\text{C}/10\text{ h}$ at temperature of 300°C .]

valor da resistência do contorno de grão ($R_{cg} = 3,8 \times 10^4$ e $2,3 \times 10^4 \Omega$) correspondente a formação da barreira de potencial. Contudo, a diferença entre a resistência do grão e do contorno de grão para estes sistemas ainda é muito baixa (uma ordem de magnitude) o que pode explicar os baixos valores obtidos para o coeficiente de não linearidade. Um estudo do aumento na resistividade do grão, com respeito a dopagem com Pr_2O_3 , tem sido atribuído devido as distorções na rede do SnO_2 pela substituição do Pr por Sn [29].

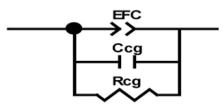
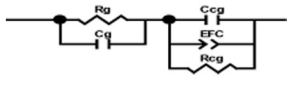
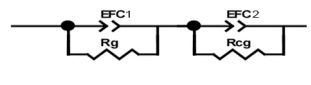
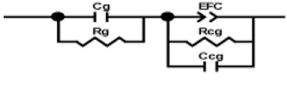
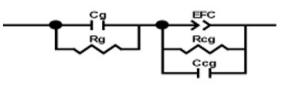
Os dados para o cálculo da barreira de potencial do tipo Schottky, deduzida da dependência entre a tensão

e a capacitância foram extraídos da Fig. 5. Os valores apresentados na Tabela III foram obtidos considerando-se o número médio de grãos entre os eletrodos.

Todas estas curvas C-V mostraram um comportamento Mott-Schottky, que indica a existência de uma barreira de potencial do tipo Schottky (dupla barreira – back-to-back), pois as capacitâncias (CBL)² cresceram com o aumento da voltagem composta de um sinal variável em corrente contínua (bias) e um sinal alternado a uma frequência fixa de 1 MHz. Devido a proximidades dos valores, a figura não mostra claramente o aumento da capacitância quando

Tabela II - Parâmetros de circuitos e modelo de circuito equivalente das composições estudadas em que R_g é a resistência do grão, R_{cg} é a resistência do contorno de grão, C_g é a capacitância do grão, C_{cg} é a capacitância do contorno de grão, EFC é um elemento de fase constante e ϕ é o ângulo de descentralização.

[Table II - Circuit parameters and equivalent circuit model of the compositions in which R_g is the resistance of the grain, R_{CG} is the resistance of grain boundaries, C_g is the capacitance of the grain, C_{CG} is the capacitance of the grain boundary, CPE is an constant phase element and ϕ is the angle of decentralization.]

Sistema	Elemento	Valor	Unid.	Chi-quadrado (χ^2)	Circuito Equivalente experimental
SCNCrLa	R_{cg}	836340	Ω	9,48x10 ⁻⁴	
	C_{cg}	5,38x10 ⁻¹²	F		
	EFC	1,31x10 ⁻¹⁰	F		
	ϕ	0,64			
SCNCrAl	R_g	834,7	Ω	2,90x10 ⁻³	
	C_g	9,98x10 ⁻¹¹	F		
	C_{cg}	2,57 x10 ⁻¹¹	F		
	R_{cg}	37922	Ω		
	EFC	8,23x10 ⁻⁹	F		
	ϕ	0,55			
SCNCrPr	R_g	9,34x10 ⁵	Ω	1,89x10 ⁻³	
	EFC1	9,14x10 ⁻¹¹	F		
	ϕ_1	0,94			
	R_{cg2}	6,45x10 ⁵	Ω		
	EFC2	1,02x10 ⁻¹¹	F		
	ϕ_2	0,91			
SCNLaAl	R_g	2336	Ω	1,61x10 ⁻³	
	C_g	5,58x10 ⁻¹⁰	F		
	R_{cg}	1886	Ω		
	C_{cg}	2,97x10 ⁻¹⁰	F		
	EFC	3,16x10 ⁻⁷	F		
	ϕ	0,48			
SCNLaPr	R_g	6004	Ω	1,15x10 ⁻³	
	C_g	6,75x10 ⁻¹⁰	F		
	R_{cg}	22928	Ω		
	C_{cg}	1,56 x10 ⁻¹⁰	F		
	EFC	6,61 x10 ⁻⁹	F		
	ϕ	0,73			

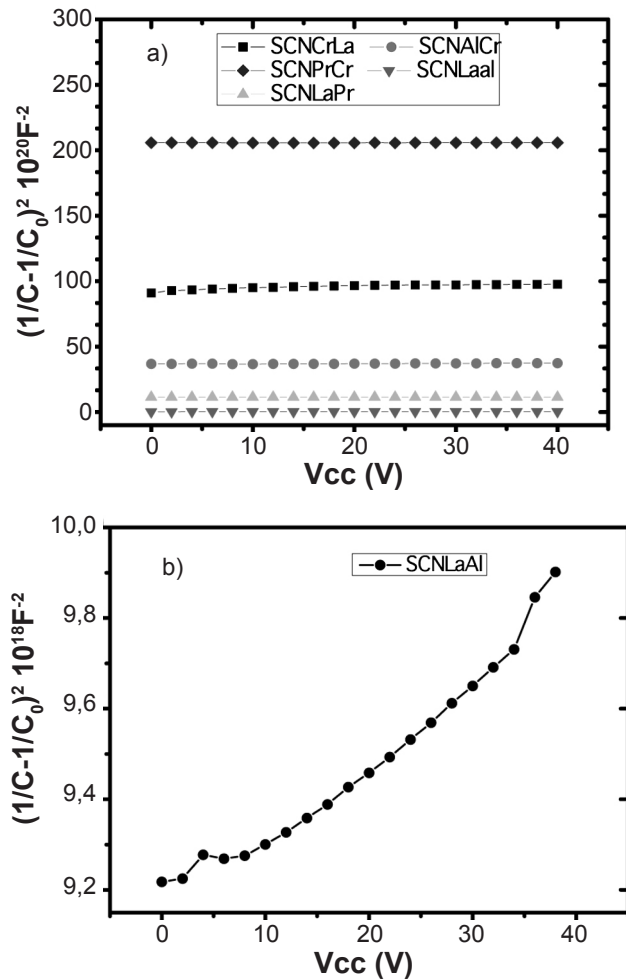


Figura 5: Comportamento $C \times V$ das composições sinterizadas a 1350 °C/10 h: (a) para todos os sistemas e (b) para o sistema SCNLaAl.

[Figure 5: C vs. V behavior of the compositions sintered at 1350 °C/10 h: (a) for all the systems, and (b) for the SCNLaAl system.]

os mesmos são colocados num só gráfico, por isso foi destacada uma composição (SCNLaAl) a fim de observar esse comportamento, Fig. 5(b). Este comportamento foi observado para tanto em varistores à base de ZnO quanto à base de SnO₂, que, embora tenham natureza microestrutural distintas, a natureza física da barreira de potencial é a mesma e estaria relacionada com a presença de espécies de oxigênio no contorno de grão [22, 23, 30].

Os valores de N_d e N_{IS} são similares aos observados na literatura para sistemas varistores de alta tensão para a composição de varistores a base de SnO₂ [24]. Todos os sistemas apresentaram um comportamento típico de varistores a base de óxidos metálicos Mott-Schottky, como o observado por Gil para o sistema SCNCr [27].

O aumento da altura da barreira de potencial e na largura da barreira, para os sistemas em que há cromo na composição, estão associados ao aumento de ambos os estados negativos na interface entre os grãos de SnO₂ (N_{IS}) e concentração de doadores (N_d), devido à segregação de

Tabela III - Valores de ϕ_b , N_d , N_{IS} , e ω para barreira de potencial tipo Schottky back-to-back dos sistemas varistores sinterizados a 1350 °C/10 h. Esses cálculos levaram em consideração o número médio de grãos entre os eletrodos.

[Table III - ϕ_b , N_d , N_{IS} , and ω values for a back-to-back Schottky-type potential barrier of the varistor systems sintered at 1350 °C/10 h. These calculations take into consideration the average number of grains between electrodes.]

Sistema	ϕ_b (eV)	N_d (m ⁻³)	N_{IS} (m ⁻²)	ω (nm)
SCNCrLa	1,11	$2,7 \times 10^{21}$	$2,1 \times 10^{15}$	39,3
SCNCrAl	1,46	$1,4 \times 10^{22}$	$7,4 \times 10^{15}$	26,3
SCNCrPr	1,91	$3,4 \times 10^{22}$	$3,8 \times 10^{16}$	56,4
SCNLaAl	1,54	$1,3 \times 10^{24}$	$5,6 \times 10^{16}$	2,10
SCNLaPr	0,32	$3,6 \times 10^{25}$	$1,4 \times 10^{17}$	0,19

Tabela IV - Energias de ativação a partir da equação de Arrhenius do grão e do contorno de grão.

[Table IV - Activation energies from the Arrhenius equation of the grain and the grain boundary.]

Sistemas	Grão	Contorno de Grão
	Energia de ativação (eV)	Energia de ativação (eV)
SCNCrLa	-	0,54
SCNCrAl	1,04	0,89
SCNCrPr	1,28	1,17
SCNLaAl	1,13	1,94
SCNLaPr	1,40	1,16

Cr₂O₃ próximo do contorno de grão bem como a criação de defeitos positivos na camada de depleção (V_0'') e de defeitos negativos na interface (Cr'_{sn}) [31].

As energias de ativação foram obtidas a partir da equação de Arrhenius, calculadas a partir das resistividades elétricas do grão e contorno de grão, utilizando os modelos de circuito equivalentes respectivos de cada sistema, nas diferentes temperaturas. Tabela IV.

A energia de ativação em torno de 0,5 eV como do sistema SCNCrLa, tem sido atribuída a adsorção de água de superfície [32]. Kim e colaboradores [33] atribuíram a energia de ionização de 1,0 eV à espécies de oxigênio O'' enquanto para a energia de 0,6 eV à O'. Valores de energia de ativação em torno 1,5 eV tem sido reportados na literatura a uma eventual formação de defeitos intersticiais de cerâmicas dopadas com praseodímio [34, 35]. A literatura não propõe estudos específicos para identificar os possíveis defeitos das cerâmicas varistoras, limitando-se em identificar apenas os defeitos responsáveis pela formação da barreira de potencial, ou seja, as espécies de oxigênio adsorvido na região de contorno de grão. Numa faixa de temperaturas de 25 - 200 °C o nível de energia de em torno de 0,15 eV são atribuídos à defeitos intrínsecos

tais como $V_o^{''}$ (defeito intrínseco ou extrínseco devido aos dopantes), Sn_i ou ainda Nb_{Sn}^{\bullet} . Um estado de impureza não profundo abaixo da banda de condução de SnO_2 com energia de ionização de 0,15 eV, tem sido atribuído à vacâncias de oxigênio ou Sn_i por Jarzebsk e Marton [36]. O nível de energia de aproximadamente 1,0 eV, também tem sido atribuído à primeira ou segunda energia de ionização do defeito pontual extrínseco tal como $Co_{Sn}^{''}$, uma vez que o Co_2O_3 é um dos principais componentes destas cerâmicas policristalinas.

CONCLUSÕES

Os sistemas cerâmicos estudados não apresentaram bom comportamento varistor devido à ineficiência na formação de barreiras efetivas na região de contornos de grão. No entanto, o sistema SCNLaAl apresentou um baixo valor corrente de fuga (I_p) possivelmente relacionado à adição de alumínio, indicando uma boa formação de barreiras uniformes ao longo dos contornos de grão e desta forma minimizando os caminhos de percolação, responsáveis pela alta corrente de fuga. As medidas realizadas com pulsos de corrente foram satisfatórias apenas para o sistema SCNLaAl, os outros sistemas mostraram-se muito resistivos, e este comportamento deve-se à adição de cromo e praseodímio, que aumentam a resistividade do sistema. Por meio da aproximação de Mukae calcularam-se os valores de densidade de doadores de carga, largura e altura de barreira para os sistemas estudados, observou-se que uma melhoria do comportamento elétrico não-linear está relacionada à combinação de um maior valor de ϕ_b e maiores valores de N_d e N_{IS} . Para o sistema SCNLaPr o número de portadores foi mais elevado que os demais sistemas, que pode ser associado à segregação dos dopantes na região de contorno de grão, tendo esse sistema também o menor valor de ω . No entanto, os valores de barreira de potencial e de portadores de carga apontam os sistemas SCNLa e SCNLaAl com melhores características varistoras. As energias de ativação sugerem adsorção de água na superfície, espécies de oxigênio adsorvidas bem como formação de defeitos intersticiais de cerâmicas dopadas com praseodímio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Eletronorte, FAPEMA, IFMA, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro e ao Instituto de Eletrotécnica e Energia, IEE, USP, pelas facilidades para realizar as medidas a altas densidades de corrente.

REFERÊNCIAS

- [1] Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, J. Electrochem. Soc. **123**, 9 (1976) 299C.
- [2] K. L. Chopra, S. Major, P. K. Panya, Thin Solid Films **102**, 1 (1983) 1.
- [3] J. G. Duh, J. W. Jou, B. S. Chiou, J. Electrochem. Soc. **136**, 9 (1989) 2740.
- [4] J. G. Fagan, V. R. W. Amarakoon, Am. Ceram. Soc. Bull. **72**, 3 (1993) 119.
- [5] H. W. Kim, S. H. Shim, J. Alloys Comp. **426** (2006) 286.
- [6] R. Rai, T. D. Senguttuvan, S. T. Lakshmikumar, Comp. Mater. Sci. **37** (2006) 15.
- [7] M. M. Oliveira, J. H. G. Rangel, V. C. de Sousa, E. R. Leite, E. Longo, P. R. Bueno, J. A. Varela, Cerâmica. **52**, 321 (2006) 88.
- [8] T. K. Gupta, A. C. Miler, J. Mater. Res. **3**, 4 (1988) 745.
- [9] T. Miyoshi, K. Maede, K. Takahashi, T. Yamazaki, Advances in Ceramics. Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, EUA (1981) 309.
- [10] S. R. Dhage, V. Ravi, S. K. Date, Bull. Mater. Sci. **27**, 1 (2004) 43.
- [11] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, J. A. Varela, J. Mater. Sci. Lett. **16**, 8 (1997) 634.
- [12] E. C. F. Souza, S. R. M. Antunes, S. A. Pianaro, A. J. Zara, A. C. Antunes, Anais XIII CBECIMAT, Curitiba, PR (1998) 2437.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] M. R. Cassia-Santos, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 2 (2001) 161.
- [16] 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.
- [17] M. A. Ramírez, J. F. Fernández, M. De La Rubia, J. de Frutos, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **20** (2009) 49.
- [18] American Ceramic Society for testing and material. E112-88: *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*, Philadelphia **3** (1991) 280.
- [19] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*, 2^a Ed., John Wiley & Sons, Inc. (2005).
- [20] D. R. J. Clarke, J. Am. Ceram. Soc. **3** (1999) 485.
- [21] M. M. Oliveira, Tese Dr., Departamento de Química, UFSCar, S. Carlos, SP (2002).
- [22] K. Mukae, K. Tsuda, Y. Nagasawa. J. Appl. Phys. **50**, 6 (1979) 4475.
- [23] J. S. Vasconcelos, N. S. L. S. Vasconcelos, M. O. Orlandi, P. R. Bueno, J. A. Varela, E. Longo, C. M. Barrado, E. R. Leite, *Electrostatic force microscopy as a tool to estimate the number of active potential barriers in dense non-ohmic polycrystalline SnO_2 devices*, Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 152102.
- [24] M. Peiteado, M. A. de la Rubia, M. J. Velasco, F. J. Valle, A. C. Caballero, *Bi_2O_3 vaporization from ZnO-based varistors*, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 9 (2005) 1675.
- [25] V. P. B. Marques, Tese Dr., IQ-UNESP (2003).
- [26] M. M. Oliveira, J. H. G. Rangel, V. C. de Sousa, E. R. Leite, E. Longo, P. R. Bueno, J. A. Varela, Cerâmica **52**, 323

(2006) 149.

[27] M. A. R. Gil, Tese Dr., Instituto de Química, IQ-UNESP (2007).

[28] P. R. Bueno, M. R. C. Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. G. Belmonte, F. F. Santiago, J. Appl. Phys. **88**, 11 (2000) 6545.

[29] J-F. Wang, W-B. Su, H-C. Chen, W-X. Wang, G-Z. Zang, J. Am. Ceram. Soc. **88** 2 (2005) 331.

[30] P. R. Bueno, M. R. C. Santos, E. R. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. G. Belmonte, F. F. Santiago, J. Appl. Phys. **88**, 11 (2000) 6545.

[31] F. M. Filho, A. Z. Simões, A. Ries, L. Perazzolli, E. Longo, J. A. Varela, Ceram. Int. **33** (2007) 187.

[32] S. C. Chang, J. Vac. Sci. Technol. **17**, 1 (1980) 366.

[33] M. C. Kim, K. H. Song, J. Park, J. Mater. Res. **8**, 6 (1993) 1368.

[34] T. K. Gupta, A. C. Miller, J. Mater. Res. **3** (1988) 745.

[35] K. A. Almeida, Diss. Mestrado, Programa de Pós-Graduação de Materiais para Engenharia, UNIFEI (2003).

[36] Z. M. Jarzberbsk, J. P. Marton, J. Electrochem. Soc. **123**, 9 (1976) 299C.

(*Rec. 19/08/2011, Rev. 16/10/2011, Ac. 25/10/2011*)