

**TOMAS MARIANO RAMALHO ABE**

**UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE SISTEMAS VARISTORES  
À BASE DE ZnO E SnO<sub>2</sub>**

Trabalho de formatura apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo

Área de Concentração:  
Engenharia de Materiais

Orientador:  
Prof. Dr. Douglas Gouvêa

**São Paulo**

**2004**

## DEDICATÓRIA

“ Em cada um de nós – na sequência dessas pequenas depressões quotidianas ou especialmente nesses momentos críticos que a vida nos depara – pode insinuar-nos a tentação: ‘Já me esforcei mais do que o necessário. Fiz o que pude. Chega’. É a tentação da infidelidade, da covardia e da acomodação. E então, é só o Amor a única força capaz de nos sacudir. É preciso que, nesses momentos, apareçam no âmago da consciência os olhos daqueles que nos amam. É necessário que ouçamos lá no fundo uma voz amiga e forte que nos grite: ‘Alguém está a tua espera! Aqueles que dependem da tua fidelidade, que em ti confiam...’. Levanta-te”.

**Rafael Llano Cifuentes - *A Constância***

“ Tudo o que se faz por amor adquire formosura e se engrandece.”

**S. Josemaria Escrivã - *Caminho***

O trabalho que se segue, vem coroar estes cinco anos de muito esforço e dedicação. Nada mais justo do que dedica-lo às pessoas que hoje fazem parte da minha vida e que direta ou indiretamente contribuíram para que eu desse mais este grande passo: aos meus pais e meus sete irmãos, às famílias Perri, Albuquerque, Queirós, Matta, Vendramini, Ambrizzi e Covac, aos maravilhosos amigos Fernando C., Vlademir, Norbert e Pe. Carlos, e ao meu querido afilhado Filipe (Pipo).

Para representar todos os que compartilharam comigo estes anos de Poli, gostaria de agradecer de modo especial meus amigos Renato, Márcio (Okida), Evandro, Tarita e Juliana.

A todos, muito obrigado por tornar a minha vida muito mais feliz e gratificante.

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. BREVE HISTÓRICO E PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Histórico</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Princípio de Funcionamento</b>	<b>4</b>
2.2.1 <i>Análise da curva <math>V \times I</math></i>	5
2.2.2 <i>Protegendo o circuito...</i>	6
2.2.3 <i>O porquê de tal comportamento</i>	7
<b>3. ANÁLISE DO SISTEMA <math>ZnO</math></b>	<b>10</b>
<b>4. ANÁLISE DO SISTEMA <math>SnO_2</math></b>	<b>15</b>
<b>4.1 Influência do <math>Cr_2O_3</math></b>	<b>16</b>
<b>4.2 Efeitos do <math>MnO</math></b>	<b>19</b>
<b>4.3 Efeitos do <math>CoO</math></b>	<b>19</b>
<b>4.4 Efeitos do <math>Nb_2O_5</math></b>	<b>20</b>
<b>4.5 Influência da atmosfera de tratamento:</b>	<b>21</b>
<b>5. <math>ZnO \times SnO_2</math></b>	<b>22</b>
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>24</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b>	<b>25</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Hoje o mundo assiste um grande avanço nas diversas áreas do conhecimento, fruto da explosão tecnológica e de seus impactos na troca de informações. Todos os ramos da Ciência e da Engenharia tiveram que se adaptar à esta nova realidade, já que agora, o acesso a tudo o que ocorre em qualquer parte do mundo, é quase que imediato.

Tendo em foco a relação processamento/desempenho e se apoiando naquilo que a Ciência dos Materiais melhor oferece em termos de conhecimentos de microestrutura/propriedades, a Engenharia de Materiais vem dando passos ousados rumo ao desenvolvimento e à inovação. Podem-se citar milhares de novos materiais que hoje já fazem parte da nossa realidade e que eram impensáveis anos atrás, por exemplo:

- sangue artificial – um composto inorgânico a base de fluorcarbono;
- diamante artificial – obtido por deposição química de vapores de H e  $\text{CH}_4$  sobre o cristal gema;
- detector de umidade – sinais de rádio de ultra alta frequência são emitidos e seu reflexo é captado, sendo capaz de detectar umidade de apenas um centímetro quadrado;
- espuma metálica ou “bubbloy” – liga de paládio, níquel, cobre e fósforo, com resistência de um metal, grande elasticidade e capaz de flutuar em água;
- metal piezoelétrico – platina nanoporosa que apresenta variações dimensionais sob estímulo elétrico.

Assim como “velhos conhecidos” nossos com propriedades aprimoradas:

- concreto aerado – metade do peso, mesma resistência, fornece cinco vezes mais isolamento térmico;
- luvas medicinais sensíveis - fabricadas à base de vinil ou polietileno e que liberam dióxido de cloro quando exposta à luz ou umidade;
- bio-plástico a prova de fogo – baseado no ácido polilático, feito a partir do milho, é altamente resistente ao fogo sem a adição de produtos tóxicos como halogênios e compostos de fósforo;

- cerâmica UHT – diboreto de zircônia ( $ZrB_2$ ) e boreto de háfnio ( $HfB_2$ ), conjugadas com carbeto de silício ( $SiC$ ), capazes de suportar temperaturas acima de 2000 °C;
- vidro autolimpante – uma camada externa a base de óxido de titânio que quebra as moléculas orgânicas e depois elimina a poeira).

De modo especial, a indústria eletrônica vem acompanhando de perto as inovações tecnológicas que ocorrem no campo dos semicondutores. Os primeiros transistores começaram a ser utilizados na década de 50 e suas dimensões eram de alguns centímetros, passando à casa dos milímetros e dos microns a partir da década de 70. A revolução da miniaturização prosseguiu na década de 80 com a criação de dispositivos e circuitos integrados digitais, e hoje estamos na era da tão falada Nanotecnologia, uma nova área na ciência, que é multidisciplinar e abrange atividades na tecnologia da informação, ciências exatas, ciências biológicas e engenharias. Ela trata de aplicações e desenvolvimentos de nanoestruturas e nanodispositivos utilizando-se das propriedades físicas, químicas, elétricas e ópticas de novos materiais e materiais avançados, e que resulta em uma maior miniaturização de dispositivos e sensores. Presentemente, a pesquisa de ponta realizada em todo o mundo requer a manipulação da matéria em nível atômico e molecular.

O domínio das propriedades elétricas dos materiais, como no caso dos cerâmicos, permite a sua utilização em diferentes aplicações eletrônicas, tais como: transdutores piezoelétricos (conversão de energia mecânica em energia elétrica), capacitores dielétricos, componentes híbridos de filmes finos, além dos já citados transistores e dos varistores, dispositivo que virá a ser tratado com mais detalhes a partir de agora.

O varistor é um componente eletro-eletrônico aplicado na proteção de circuitos que, nos dias atuais, é bem conhecido considerando-se a influência de aditivos, processamento, microestrutura e características elétricas. Sabe-se que além da matriz semi-condutora de  $ZnO$ ,  $SnO_2$  ou  $TiO_2$ , é imprescindível a presença dos dopantes, responsáveis pelas propriedades finais alcançadas, tais como tensão de ruptura, tamanho do grão, densidade, altura da barreira de potencial, etc.. Sem eles, o material comporta-se como um isolante elétrico. Porém, o estudo da influência de

cada um destes aditivos é bastante complexo, devido às diferentes interações que podem ocorrer na microestrutura formada quando utilizados em conjunto. Na literatura especializada é possível encontrar vasta gama de experimentos relativos a tal assunto, muitos deles procurando analisar a contribuição individual de cada dopante sobre as propriedades do sistema varistor.

O objetivo deste trabalho é dar um panorama geral de dois sistemas varistores. Do já consagrado e muito utilizado industrialmente  $\text{ZnO}$ , e do  $\text{SnO}_2$ , que vem sendo estudado mais a fundo recentemente. O trabalho versa desde o comportamento físico do varistor, até a atuação dos dopantes e disposição microestrutural capaz de elucidar tal comportamento. E por fim, confrontam-se os dois sistemas ressaltando-se vantagens e desvantagens de cada um. As informações aqui contidas e relatadas, foram tiradas em sua grande maioria, de material científico, tais como dissertações e artigos já publicados.

## 2. BREVE HISTÓRICO E PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

### 2.1 Histórico

A primeira publicação sobre materiais varistores data de 1957, quando Kh.S. Valee e M.D. Mashkovich descobriram que o sistema binário ZnO-TiO<sub>2</sub> possuía propriedades não ôhmicas. Outros estudos em sistemas binários ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizados por M.S. Kosman e colaboradores (1961) e S. Ivamov e colaboradores (1963) respectivamente, também mostraram que esses sistemas poderiam ser utilizados como varistores. Entretanto, a não linearidade obtida para esses sistemas (propriedade relacionada à eficácia do varistor), era de 3 a 4%, indicando que são coeficientes de não linearidade muito baixos, comparados com os que são obtidos atualmente, de 50 a 70%.

Em 1971, Matsuoka e colaboradores, fizeram varistores cerâmicos multicomponentes com propriedades muito melhores do que aquelas obtidas para sistemas binários. A não linearidade nas características corrente-tensão para esse sistema foi de 50%. Um típico sistema com essas propriedades seria: 97%ZnO - 1%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0,5%MnO - 0,5%CoO - 0,5%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, representados em porcentagens molares.

Atualmente, uma ampla variedade de composições é utilizada para a obtenção de varistores. Os varistores comercialmente mais usados são ainda à base de óxido de zinco (ZnO), mas varistores de dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) possuem um grande potencial tecnológico que ainda não foi utilizado.

### 2.2 Princípio de Funcionamento

Os varistores são corpos cerâmicos altamente densos, com característica não-ôhmica. Estes materiais atuam como dispositivos de proteção em equipamentos eletroeletrônicos, cuja função é restringir sobrevoltagens transitórias, ou seja, tem como principal função manter o valor do potencial elétrico quando ocorre um grande aumento na intensidade do campo elétrico aplicado (sobretensão).

Eles podem ser usados em linhas de corrente alternada (ac) ou corrente contínua (dc), com aplicação em uma larga faixa de tensão, desde poucos V até alguns kV, e também de corrente, de microamperes até kiloamperes. Os varistores

têm também uma propriedade adicional muito importante, que é a alta capacidade de absorção de energia e dissipação da mesma na forma de calor.

Também chamados de VDR (voltage dependent resistor), os varistores apresentam uma resistência nominal cujo valor é uma função da própria tensão aplicada aos terminais. Sendo assim, não obedecem à Lei de Ohm, segundo a qual:

$$I = V/R$$

V: diferença de potencial aplicada

R: resistência

I: corrente que passa pelo circuito

Para os materiais varistores esta equação é escrita da seguinte forma:

$$I = (V/C)^\alpha$$

C: resistência não-ôhmica

$\alpha$ : coeficiente de não-linearidade (Equação 1)

$$\alpha = \frac{\frac{dI}{I}}{\frac{dV}{V}} = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \cong \frac{\log_{10} I_2 - \log_{10} I_1}{\log_{10} V_2 - \log_{10} V_1} \quad (1)$$

### 2.2.1 Análise da curva $V \times I$

A principal e mais importante propriedade de um varistor é a característica não-linear da curva  $V \times I$ .

A figura 1 é a representação gráfica de um varistor à base de ZnO, onde definem-se três regiões bem distintas:

A primeira região, de baixa corrente, é chamada pré-ruptura, onde a densidade de corrente aumenta linearmente com a tensão aplicada até valores de densidade de corrente de aproximadamente  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. Nesta região a propriedade é semelhante a um resistor ôhmico. A curva tem comportamento diferente para



corrente ac que é cerca de duas ordens de grandeza maior que em corrente dc, na mesma tensão aplicada. Esta diferença pode ser explicada pela contribuição da perda dielétrica sofrida na aplicação de tensão ac.

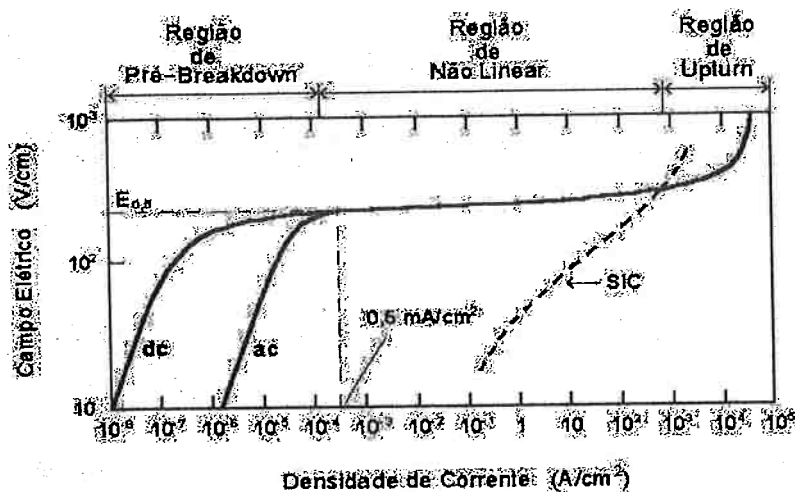


Figura 1. Curva  $V \times I$  característica de um varistor de ZnO. Em pontilhado é apresentada a curva comparativa para um varistor de SiC [1].

A segunda região de corrente intermediária é chamada de “não-linear”, onde a densidade de corrente aumenta bruscamente com pequenas variações de tensão, aplicadas até valores de densidade de corrente de aproximadamente  $100 \text{ A/cm}^2$ . Esta região estende-se por 6 a 7 ordens de grandeza, e é a grande faixa de densidade de corrente que destaca o varistor de ZnO como resistor não-ôhmico em relação ao varistor de SiC principalmente. Isto faz com que o varistor de ZnO tenha uma variedade de aplicações bastante superior.

A terceira região, de alta corrente, é chamada de “pós-ruptura”, e é onde a curva volta a ter característica linear. Esta região tem a diferença de sofrer uma grande influência da temperatura, pois a alta densidade de corrente causa um grande aquecimento, a partir da qual podem-se começar a comprometer as propriedades do varistor.

### 2.2.2 Protegendo o circuito...

O pré-requisito para a utilização correta de um varistor, é garantir que sua ligação seja feita em paralelo, como mostra a Figura 2. Isto porque, como acabamos de ver acima, ele apresenta um comportamento inicial isolante até que seja atingida

sua respectiva tensão de ruptura, a partir da qual passará a conduzir grandes quantidades de corrente.

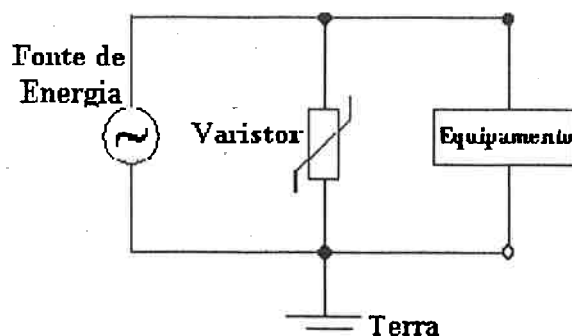


Figura 2. Circuito eletrônico contendo o sistema varistor aplicado à proteção de um equipamento eletrônico.

Obviamente, um cuidado especial também deve haver na escolha das propriedades nominais do varistor a ser utilizado, confrontando-as com aquelas dos aparelhos a serem protegidos, de modo a não prejudicar seu desempenho.

Valores de Tensão de Ruptura podem variar numa larga faixa, desde 6 V até 30kV. Tal propriedade deve ser controlada no próprio processo de fabricação, a partir de sua espessura, composição química, microestrutura e variáveis de tratamento térmico.

Resumidamente então, para níveis de tensão normais, o circuito funciona como se não existisse o varistor. Havendo picos de sobretensão que atinjam a Tensão de Ruptura, o varistor impede que o corrente em excesso passe pelo componente além de dissipar grandes quantidades de energia na forma de calor, evitando assim a danificação do mesmo.

### 2.2.3 O porquê de tal comportamento

A partir de inúmeros estudos sobre o comportamento varistor, atribui-se que o transporte eletrônico ocorra através dos contornos de grão, sendo dependente da tensão à qual é submetido.

O conceito essencial da ação varistora é que as características  $V \times I$  são controladas pela existência de uma barreira de potencial eletrônico no contorno de grão. A tensão de ruptura vai depender das características desta barreira e de quantas barreiras efetivas serão formadas. De acordo com Pike <sup>[2]</sup>, existe a formação de um

contorno de grão como junção de dois grãos semicondutores idênticos, gerando uma barreira de potencial, como pode ser visto na Figura 3. Assume-se que este contorno de grão contém material semicondutor, mas com defeitos e dopantes. Como resultado, o nível de Fermi do contorno é diferente dos dois grãos, e há diferenças nos estados eletrônicos, pois os defeitos e dopantes localizam-se dentro da banda proibida do semicondutor.

Os grãos do material estão associados agora pelo contorno de grão formado. Para ter um equilíbrio termodinâmico, o fluxo de elétrons com energia menor que a energia livre de Gibbs é o mesmo por toda parte. O fluxo de elétrons em direção ao contorno de grão faz com que os elétrons sejam “armadilhados” por defeitos gerados pelos dopantes. Isto acarreta o aumento do nível de Fermi até que seja o mesmo em todo o material. No equilíbrio, a energia química obtida pela ocupação de um elétron armadilhado é igual à energia eletrônica gasta no movimento de um elétron do interior do grão para o contorno de grão. O resultado deste equilíbrio, é que os elétrons armadilhados agem como uma capa de cargas negativas no contorno de grão, atraindo cargas positivas, que formam uma camada na interface do contorno, formando um campo eletrostático que gera uma barreira elétrica no contorno de grão.

Assumindo que a natureza das cargas possa ser ignorada, a magnitude da barreira de potencial pode ser calculada pela equação de Poisson, mostrada na Equação 2<sup>[32]</sup>,

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = \frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2)$$

onde  $\Phi$  é o potencial elétrico,  $\rho(x)$  é a densidade de carga do contorno de grão,  $\epsilon$  é a permissividade relativa e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo.

Para um varistor típico de ZnO cada contorno de grão pode então ser associado à uma barreira de aproximadamente 3V<sup>[3]</sup>, donde pode-se concluir que, quanto maior o número de grãos, maior será a tensão de ruptura deste material.

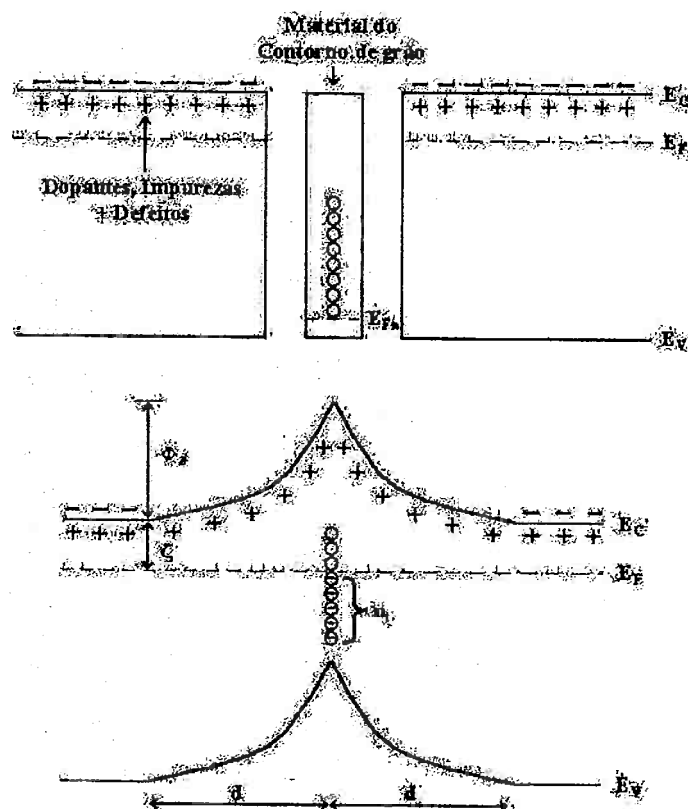


Figura 3. Bandas de energia na formação de uma barreira de potencial no contorno de grão<sup>[2]</sup>.

Na Tabela 1, seguem listadas algumas propriedades típicas de varistores de ZnO<sup>[3]</sup>:

Tabela 1. Propriedades para um sistema varistor de ZnO<sup>[3]</sup>

PROPRIEDADES	VALORES
Resistência do contorno de grão	$\approx 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$
Resistência do grão	$\approx 1 - 10 \Omega \cdot \text{cm}$
Barreira de tensão do contorno de grão	$\approx 2 - 4 \text{V}$
Tensão não-linear	$\approx 1 - 10 \text{ kV/cm}$
Coefficiente não-linear	$\approx 15 - 100$
Capacitância do contorno de grão	$\approx 0,2 \mu\text{F/cm}^2$
Constante dielétrica aparente relativa	$\approx 10^3 - 10^4$
Espessura da camada de depleção	$\approx 50 - 100 \text{ nm}$
Capacidade de absorção de energia	$\approx 100 - 300 \text{ J/cm}^3$ ( $\approx 0,5 - 1,5 \text{ kW} \cdot \text{h/in.}^3$ )
Tempo de Resposta	$\approx 5 - 10 \text{ ns}$
Perda de Potência	$\approx 10 - 100 \text{ mW/cm}^3$
Tempo de vida	$> 30 \text{ anos}$

### 3. ANÁLISE DO SISTEMA ZnO

Para se ter uma idéia mais clara da importância dos chamados dopantes na formulação de um sistema varistor, vamos analisar tais efeitos sobre a composição desenvolvida por Matsuoka <sup>[3]</sup>, tendo em vista o grande número de trabalhos na literatura correlacionados à varistores de óxido de zinco.

Cátions muito pequenos, por não ficarem estáveis em sítios octaédricos, se posicionam em interstícios tetraédricos menores e tendem a formar estruturas como da wurtzita (ZnS). O Óxido de Zinco (ZnO) segue este caso, onde os íons de oxigênio se posicionam na forma hexagonal compacta, e os íons  $\text{Zn}^{2+}$  ocupam metade dos interstícios tetraédricos, sendo que os dois íons, o  $\text{Zn}^{2+}$  e o  $\text{O}^{2-}$ , estão tetraedricamente coordenados entre si, como pode ser visto nas Figuras 4 e 5:

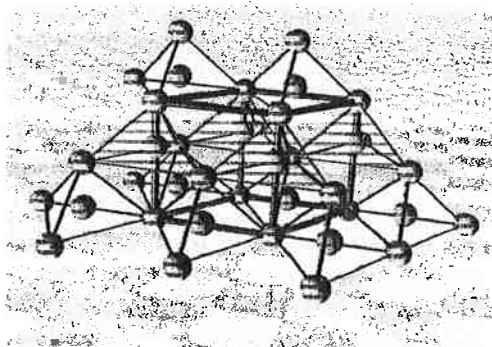


Figura 4. Estrutura típica da wurtzita <sup>[30]</sup>.

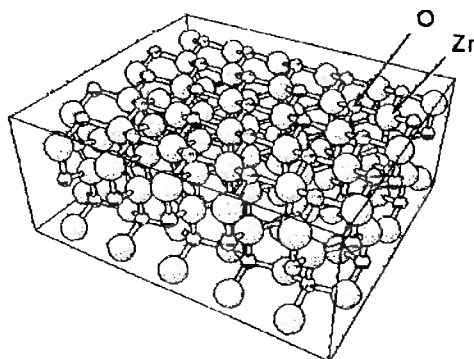


Figura 5. Estrutura reticulada da wurtzita <sup>[29]</sup>.

A estrutura do ZnO é relativamente aberta, pois apresenta todos os sítios octaédricos e metade dos tetraédricos desocupados, o que facilita a introdução e incorporação de aditivos.

Segundo Gupta<sup>[4]</sup>, estes aditivos podem ser divididos em três categorias:

- Na primeira estão relacionados alguns óxidos que segregam no contorno de grão, e que sem eles não se consegue propriedades varistoras no sistema ZnO. Os principais óxidos desta categoria são: Bismuto, Antimônio, Bário, Estanho, Praseodímio.
- Na segunda estão relacionados os óxidos que são caracterizados por aumentar a performance das propriedades varistoras melhorando a característica da curva V-I, ou seja, aumentando o coeficiente de não-linearidade e a capacidade de absorção de energia. Os principais óxidos que fazem parte desta categoria são: Cobalto, Manganês, Níquel, Cromo, Titânio.
- Na terceira estão os óxidos que têm característica de melhorar a performance de propriedades específicas como a estabilidade do varistor. Os principais óxidos que fazem parte desta categoria são: Sódio, Potássio, Alumínio e Gálio. Estes aditivos, no entanto quando presentes, são adicionados em pequena quantidade, em partes por milhão (ppm).

A microestrutura do varistor de ZnO, e em especial o crescimento de grão e a região do contorno de grão, tem sido muito estudada por pesquisadores do mundo inteiro e, com isso, gerando uma grande quantidade de informações na literatura<sup>[9-14]</sup>. A maioria destes trabalhos mostra que basicamente são formados quatro compostos na estrutura do varistor de ZnO de formulação básica: ZnO, espinélio, pirocloro e fases ricas em bismuto. O local e a formulação química mais comuns destes compostos podem ser observadas na Figura 6.

A microestrutura funcional deste tipo de varistores pode ser assim composta:

- grãos de ZnO, os quais atuam como semicondutores dopados.
- regiões de contorno de grão entre os grãos de zinco, onde se localizam as barreiras de potencial.
- fases ricas em Bismuto (principalmente  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), que segregam nos contornos de grão e formam uma rede contínua através do material.

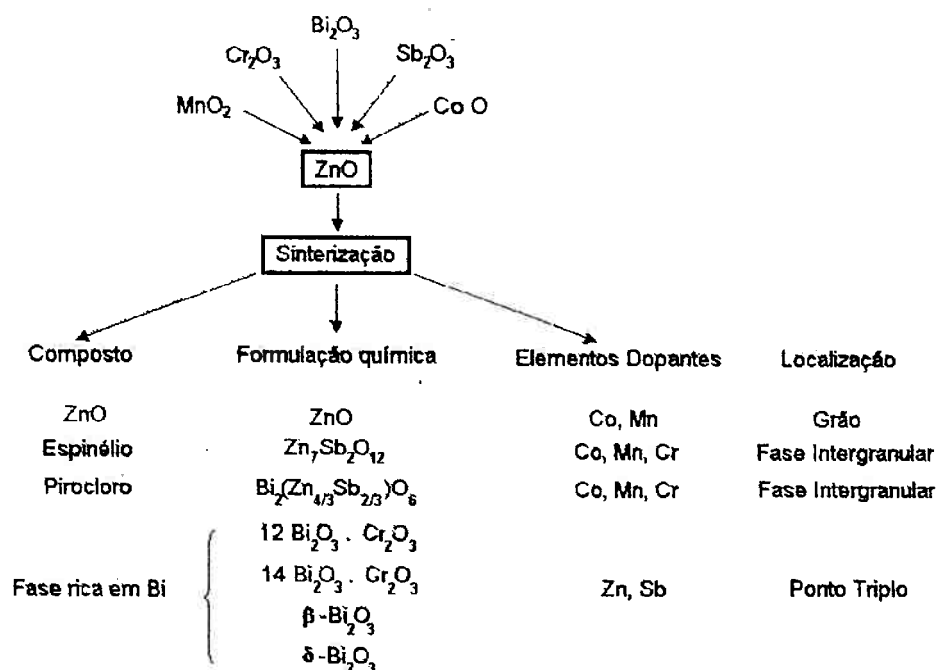


Figura 6. Componentes microestruturais que compõem o varistor de ZnO, com as várias fases cristalinas, formulações químicas, local e dopantes existentes nas fases<sup>[1]</sup>.

A Figura 7 <sup>[15]</sup> nos ajuda a visualizar melhor estes conceitos:

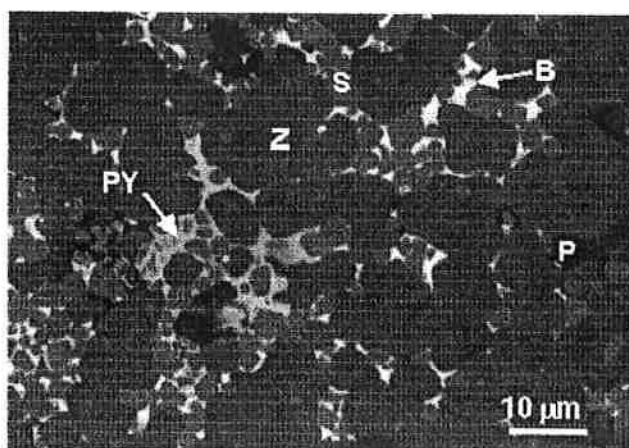


Figura 7. Sistema multifásico de um varistor de ZnO: Z – fase ZnO; B – fase rica em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; S – fase espinélio ( $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ); PY – fase pirocloro ( $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ); P – poros. <sup>[15]</sup>

Na Tabela 2 podemos observar algumas influências dos principais aditivos observados por Matsuoka<sup>[3]</sup>. Ele comenta que é complicado observar a influência dos aditivos individualmente, pois depende da temperatura de sinterização e da combinação de aditivos. Contudo, Matsuoka mostra que a simples adição de CoO, MnO ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provoca solubilização dos mesmos nos grãos de ZnO, e não produzem propriedades não-ohmicas quando sinterizados acima de 1250°C. A adição de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forma uma camada segregada no contorno de grão e produz propriedades não-ohmicas quando sinterizados de 950°C até 1250°C; acima de 1250°C ocorre evaporação do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A adição de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produz propriedades não-ohmicas quando sinterizados de 950°C até 1150°C; acima de 1150°C também ocorre evaporação do Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela 2. Propriedades obtidas para diferentes combinações de aditivos e temperaturas de sinterização<sup>[3]</sup>.

Aditivos (% mol)	Temperatura de Sinterização (°C)	Resistência Não-linear (V/mm)	Coefficiente Não-linear $\alpha$	Tamanho de grão médio ( $\mu\text{m}$ )
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5)	1150	10	4	20
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5)	1150	65	3,1	3
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5) CoO (0,5)	1250	30	13	25
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5) MnO (0,5)	1350	50	18	30
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5) CoO (0,5) MnO (0,5)	1350	30	22	30
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5) CoO (0,5) MnO (0,5) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5)	1250	48	21	20
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5) CoO (0,5) MnO (0,5) Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5) Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1,0)	1350	135	50	10



Já com a combinação de aditivos observa-se um aumento no coeficiente não-linear para temperaturas de sinterização mais altas (até 1350°C), o que pode ser explicado pela formação de compostos no contorno de grão que previnem a evaporação do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

#### 4. ANÁLISE DO SISTEMA $\text{SnO}_2$

O  $\text{SnO}_2$ , possui estrutura tetragonal do tipo rutilo, sendo um semicondutor do tipo-n, podendo formar solução sólida em grande extensão. Observe as Figuras 8 e 9.

É comumente utilizado em aplicações que necessitam de um sistema poroso, tais como sensores, catalisadores e células fotovoltaicas. Sua baixa densificação pode ser atribuída à presença de mecanismos não densificantes, como evapo-condensação [18]. Tais mecanismos são responsáveis somente pelo crescimento de grãos e formação de pescoço entre as partículas durante a sinterização e não promovem a densificação. Porém, a alta densidade da cerâmica é fundamental para o alcance de propriedade varistora, uma vez que os fenômenos envolvidos que garantem tais condições ocorrem na região de contornos de grão do material.

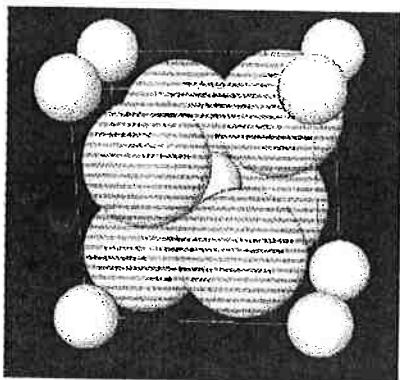


Figura 8. Estrutura tetragonal tipo rutilo [16].

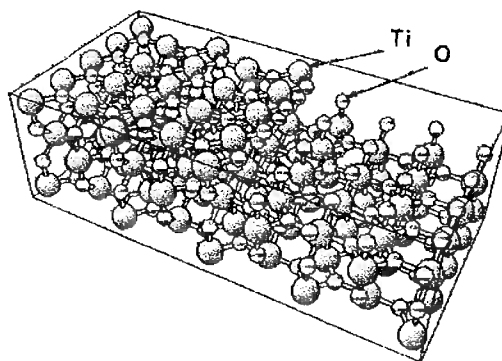


Figura 9. Reticulado de  $\text{TiO}_2$  (rutilo) [17].

Na Figura 10 [18] são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma estrutura porosa e outra densa de  $\text{SnO}_2$ .

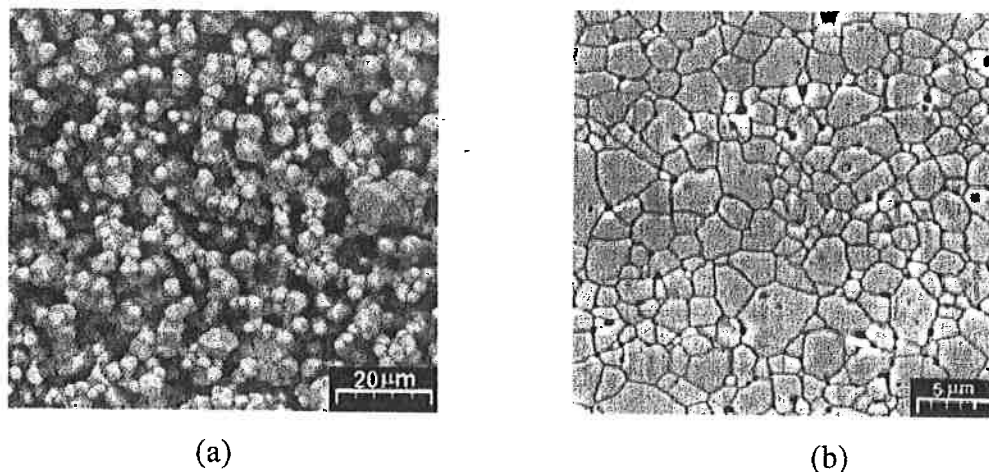


Figura 10. (a) Microestrutura típica de um sistema poroso à base de  $\text{SnO}_2$ . (b) Microestrutura típica de um sistema denso à base de  $\text{SnO}_2$  <sup>[18]</sup>.

Assim, vários estudos foram conduzidos com o objetivo de se obter cerâmicas policristalinas densas à base de  $\text{SnO}_2$  para aplicações em varistores, e muito já se sabe com respeito à ação de dopantes e condições de processamento em sua microestrutura. Vejamos alguns resultados.

#### 4.1 Influência do $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Pianaro et al <sup>[18]</sup> estudou os efeitos da concentração de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no sistema  $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  e mostrou que as propriedades elétricas são altamente dependentes da concentração deste óxido assim como da temperatura de sinterização.

O aumento da concentração de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  leva à diminuição do tamanho de grão (Figuras 11 e 12) <sup>[19]</sup> e ao aumento da barreira de potencial (o que resulta num aumento de tensão de ruptura), como pode ser visto na Tabela 3 <sup>[19]</sup>. Para cada temperatura de sinterização existe um valor ótimo para a concentração do dopante, a partir do qual, passa a apresentar propriedades deletérias para o sistema (a estrutura passa a ter elevado grau de porosidade).

Tabela 3. Coeficiente de não linearidade ( $\alpha$ ), tensão de ruptura ( $E_r$ ), tamanho médio de grão ( $d$ ) e altura da barreira de potencial ( $v_b$ ), para o sistema de composição  $(98.95 - x) \text{ SnO}_2 + 1.00 \text{ CoO} + 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 + x \text{ Cr}_2\text{O}_3$ , sinterizado a 1300 e 1350°C durante 1h. [19]

Molar %	1300°C				1350°C			
	$\alpha$	$E_r$ (V/cm)	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$v_b$ (V/b)	$\alpha$	$E_r$ (V/cm)	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$v_b$ (V/b)
0.05	41	3990	5.4	2.2	35	2900	7.5	2.2
0.10	—	—	4.5	—	29	6800	5.0	3.4
0.30	—	—	3.1	—	—	—	3.4	—
0.50	—	—	2.4	—	—	—	3.0	—

A influência sobre a barreira de potencial pode estar associada à maior concentração do óxido na superfície do grão, criando defeitos atômicos, ou à sua concentração no contorno de grão.

A diminuição do tamanho dos grãos pode estar associada à uma possível precipitação de segunda fase nos contornos de grão, semelhante ao que ocorre durante a sinterização de varistores de ZnO com a formação da fase espinélio [20].

Uma evidência da segregação de  $\text{Cr}^{3+}$  no contorno de grão pode ser percebida pela mudança na morfologia dos grãos, com a promoção do crescimento em algumas direções específicas, como pode ser visto na Figura 13, logo abaixo [21]:

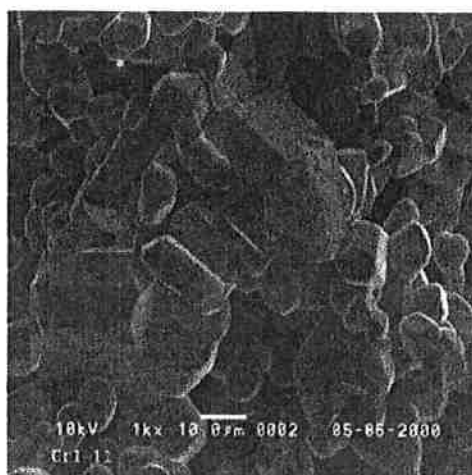
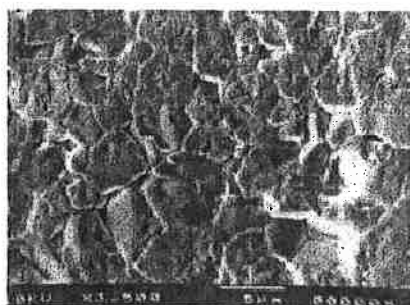
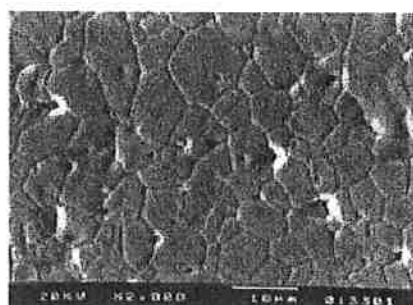


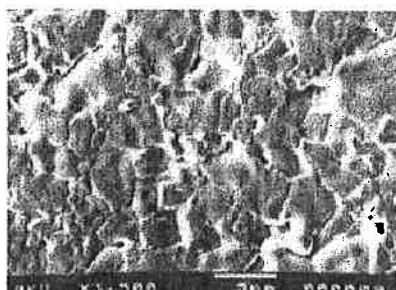
Figura 13. MEV de um sistema 99%  $\text{SnO}_2$  + 1 mol%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [21]



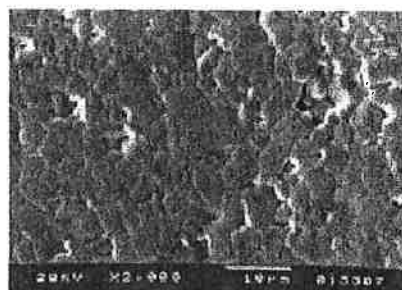
(a)



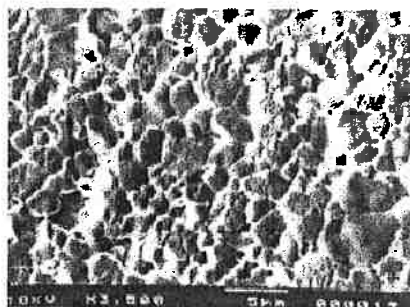
(a)



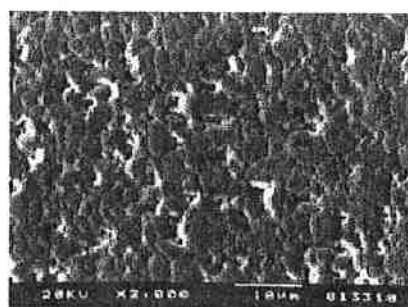
(b)



(b)



(c)



(c)

Figura 11. Variação da microestrutura de um sistema varistor de  $\text{SnO}_2$  sinterizado à  $1300^\circ$  em função da concentração (% molar) de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,30<sup>[19]</sup>.

Figura 12. Variação da microestrutura de um sistema varistor de  $\text{SnO}_2$  sinterizado à  $1350^\circ$  em função da concentração (% molar) de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,30<sup>[19]</sup>.

#### 4.2 Efeitos do MnO

O  $\text{Mn}^{2+}$  forma uma solução sólida com o  $\text{Sn}^{4+}$  mais facilmente, devido ao seu menor ponto de fusão, aumentando assim a taxa de sinterização e conseqüentemente a densidade da amostra.

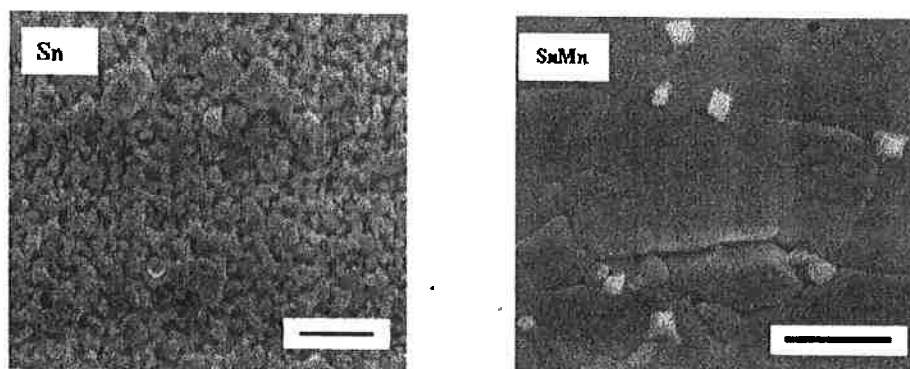
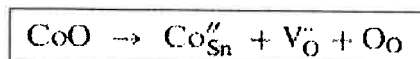


Figura 13. MEV para uma amostra sinterizada com e sem Mn<sup>[31]</sup>.

Além disso, o aumento da concentração de defeitos facilita a formação das barreiras de potencial. Porém, existe um máximo na substituição dos íons  $\text{Sn}^{4+}$  por  $\text{Mn}^{2+}$ . Quando passarem a existir íons de Mn em excesso, estes passarão a segregar nos contornos de grão dificultando o transporte eletrônico e de outros defeitos. Como resultado, a largura e altura das barreiras de potencial passarão agora a sofrer uma diminuição, culminando com um empobrecimento das propriedades elétricas não-ôhmicas<sup>[22]</sup>.

#### 4.3 Efeitos do CoO

O CoO, ao ser adicionado irá se estabilizar como  $\text{Co}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{3+}$ , de acordo com a Equação 3<sup>[21]</sup>:



A formação de vacâncias de O favorecem a densificação<sup>[21]</sup>.

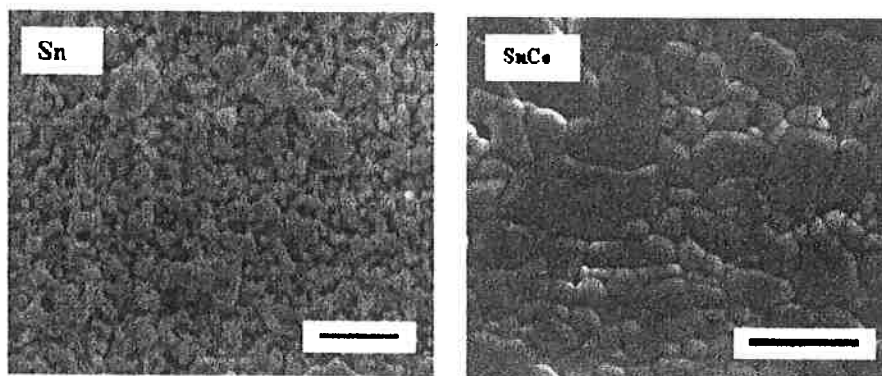


Figura 14. MEV para uma amostra sinterizada com e sem Co <sup>[21]</sup>.

A concentração de defeitos, aumentada pela substituição de  $\text{Sn}^{4+}$  com  $\text{Co}^{3+}$ , também facilita a formação de barreiras nos contornos de grão, os quais são responsáveis pela não-linearidade elétrica das amostras <sup>[21]</sup>. Assim como o  $\text{MnO}$ , atua como aceitador de elétrons promovendo a adsorção de espécies de oxigênio ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{O}^-$ ), as quais são atribuídas como as principais responsáveis pela formação da barreira de potencial observada nos sistemas varistores à base de  $\text{SnO}_2$ , aumentando a não-linearidade do sistema.

#### 4.4 Efeitos do $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Inibição do crescimento do grão e elevada porosidade <sup>[21]</sup>, causada pela aniquilação das vacâncias de oxigênio

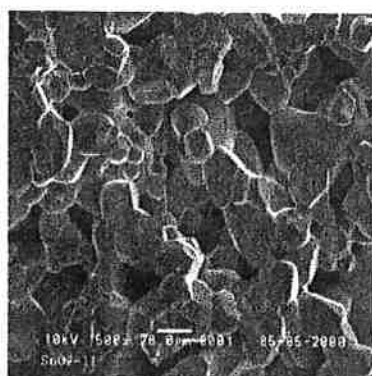


Figura 15. MEV –  $\text{SnO}_2$  <sup>[21]</sup>

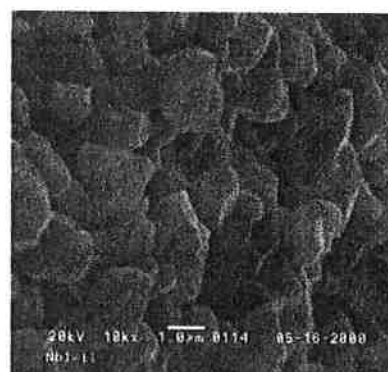
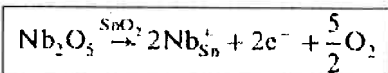


Figura 16. MEV - 99%  $\text{SnO}_2$  + 1 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  <sup>[21]</sup>

Distribuição homogênea nos grãos e contornos<sup>[21]</sup>, o que permite a preparação de amostras com propriedades elétricas uniformes.

A substituição de  $\text{Sn}^{4+}$  por  $\text{Nb}^{5+}$  na rede promove o aumento da condutividade eletrônica<sup>[23]</sup>, agindo como doador de elétrons, como mostra a Equação 4<sup>[24]</sup>:



#### 4.5 Influência da atmosfera de tratamento:

Sabe-se que tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes (rica em  $\text{O}_2$ ) potencializam as propriedades não-ôhmicas do material, sendo o efeito inverso observado para tratamentos em atmosferas redutoras (rica em  $\text{N}_2$ ). Além disso, tal efeito comporta-se de maneira reversível, como pode-se observar na Figura 17<sup>[25]</sup>:

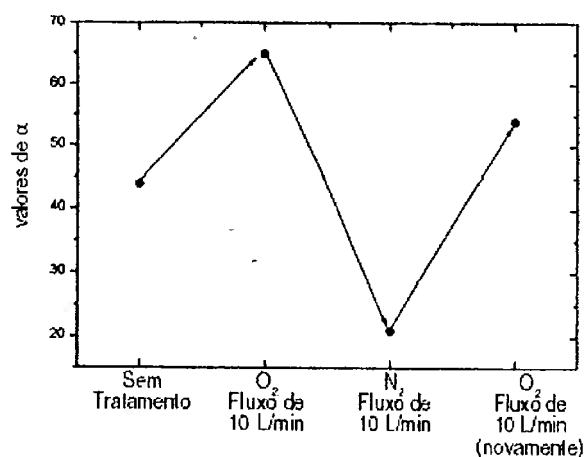


Figura 17. Reversibilidade dos valores de  $\alpha$  em sistemas varistores à base de  $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}$  após tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes e redutoras<sup>[25]</sup>.



## 5. ZnO X SnO<sub>2</sub>

Com o domínio sobre as interações entre os diversos dopantes e o SnO<sub>2</sub>, foi possível alcançar propriedades elétricas similares às aquelas já mostradas pelos sistemas de ZnO. Compare os resultados mostrados na Figura 18 <sup>[19]</sup>.

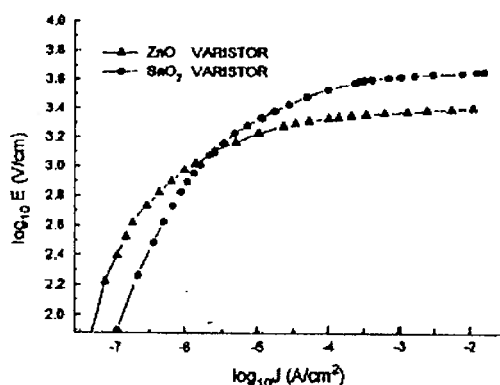


Figura 18. Curvas características de duas composições varistoras à base de ZnO e SnO<sub>2</sub> <sup>[19]</sup>.

O comportamento elétrico dos dois sistemas é muito similar. Os coeficientes de não-linearidade são quase os mesmos ( $\alpha=41$  para o SnO<sub>2</sub> e  $\alpha=42$  para o ZnO). Já a tensão de ruptura para o SnO<sub>2</sub> é bem mais elevada e a corrente de fuga do ZnO menor, mostrando uma maior resistência elétrica do contorno de grão.

A grande diferença entre os dois sistemas reside na clara diferença de aspectos microestruturais. Sistemas varistores de ZnO são multifásicos, sendo os grãos predominantemente de ZnO e algumas fases secundárias como espinélio (Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>) e pirocloro (Zn<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub>) e ricas em óxido de bismuto. Estas fases exercem um papel importantíssimo nas propriedades elétricas e, sendo assim, o controle durante o processamento é tão crucial quanto complexo.

Já o sistema de SnO<sub>2</sub> apresenta uma microestrutura muito mais simples, aparentemente com única fase (cassiterita) e o desenvolvimento microestrutural ocorre por sinterização no estado sólido. Isto faz com que o controle das variáveis de processamento durante a sinterização seja bem mais simples.

Outra diferença a ser realçada é a resistência à degradação dos óxidos. Varistores de ZnO são facilmente degradados quando em atmosferas quimicamente agressivas <sup>[26]</sup>.

<sup>27]</sup>, o que restringe sua aplicação. Por outro lado,  $\text{SnO}_2$  é quimicamente pouco reativo, e pode ser utilizado em quaisquer ambientes sem correr o risco de ser degradado facilmente.

Outra vantagem apresentada 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  $E_T$  equivalentes <sup>[19]</sup>.

Portanto, científica e tecnologicamente, as características eletrônicas e microestruturais observadas para as cerâmicas à base de  $\text{SnO}_2$  justificam a importância do estudo das propriedades elétricas destes sistemas. Porém, o grande desafio ainda é encontrar propriedades tão sobressalentes que venham a compensar a enorme diferença de preços da matéria prima no mercado brasileiro. Só para se ter uma idéia melhor desta disparidade, veja a tabela de preços abaixo, retirada do site da empresa Arte Brasil Materiais <sup>[28]</sup>, de São Paulo:

Código	Nome	0,1 kg	0,5 kg	1 kg	5 kg	10 kg
--------	------	--------	--------	------	------	-------

MPC 027	Lepidolita			R\$ 3,02	R\$ 2,49	R\$ 1,91
MPC 028	Micropax - Zirconita		R\$ 3,80	R\$ 6,50	R\$ 5,50	
MPC 029	Óxido de Alumínio	R\$ 1,50	R\$ 5,80	R\$ 8,50	R\$ 7,50	
MPC 031	Óxido de Cobalto	R\$ 54,00	R\$ 225,00	R\$ 375,00	R\$ 355,00	
MPC 032	Óxido de Cobre	R\$ 6,40	R\$ 23,40	R\$ 21,00	R\$ 15,80	
MPC 034	Óxido de Cromato de Ferro	R\$ 6,00	R\$ 16,00	R\$ 42,50	R\$ 40,40	
MPC 035	Óxido de Cromo	R\$ 5,99	R\$ 21,97	R\$ 39,90	R\$ 37,80	
MPC 036	Óxido de Estanho	R\$ 16,00	R\$ 49,00	R\$ 75,00	R\$ 72,00	
MPC 039	Óxido de Ferro Vermelho	R\$ 1,50	R\$ 6,00	R\$ 9,33	R\$ 8,44	
MPC 037	Óxido de Ferro Amarelo	R\$ 1,50	R\$ 6,00	R\$ 9,33	R\$ 8,84	
MPC 038	Óxido de Ferro Preto	R\$ 4,00	R\$ 15,52	R\$ 21,40	R\$ 18,00	
MPC 041	Óxido de Níquel	R\$ 11,00	R\$ 40,00	R\$ 90,00	R\$ 82,00	
MPC 042	Óxido de Titânio	R\$ 3,50	R\$ 12,90	R\$ 23,46	R\$ 11,34	
MPC 043	Óxido de Zinco	R\$ 2,00	R\$ 7,80	R\$ 13,30	R\$ 12,60	
MPC 044	Óxido de Zircônio	R\$ 2,00	R\$ 7,00	R\$ 11,17	R\$ 11,00	

## 6. CONCLUSÃO

O estudo de sistemas varistores vem sendo realizado desde a década de 70. Muitos avanços foram feitos e o conhecimento acumulado para o sistema à base de ZnO permitiu que se chegasse à escala industrial de produção. Hoje, uma gama variada de varistores pode ser processada dependendo do grau de proteção que se deseja para os dispositivos eletrônicos. Tudo isso pela manipulação das devidas variáveis de processamento.

Há, porém, uma tendência de maior investimento no estudo de outros materiais potencialmente varistores, como por exemplo, o  $\text{SnO}_2$  e o  $\text{TiO}_2$ . Através deste trabalho, pôde-se mostrar os avanços que vem sendo feito especialmente no campo do óxido de estanho (conhecimento microestrutural e propriedades), e constatar suas reais características para aplicação varistora. Em termos tecnológicos e científicos, suas características são compatíveis ao do ZnO. Porém, para sua utilização em grande escala, ainda não se encontraram vantagens suficientes que viabilizassem economicamente sua produção.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] GUPTA, T. K.; Application of Zinc Oxide Varistors, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [7], (1990), 1817-1840.
- [2] PIKE, G. E.; Electronic Properties of ZnO Varistors: A new model, - Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol 5. editado por Leamy, H. J., Pike, G. E., Seager, C. H., North-Holland, Amsterdam, The Netherlands, (1982), 369-380.
- [3] MATSUOKA, M.; Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 [6], (1971), 736-746.
- [4] GUPTA, T. K.; Engineered Materials Handbook – Ceramics and Glasses, Vol 4, ASM International – USA, (1991), 1150.
- [5] ZHANG, C., ZHOU, D., LU, W., HU, Y.; Microstruture and Properties of Low-voltage ZnO Varistor Ceramics, *J. Mater. Sci.: Materials in Eletronics* 12, (2001), 357-360.
- [6] SANTHANAM, A. T., GUPTA, T. K., CARLSON, W. G.; Microstrutural evaluation of multicomponent ZnO Ceramics, *J. Appl. Phys* 50 [2], (1979), 852-859.
- [7] OLSSON, E., FALK, I. K. L., DUNLOP, G. E., OSTERLUND R.; The Microstructure of a ZnO Varistor Material, *J. Mater. Sci.* 20, (1985), 4091-4098.
- [8] TAKEMURA, T., KOBAYASHI, M., TAKADA, Y., SATO, K.; Effects of Antimony Oxide on the Characteristics of ZnO Varistors, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 [4], (1987), 237-241.
- [9] HAN, J., MANTAS, P. Q., SENOS, A. M. R.; Grain Growth in Mn-doped ZnO, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, (2000), 2753-2758.
- [10] HINDORANI, S., SHAH, D. O., MULTANI, M. S.; Effect of Process Variables on the Grain Growth and Microstructure of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Varistors and their Nanosize ZnO Precursors, *J. Mater. Res.* 10 [2], (1995), 461-467.
- [11] GAMBINO, J. P., KINGERY, W. D., PIKE, G. E., LEVINSON, L. M., PHILIPP, H. R.; Effect of Heat Treatments on the Wetting behavior of Bismuth-rich Intergranular Phases in ZnO:Bi:Co Varistors, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [4], (1989), 642-645.
- [12] OLSSON, E., DUNLOP, G., OSTERLUND, R.; Development of Functional Microstructure during Sintering of a ZnO Varistor Material, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 [1], (1993), 65-71.

- [13] SENDA, T., BRADT, R.; Grain Growth of Zinc Oxide during the Sintering of Zinc Oxide-Antimony Oxide Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [6], (1991), 1296-1302.
- [14] TAKEMURA, T., KOBAYASHI, M., TAKADA, Y., SATO, K.; Effects of Bismuth Sesquioxide on the Characteristics of ZnO Varistors, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 [5], (1986), 430-436.
- [15] <http://nano.ijs.si/e5.htm>
- [16] <http://www.fkp.physik.tu-armstadt.de/Feile/VORLES/FK/Bravais/Bravais.html>
- [17] <http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/personal/hermann/TiO2110N.gif>
- [18] P. R. BUENO, M. M. OLIVEIRA, M. R. CASSIA-SANTOS, E. LONGO S. M. TEBCHERANI, J. A. VARELA; SnO<sub>2</sub> based varistors: state of the art and perspectives, *CERÂMICA* 46 (299), (2000), 24 – 130.
- [19] PIANARO, S. A., BUENO, P. R., LONGO, E., VARELA, J. A.; Microstructure and Electric Properties of a SnO<sub>2</sub> based Varistor; *Ceramics International* 25, (1999), 1-6.
- [20] T. KIMURA, H. KAJIYAMA, J. KIM, T. YAMAGUSHI, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, (1989), 140.
- [21] G. BRANKOVI, Z. BRANKOVI, M.R. DAVOLOS, M. CILENSE, J.A. VARELA; Influence of the common varistor dopants (CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) on the structural properties of SnO<sub>2</sub> ceramics; *Materials Characterization* (2004).
- [22] CHANGPENG LI, JINFENG WANG, WENBIN SU, HONGCUN CHEN, WEILIE ZHONG, PEILIN ZHANG; Effect of Mn<sup>2+</sup> on the electrical nonlinearity of (Ni, Nb)-doped SnO<sub>2</sub> varistors; *Ceramics International* 27, (2001), 655–659.
- [23] S.A. PIANARO, P.R. BUENO, P. OLIVI, E. LONGO, J.A. VARELA, *J. Mater. Sci. Lett.* 16, (1997), 634-638.
- [24] J.F. WANG, Y.J. WANG, W.B. SU, H.C. CHEN, W.X. WANG; Novel (Zn, Nb)-doped SnO<sub>2</sub> varistors; *Materials Science and Engineering B96*, (2002), 8 -13.
- [25] E. R. LEITE, E. LONGO, J. A. VARELA; *J. Mat. Sci.* 27, (1992), 5325.
- [26] A.T. SANTHANAM, T.K. GUPTA, W.G. CARLSON, *J. Appl. Phys.* 50, (1979), 852.
- [27] M. INADA, *Jpn. J. Appl. Phys.* 18, (1979), 1439.
- [28] [http://www.artefrasilateriais.com.br/consultas/Mat%E9ria%20Prima\\_1.html](http://www.artefrasilateriais.com.br/consultas/Mat%E9ria%20Prima_1.html)

[29] [www.fhi-berlin.mpg.de/th/personal/hermann/ZnO.gif](http://www.fhi-berlin.mpg.de/th/personal/hermann/ZnO.gif)

[30] [www.chm.tu-dresden.de/.../user/soehnel/zn329.htm](http://www.chm.tu-dresden.de/.../user/soehnel/zn329.htm)

[31] J. FAYAT, M.S. CASTRO; Defect profile and microstructural development in SnO<sub>2</sub>-based varistors; Journal of the European Ceramic Society 23, (2003), 1585–1591.

[32] BRITO, S. L. M.; Estudo de supsensões obtidas a partir da composição de um sistema varistor à base de ZnO para viabilizar técnicas de conformação por eletroforese (EPD); Dissertação de Mestrado apresentada no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais; EPUSP; (2003).