

## Desenvolvimento de varistores à base de $\text{SnO}_2$ para aplicação em redes de alta tensão

*(Development of  $\text{SnO}_2$ -based varistors for high voltage application)*

M. M. Oliveira<sup>1</sup>, J. H. G. Rangel<sup>1</sup>, V. C. de Sousa<sup>2</sup>, E. R. Leite<sup>3</sup>, E. Longo<sup>3</sup>, P. R. Bueno<sup>4</sup>, J. A. Varela<sup>4</sup>

<sup>1</sup>CEFET-MA, DAQ, Av. Getúlio Vargas 4, S. Luís, MA 65025-001

<sup>2</sup>Universidade S. Francisco, R. Alexandre Rodrigues Barbosa 45, Itatiba, S. Paulo 13251-900

<sup>3</sup>CMDMC-LIEC, Departamento de Química, UFSCar, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

<sup>4</sup>CMDMC-LIEC, Instituto de Química, UNESP C.P. 355, Araraquara, SP 14801-907

### Resumo

Varistores à base de  $\text{SnO}_2$  foram preparados pelo processo convencional de mistura de óxidos. As amostras foram sinterizadas a 1250 °C por 2 h. Os difratogramas obtidos por difração de raios X e as análises por microscopia eletrônica de varredura mostraram a presença de uma única fase. Altos valores de coeficientes de não-linearidade foram obtidos para estes sistemas, que apresentaram comportamento varistor semelhantes aos de ZnO comercial.

**Palavras-chave:** varistor, sinterização, caracterização elétrica.

### Abstract

*$\text{SnO}_2$ -based varistor systems were prepared by conventional mixing in a ball mill. The samples were sintered at 1250 °C for 2 h. X-ray diffraction and scanning electron microscopy results indicated that the system is single phase. High nonlinear coefficient values, which are characteristic of high-voltage and commercial ZnO varistors, were obtained for these  $\text{SnO}_2$ -based systems. All the systems developed here have potentially promising varistor applications.*

**Keywords:** varistor, sintering, electric characterization.

## INTRODUÇÃO

$\text{SnO}_2$  é um material semicondutor tipo n. Os materiais cerâmicos à base de  $\text{SnO}_2$  com elevada densidade são fortes candidatos a aplicações industriais e tecnológicas. Atualmente o  $\text{SnO}_2$  vem sendo estudado visando a sua aplicação como varistor de elevado coeficiente não linear.

Pianaro et al. [1] foram os primeiros a estudar o novo sistema varistor à base de  $\text{SnO}_2$ . Foi observado que o sistema  $\text{SnO}_2$ .CoO apresentava um pequeno desvio do comportamento ôhmico e que a adição de 0,05 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  produziu um material com comportamento varistor com  $\alpha = 8$  e tensão de ruptura ( $E_r$ ) de 1870 V.cm<sup>-1</sup>. Adicionando 0,05 mol% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foram obtidos  $\alpha = 41$  e  $E_r = 4000$  V cm<sup>-1</sup>, que são valores similares aos do varistor multicomponente de óxido de zinco comercial. O comportamento varistor do  $\text{SnO}_2$  pode ser explicado pela introdução de defeitos na rede cristalina, responsáveis pela formação de barreiras de potencial do tipo Schottky no contorno de grão, em analogia com o modelo

proposto por Gupta [2]. Pianaro [3] ainda verificou o efeito da adição de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no sistema varistor  $\text{SnO}_2$ .CoO.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (SCN), e obteve valores de  $\alpha$  próximos ao de SCN.

Antunes et al. [4] estudaram o efeito do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no sistema  $\text{SnO}_2$ .CoO, chegando a valores de  $\alpha$  igual a 13 e tensão de ruptura 2940 V.cm<sup>-1</sup>. A introdução tanto de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quanto de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ao sistema  $\text{SnO}_2$ .CoO aumentou o tamanho médio de grão e diminuiu a sua resistência elétrica. Analisando as propriedades elétricas de varistores de  $\text{SnO}_2$ , foi observado recentemente que o mecanismo de condução para baixo campo elétrico estava associado com a emissão termiônica tipo Schottky e para altos campos a condução tenderia a ser independente da temperatura, sugerindo que o transporte eletrônico ocorreria por tunelamento de elétrons [5].

Foi verificado que as propriedades elétricas de varistores à base de dióxido de estanho são dependentes da adsorção de gases na sua superfície [6]. Desta forma, usando espectroscopia de impedância, mostraram que espécies de O' e O'' estão localizadas no contorno de grão, e que um

modelo de defeitos atômicos pode ser proposto considerando a concentração de defeitos de cargas negativas ( $O'$  e  $O''$ ) estabilizada por defeitos de carga positiva ( $Nb_{sn}^+$ ,  $V_o^+$  e  $V_o''$ ). Este modelo também foi empregado para o varistor de óxido de zinco [7], utilizando cálculos teóricos semi-empíricos, no qual analisou-se que a adsorção de  $O'$ ,  $O'_2$  e  $O_2$  na superfície do ZnO, que estabiliza o sistema, aumentando a propriedade varistora, e a desorção desta espécie conduziria à degradação do varistor. Tais suposições são sustentadas por outros trabalhos [8-11].

Este trabalho teve como objetivo estudar novas composições varistoras à base de  $SnO_2$  para aplicação em redes de alta tensão.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As cerâmicas foram preparadas a partir dos óxidos:  $SnO_2$  (99,9% Merck), CoO (99,9% Aldrich),  $Nb_2O_5$  (99,9% CBMM),  $Cr_2O_3$  (99,9% Merck),  $Al_2O_3$  (99,7% Alcoa),  $Pr_2O_3$  (99,9% Aldrich),  $La_2O_3$  (99,99% Aldrich) e  $Nb_2O_5$  (CBMM).

Os corpos cerâmicos foram preparados utilizando dopantes estequiometricamente calculados, tendo-se as seguintes composições em porcentagem molar:

98,65%  $SnO_2$ , 1,00% CoO, 0,05%  $Nb_2O_5$ , 0,05%  $Cr_2O_3$ , 0,25%  $La_2O_3$  (A)

98,65%  $SnO_2$ , 1,00% CoO, 0,05%  $Nb_2O_5$ , 0,25%  $Al_2O_3$ , 0,05%  $Cr_2O_3$  (B)

98,65%  $SnO_2$ , 1,00% CoO, 0,05%  $Nb_2O_5$ , 0,25%  $Pr_2O_3$ , 0,05%  $Cr_2O_3$  (C)

98,65%  $SnO_2$ , 1,00% CoO, 0,05%  $Nb_2O_5$ , 0,15%  $La_2O_3$ , 0,15%  $Al_2O_3$  (D)

98,65%  $SnO_2$ , 1,00% CoO, 0,05%  $Nb_2O_5$ , 0,15%  $La_2O_3$ , 0,15%  $Pr_2O_3$  (E)

Os pós de partida foram homogeneizados e moídos em moinho de bolas, via úmida com álcool isopropílico P.A., em jarros de polipropileno e foram usados como agentes de moagem bolas de zircônia estabilizada com óxido de ítrio. O tempo de moagem foi de 24 h e após esta etapa as amostras foram secadas em estufa a 100 °C por um período de 4 h. Os pós obtidos depois da secagem foram granulados em peneira de 100 mesh e, então, prensados em forma de pastilhas (11,0 mm x 1,3 mm) uniaxialmente e isostaticamente a 145 MPa.

Em todos os sistemas apresentados nas composições acima, a sinterização foi feita a 1250 °C por 2 h, em patamar de 2 h e taxa de resfriamento de 2 °C.min<sup>-1</sup>.

As medidas de dilatometria foram feitas em um dilatômetro Netzsch (402E) com taxa constante de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 1400 °C ao ar. Esta análise foi realizada afim de verificar o comportamento da sinterização das amostras.

As densidades aparentes foram determinadas por porosimetria de mercúrio utilizando um porosímetro

Micromeritics modelo 9320 e pelo método geométrico. Os valores das densidades relativas foram calculados usando  $\rho_{SnO_2} = 6,95 \text{ g/cm}^3$  como a densidade teórica.

As micrografias obtidas foram tratadas pelo software de análise e tratamento de imagem Imagist do pacote PGT, programa desenvolvido para trabalhar em estações de trabalho Spartstation 4 - Sun com sistema operacional Unix Imix - 9V. A partir do tratamento de imagens foram obtidos os resultados estatísticos de diâmetro médio de grão.

As microestruturas das amostras tratadas termicamente foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura em um equipamento Zeiss DSM 940 A acoplado a EDX e PGT. As fases cristalinas foram observadas pela técnica de difração de raios X por meio de um difratômetro Siemens D-5000.

Para a caracterização elétrica, foram depositados nas amostras e fixados eletrodos de prata (400 °C por 15 min).

As medidas de caracterização elétrica dos valores do campo elétrico em função da densidade de corrente foram feitas com uma fonte de corrente Keithley 237 com intuito de obter o coeficiente de não-linearidade e tensão de ruptura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Dilatometria*

O comportamento da densificação dos sistemas SCNCrX e SCNLaY, em que X = La, Al e Pr e Y = Al e Pr, é ilustrado na Fig. 1 por meio das curvas de retração linear ( $\Delta L/L_0$ ) e das curvas de taxa de retração linear ( $d(\Delta L/L_0)$ ) em função da temperatura. Cada composição apresentou um comportamento distinto, como é de se esperar. Oliveira et al. [12] observaram em sistemas SCNX e SCNCrX (X = La, Al, Pr e Ce) picos antes e depois do pico de máxima retração. Estes picos podem estar associados a mecanismos não densificantes [13] e pode ainda estar associado à formação de uma nova fase cerâmica [14, 15].

A presença de picos antes da máxima taxa de retração, no caso do sistema SCNCrAl tem sido atribuído à formação de uma nova fase [14, 15], transformação de uma fase de algum componente [16, 17] ou ainda uma densificação heterogênea da matriz [18], além da eliminação de poros intraglomerados de pequeno tamanho [19].

### *Difração de raios X*

Sabe-se que a dopagem de diferentes elementos nas cerâmicas varistoras altera profundamente suas propriedades elétricas. Estes dopantes podem modificar a microestrutura [20, 21] e/ou influenciar na forma do diagrama de energia dos contornos de grão por meio da mudança na forma da barreira de potencial [22, 23]. A adição dos diferentes dopantes nos sistemas estudados não influenciou na formação de fases determinadas por difração de raios X conforme ilustra a Fig. 2.

A não identificação destas fases por difração de raios X nas cerâmicas sinterizadas deve-se ao fato que a concentração

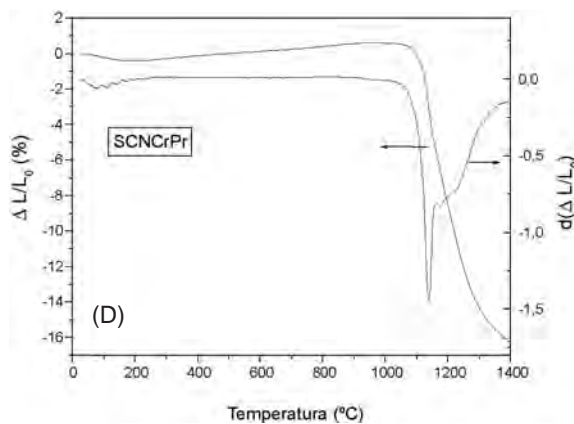
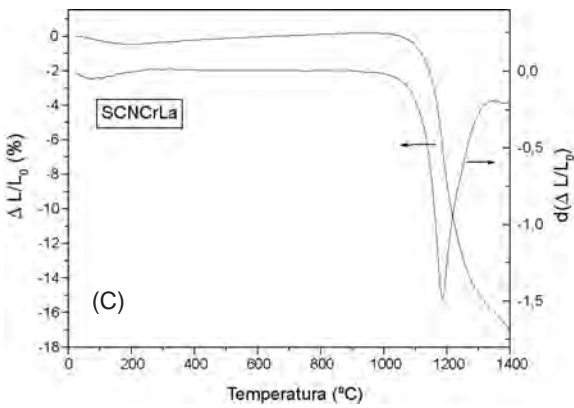
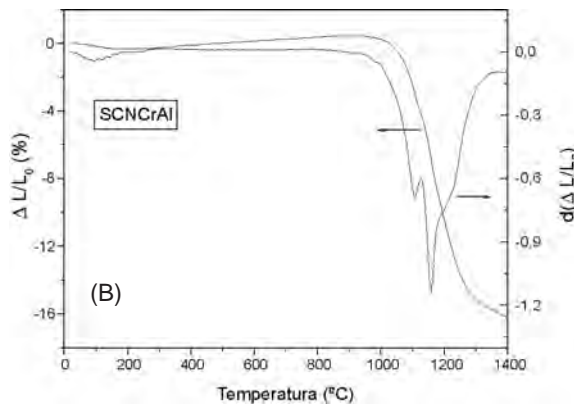
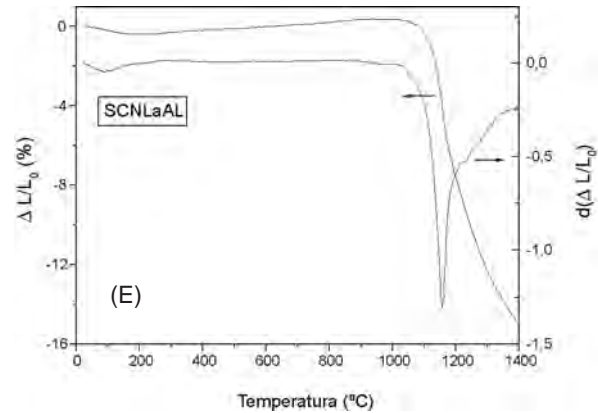
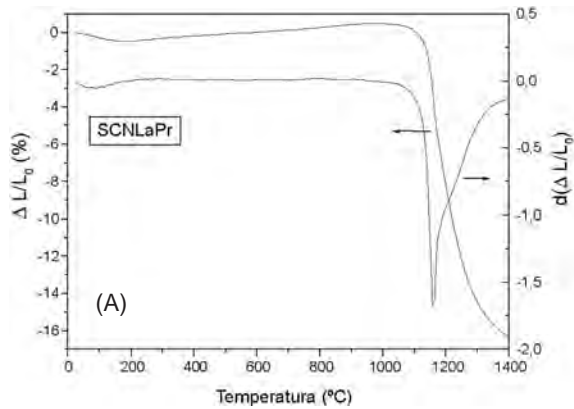


Figura 1: Retração linear e taxa de retração linear em função da temperatura para os sistemas: (a) SCNCrAl, (b) SCNCrLa, (c) SCNCrPr, (d) SCNLaAl e (e) SCNLaPr.

[Figure 1: Linear shrinkage and linear shrinkage rate as a function of temperature for the systems: (a) SCNCrAl, (b) SCNCrLa, (c) SCNCrPr, (d) SCNLaAl and (e) SCNLaPr.]

desta fase é muito pequena, menor que o limite de detecção do equipamento. A partir destes resultados, poder-se-ia afirmar que tais dopantes não influenciam na formação de uma segunda fase no material. Porém, estas nanofases só poderiam ser observadas por meio da microscopia eletrônica de transmissão, como foi observado por Oliveira [12] e Varela *et al.* [24], a presença da fase  $\text{Co}_2\text{SnO}_4$  precipitada no contorno de grão de cerâmicas a base de  $\text{SnO}_2$ .

*Microscopia eletrônica de varredura*

A morfologia dos sistemas sinterizados foi analisada por microscopia eletrônica de varredura.

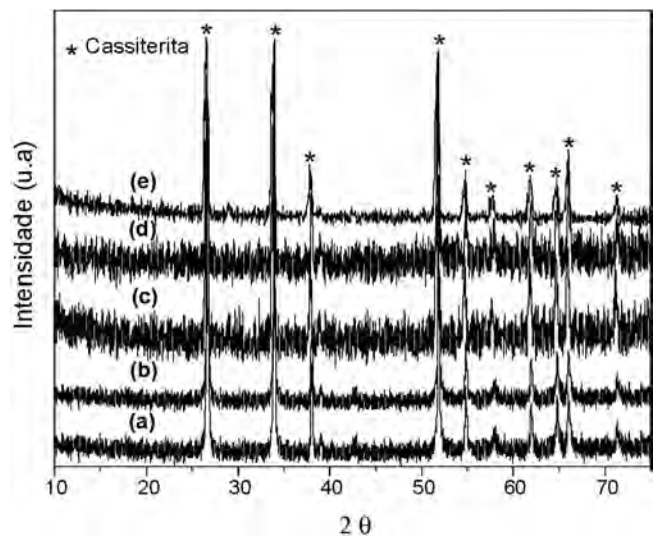


Figura 2: Difractogramas de raios X dos sistemas à base de  $\text{SnO}_2$ : (a) SCNCrAl, (b) SCNCrLa, (c) SCNCrPr, (d) SCNLaAl e (e) SCNLaPr. [Figure 2: XRD patterns of the  $\text{SnO}_2$ -based systems: (a) SCNCrAl, (b) SCNCrLa, (c) SCNCrPr, (d) SCNLaAl and (e) SCNLaPr.]

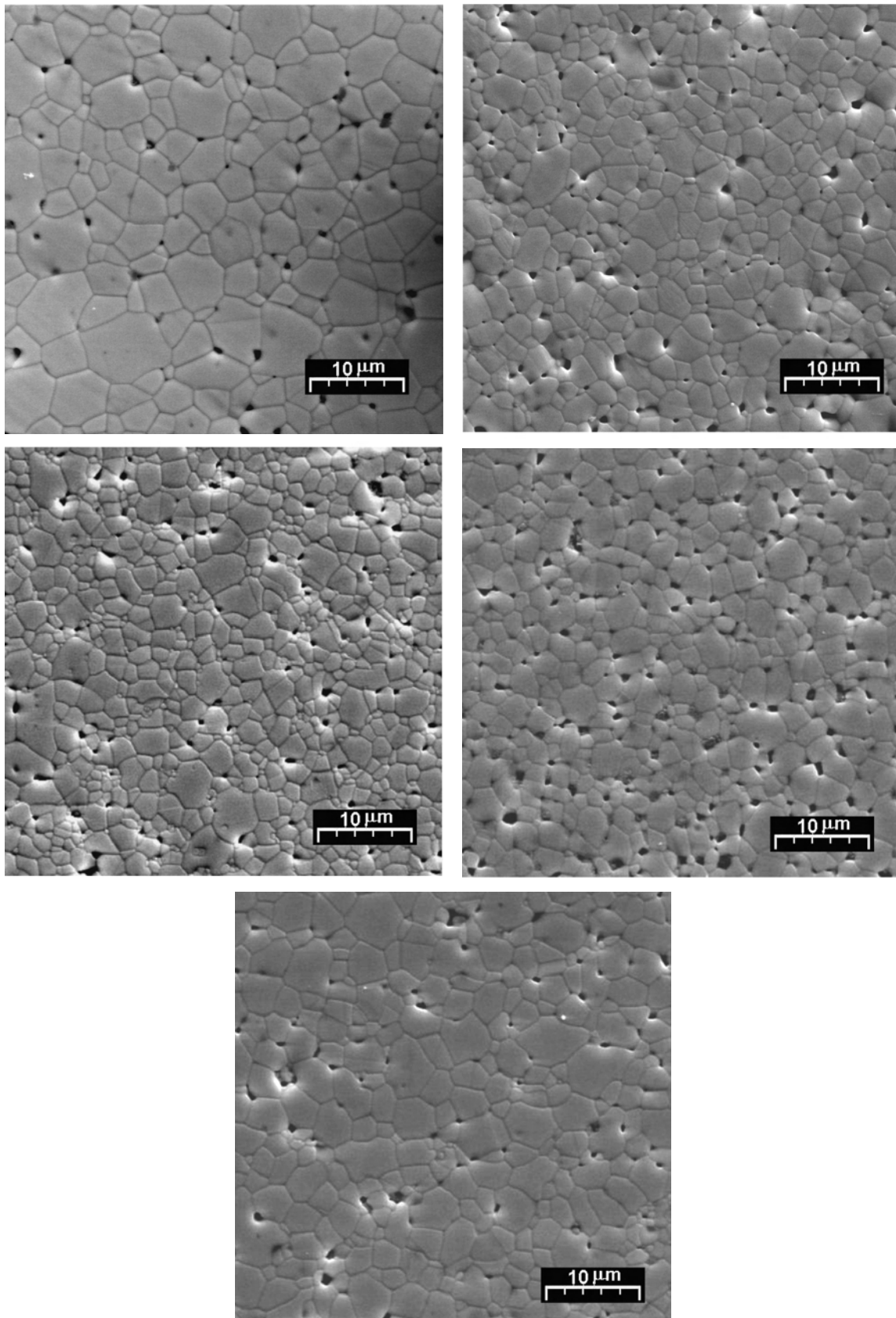


Figura 3: Micrografias obtidas por MEV para os sistemas a base de  $\text{SnO}_2$ : (a) SCNCrAl, (b) SCNCrLa, (c) SCNCrPr, (d) SCNLaAl e (e) SCNLaPr.  
[Figure 3: SEM micrographs of  $\text{SnO}_2$ -based systems: (a) SCNCrAl, (b) SCNCrLa, (c) SCNCrPr, (d) SCNLaAl and (e) SCNLaPr.]

Tabela I - Densidades a verde e sinterizadas e densidades relativas para os sistemas à base de SnO<sub>2</sub>.

[Table I - Green densities, sintered densities and relative densities of SnO<sub>2</sub>-based systems.]

SISTEMA	d <sub>v</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	d <sub>s</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	(%d)
SCNCrAl	3,91	6,68	96,11
SCNCrLa	4,00	6,19	89,06
SCNCrPr	3,89	6,67	95,97
SCNLaAl	3,60	6,51	93,67
SCNLaPr	3,99	6,73	96,83

Tabela II - Tamanho médio de grão para os sistemas a base de SnO<sub>2</sub>.

[Table II - Mean grain size for SnO<sub>2</sub>-based systems.]

SISTEMA	$\bar{d}$ (μm)	s (μm)
SCNCrAl	3,68	0,37
SCNCrLa	2,63	0,16
SCNCrPr	1,67	0,05
SCNLaAl	2,03	0,12
SCNLaPr	2,37	0,09

Podemos observar na Fig. 3 a presença de poros em todas as microestruturas, umas mais outras menos, o que corrobora as medidas de dilatométrica. A grande presença de poros pode estar relacionada com o seqüestro de cobalto pelo dopante, pois este é um dos grandes responsáveis pela densificação desta cerâmica. Os poros, assim como a fase segregada no contorno de grão, podem prejudicar o crescimento de grão durante a sinterização. No entanto, a densidade das cerâmicas é bastante elevada, acima de 94% exceto para o sistema SCNCrLa que apresentou densidade de 89%, da densidade teórica, como mostra a Tabela I.

A Tabela II mostra os resultados do tamanho médio de grão e seus respectivos desvios. Podemos observar que a adição dos dopantes promoveu um decréscimo no tamanho médio de grão, uma vez que para o sistema SCNCr é de 4,63 μm. Uma possível causa deste fenômeno é a formação de um filme de dopante que impede o crescimento do grão.

#### Caracterização elétrica

A Fig. 4 ilustra a característica corrente-voltagem dos sistemas estudados. Por meio da linearização da curva a partir de 1 mA.cm<sup>-2</sup>, foram obtidos os valores do coeficiente de não linearidade (α) e campo elétrico de ruptura (E<sub>r</sub>), que são mostrados na Tabela III.

Os valores de α para os sistemas SCNCrAl e SCNCrLa são semelhantes aos dos varistores comerciais de ZnO e um pouco maiores que os do sistema estudado por Pianaro et al. [25]. O sistema SCNCrPr não apresentou característica varistora ou não

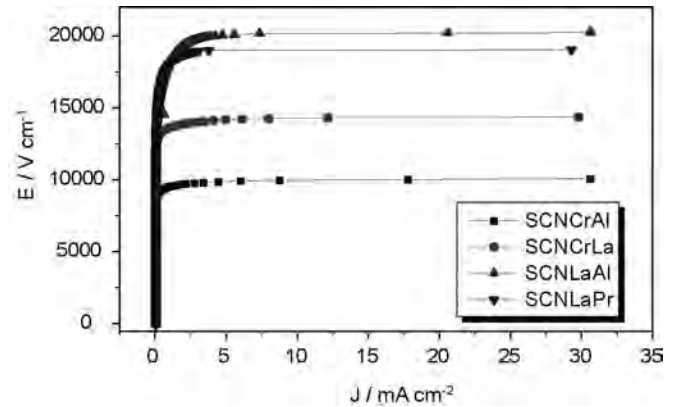


Figura 4: Curvas de densidade de corrente versus campo elétrico para os sistemas a base de SnO<sub>2</sub>.

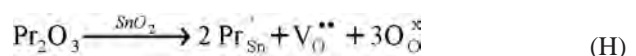
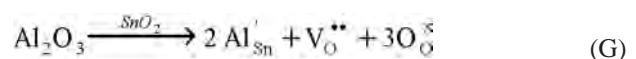
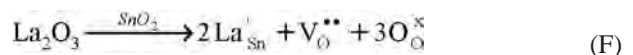
[Figure 4: Current density vs. electric field curves for SnO<sub>2</sub>-based systems.]

Tabela III - Coeficiente de não-linearidade α e campo elétrico de ruptura E<sub>r</sub> para os sistemas à base de SnO<sub>2</sub>.

[Table III - Nonlinear coefficient α and breakdown electric field E<sub>b</sub> of SnO<sub>2</sub>-based systems.]

SISTEMA	α	E <sub>r</sub> (V cm <sup>-1</sup> )
SCNCrAl	42	9260
SCNCrLa	46	13172
SCNCrPr	-	-
SCNLaAl	27	20393
SCNLaPr	19	18695

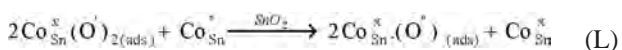
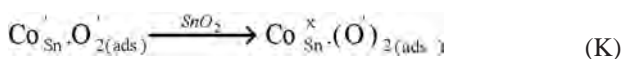
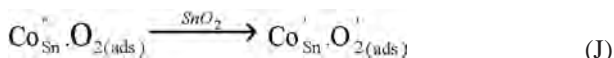
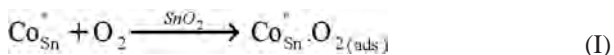
foi possível detectá-la pelo equipamento utilizado. O fato é que para este sistema a adição de óxido de praseodímio promoveu um grande decréscimo do tamanho médio de grão chegando a 1,67 μm. Sabe-se que o tamanho médio de grão influi diretamente no campo elétrico de ruptura, uma vez que este campo aumenta com a diminuição do tamanho médio de grão e, possivelmente, teríamos um número muito grande de barreiras efetivas. Já os sistemas SCNLaAl e SCNLaPr não apresentaram um aumento significativo do coeficiente não-linear, o que se pode sugerir que a combinação dos óxidos de lantânio e alumínio e lantânio e praseodímio, podem inibir a formação de barreiras efetivas ou deformar a barreira de potencial. Os possíveis defeitos que os óxidos de lantânio, alumínio e praseodímio podem criar na rede de estanho, são descritos nas equações a seguir:



Estes defeitos podem estar localizados no contorno de grão,

como no sistema análogo de Leite et al. [5, 27] e Gupta [2].

Os valores de  $\alpha$ , maiores para os sistemas SCNCrAl e SCNCrLa, também podem estar associados à adsorção de espécies de oxigênio tais como  $O^{\cdot}$ ,  $O^{\cdot-}$  e  $O_2^{\cdot-}$ , nas quais tem sido estudado por vários autores. O mecanismo de adsorção de espécies de  $O_2$  pode estar ligado à defeitos tais como  $Cn^{+}_{Sn}$  [6]. O mecanismo é representado pelas seguintes equações:



O aumento de sítios de adsorção pode provocar o aumento do coeficiente de não-linearidade [12, 30].

## CONCLUSÕES

A adição dos óxidos aos sistemas estudados não afetou na formação de fase do sistema à base de  $SnO_2$ , como mostrado pela difração de raios X. Os corpos cerâmicos se mostraram densos e a microestrutura variou de acordo com o dopante, com maior ou menor volume de poros. A adição dos dopantes também promoveu o decréscimo do tamanho médio de grão, o que provocou o aumento do campo elétrico de ruptura. Os sistemas SCNCrAl e SCNCrLa se mostraram comparáveis ao varistor comercial de ZnO com  $\alpha$  próximo de 42, enquanto os outros sistemas apresentaram pouca ou nenhuma característica varistora, o que poderia estar associado à diminuição do número de barreiras efetivas ou pouca adsorção de espécies de oxigênio.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP/CEPID, CAPES e CNPq (CT-ENERG Proc. 401327/2003-5) pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela. *Mater. Sci. Lett.* **14** (1995) 692.
- [2] T. K. Gupta, W. G. Carlson, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **60**, 3 (1981) 399.
- [3] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, J. A. Varela, *J. Mater. Sci. Lett.* **16** (1997) 634.
- [4] A. C. Antunes, S. M. R. Antunes, S. A. Pianaro, M. R. Rocha, E. Longo, J. A. Varela, *J. Mater. Sci. Lett.* **17** (1998) 577.
- [5] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo and J. A. Varela, *J. Mater. Sci.-Mater. Elect.* **9** (1998) 159.
- [6] 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.
- [7] J. D. Santos, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, *J. Mater. Res.* **13**, 5 (1998) 1152.
- [8] M. M. Oliveira, P. R. Bueno, M. R. Cassia-Santos, E. Longo, J. A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1179.
- [9] P. R. Bueno, E. R. Leite, M. M. Oliveira, M. O. Orlandi, E. Longo, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1 (2001) 48.
- [10] M. M. Oliveira, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, *Mater. Chem. Phys.* **74** (2002) 150.
- [11] M. R. C. Santos, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 2 (2001) 161.
- [12] M. M. Oliveira, Tese de Doutorado, Departamento de Química, UFSCar (2002).
- [13] E. F. Lange, *Approach to Reliable Power Processing*. Ceramics Transaction, Vol. 1, Eds.: G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr. H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, USA (1989) 1069.
- [14] V. Busclagia, P. Nanni, G. Battilana, G. Aliprandi, C. Carry, *J. Eur. Ceram. Soc.* **13** (1994) 411.
- [15] K. Watari, M. Yasuoka, M. C. Vallecillos, S. Kanzani, *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 173.
- [16] P. Hidber, F. Baard, T. Graulet, *J. Eur. Ceram. Soc.* **13**, 3 (1994) 211.
- [17] J. L. Shi, J. H. Gao, B. S. Li, T. S. Yen, *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 967.
- [18] A. Seuçuk, C. Leach, R. D. Rawlings, *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 33.
- [19] M. Villegas, C. Moure, J. F. Fernandez, P. Duran, 4<sup>th</sup> Euroceramics, Eds.: G. Gusmano, E. Travesa, Gruppo Editoriale Faenza Editrice (1995) 105.
- [20] A. T. Santhanam, T. K. Gupta, W. G. Carlson, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 852.
- [21] M. Inada, *J. Appl. Phys.* **17**, 4 (1978) 673.
- [22] K. Eda, *J. Appl. Phys.* **54**, 2 (1983) 3825.
- [23] E. D. Kim, C. H. Kim, M. H. Oh, *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 3231.
- [24] H. Erkalfa, Z. Misirli, M. Demirci, C. Toy, T. J. Bayakara, *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995) 165.
- [25] J. A. Varela, J. A. Cerri, E. R. Leite, E. Longo, M. Shamsuzzoka, R. C. Bradt, *Ceram. Int.* **25** (1999) 253.
- [26] E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 5325.
- [27] E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 147.

(Rec. 27/11/2005, Rev. 05/05/2006, Ac. 19/05/2006)