

INFLUÊNCIA DE VÁRIOS DOADORES NAS CARACTERÍSTICAS VARISTORAS DE CERÂMICAS À BASE DE SnO₂

Oliveira M.M.¹, Rangel J.H.G.¹, Pavão, P.A.P.¹, Brito, R. L.¹, Santos, H.C.C.¹, Longo E.², Varela J.A.²,
Sousa, V. C.³

¹Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão – Avenida Getúlio Vargas n° 04, Monte Castelo, São Luís, MA, 65025-001, moizinho@zipmail.com.br/marcelo@cefet-ma.br

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

³Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Materiais. Bento Gonçalves, 9500, Setor 4, Prédio 74, 1 andar, Sala 219, Centro 91509900 - Porto Alegre, RS.

RESUMO

Com a intenção de obter varistores a base de dióxido de estanho com elevada densificação e altos coeficientes de não-linearidade, foi estudado o efeito dos doadores MnO₂, Sb₂O₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅ no sistema SnO₂.CoO. As amostras apresentaram densidades elevadas e as micrografias obtidas por MEV, mostraram a presença de uma segunda fase tanto nos grãos quanto nos contornos de grão, que não foi corroborada por meio da difração de Raios-X. Medidas de tensão – corrente mostraram que estes sistemas tendem às aplicações em altas tensões.

Palavras-chaves: Propriedades elétricas, varistores, SnO₂.

INTRODUÇÃO

Os varistores são materiais cerâmicos policristalinos, semicondutores que atuam em sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica protegendo-os contra defeitos causados por sobretensões elétricas, que ao atingirem os sistemas causam defeitos gerando prejuízos no funcionamento da instalação elétrica ou do aparelho eletrônico. Atualmente sua produção têm sido em larga escala variando de

acordo com sua aplicação, podendo ser utilizados como dispositivos de baixa voltagem em aparelhos eletroeletrônicos ou de alta voltagem em pára-raios em redes de alta tensão. O estudo de materiais cerâmicos vem sofrendo uma evolução significativa, principalmente na área de cerâmicas avançadas. Surgindo diversas aplicações para estes materiais, e isto, têm incentivado uma compreensão dos mecanismos responsáveis pelos fenômenos de interface, que são os principais responsáveis pelas propriedades elétricas destas cerâmicas na maioria das aplicações^(1,2).

Várias composições varistoras são reportadas na literatura como, por exemplo, os sistemas à base de óxido de zinco (ZnO), óxido de estanho (SnO₂), Titanato de estrôncio (SrTiO₃)⁽³⁾, óxido de Titânio (TiO₂)^(4,5) e mais recentemente varistores à base de óxido de tungstênio (WO₃)⁽⁶⁾. O coeficiente de não-linearidade (α) dos óxidos SrTiO₃, TiO₂ e WO₃ são muito baixos ($2 \leq \alpha \leq 12$), quando comparados com os dos varistores à base de ZnO⁽³⁻⁶⁾ que variam entre 20 e 60. Esta cerâmica policristalina é densificada pela presença de óxido de bismuto (Bi₂O₃), que forma uma fase líquida durante os estágios de sinterização⁽⁷⁾. Outros dopantes são adicionados com o intuito de aumentar o valor de α e a resistência à degradação⁽⁸⁾. O SnO₂ tem sido utilizado principalmente em sensores, catalisadores, equipamentos eletro-ópticos, células fotovoltaicas, etc. A maioria dessas aplicações envolve cerâmicas porosas (sensores) e filmes finos⁽⁹⁾. Para melhorar as propriedades varistoras do SnO₂ tem-se utilizado dopantes, óxidos de metais de transição, que promovem defeitos na rede do cristal de SnO₂ sendo os responsáveis pela formação de barreiras de potencial do tipo Schottky no contorno de grão. PIANARO e colaboradores⁽¹⁰⁾, ao acrescentarem 1,0% em mol de óxido de cobalto II, CoO, observaram uma densificação da ordem de 98,5% em relação à densidade teórica e um comportamento altamente resistivo. Ao acrescentarem 0,05%mol de óxido de nióbio (V) (Nb₂O₅) ao sistema SnO₂.CoO encontraram o coeficiente de não-linearidade (α) igual a 8 e, campo elétrico de ruptura (E_r) igual a 1870Vcm⁻¹. E com a adição de 0,05mol% de óxido de crômio (III) (Cr₂O₃) eles obtiveram o α igual a 41 e um E_r de 4000Vcm⁻¹, que são valores similares ao varistor multicomponente do óxido de zinco comercial. OLIVEIRA⁽¹¹⁾ ao estudar o sistema SnO₂ com um acréscimo de 0,035% em mol de Nb₂O₅, no sistema SnO₂.CoO, obteve uma densificação da ordem de 96,26% em relação à densidade teórica. Estes níveis de densificação

possibilitaram o desenvolvimento de um novo sistema cerâmico policristalino com elevadas propriedades não-ôhmicas. A alta densidade da cerâmica é fundamental para uma elevada propriedade varistora, uma vez que os fenômenos envolvidos que garantem a condição para uma boa propriedade varistora ocorrem na região de contornos de grão do material. É reportado da literatura que com a adição de pequenas quantidades do óxido de Tântalo (Ta_2O_5) no sistema óxido de estanho e óxido de cobalto, pode-se chegar a valores de α igual a 13 e campo elétrico de ruptura 2940 Vcm^{-1} . Sendo que, tanto a adição do óxido de Nióbio quanto do óxido de Tântalo a esse sistema aumentou o tamanho de grão e diminuiu a sua resistência⁽¹³⁾. SIMÕES e colaboradores⁽¹²⁾, estudaram o efeito do óxido de praseodímio (III) (Pr_2O_3) nas propriedades elétricas de varistores à base de SnO_2 , o sistema analisado foi $(98,95-X)SnO_2 \cdot 1CoO \cdot 0,05Ta_2O_3 \cdot APr_2O_3$, onde $A = 0,05; 0,15; e 0,30$, todos em porcentagem molar, os autores observaram altos valores de densidade. Os sistemas SCTPr005 e SCTPr015 apresentaram propriedades varistoras com valores de coeficiente de não-linearidade (α) de 14 e 17 e campo de ruptura (E_r) de 5000 e 6500 Vcm^{-1} , respectivamente. O sistema SCTPr015 apresentou valores de α e E_r maior que o sistema SCTPr005, porque o aumento na concentração do óxido de praseodímio (III) promoveu um aumento na resistividade do sistema. O aumento no α e no E_r do sistema SCTPr015 deve estar associado ao número de barreiras efetivas no material e numa diminuição do tamanho médio de grão. Esta diminuição no tamanho médio de grão proporcionou um número maior de barreiras de potencial e conseqüentemente um aumento no valor do E_r . Para o sistema SCTPr030 os autores não puderam atingir o E_r devido aos limites do equipamento. O aumento na concentração de Pr_2O_3 deve ter aumentado ainda mais resistividade do sistema devido, provavelmente, a um aumento na altura da barreira de potencial.

Com a intenção de obter varistores a base de dióxido de estanho com elevada densificação e altos coeficientes de não-linearidade, foram estudadas novas composições varistoras neste trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os óxidos utilizados foram os seguintes: SnO₂ (Merck), CoO (Aldrich), MnO₂ (Vetec), Sb₂O₃ (J. T. Baker), Ta₂O₅ (Mamoré), Nb₂O₅ (Sigma-Aldrich). Todos em grau analítico de pureza.

As composições sintetizadas foram 98,99%.SnO₂.1,00%CoO.0,01%D; 98,95%.SnO₂.1,00%CoO.0,05%D e 98,5%.SnO₂.1,00%CoO.0,5%D, todas em porcentagens molares. Onde D: MnO₂, Sb₂O₃, Ta₂O₅ e Nb₂O₅. Utilizar-se-ão códigos SCXa, em que X – Mn, Sb, Ta, Nb e a – 01; 05; 5. Homogeneizaram-se os pós por 24 horas em moinho de bolas em meio líquido de álcool isopropílico em jarros de polipropileno com bolas de zircônia estabilizada com ítria. Feito isto, secaram-se os pós a 100°C por 4 horas em estufa e em seguida, foram granulados em peneira de 100 Mesh. Foram então prensados uniaxialmente, em forma de pastilhas (9mm x 1mm) e isostaticamente a 150 MPa. Após esta etapa, as pastilhas foram sinterizadas a uma temperatura de 1250°C, por 2 horas, com taxa de resfriamento de 10°C por minuto em um forno tipo mufla LF2314 (Jung LTDA). As densidades à verde e sinterizadas foram obtidas pelo método geométrico, $d = m/V$, $V = \pi r^2 h$, em que m – massa da pastilha sinterizada, r – raio da pastilha e h – altura da pastilha. Os valores das densidades relativas foram calculados usando $\rho_{SnO_2} = 6,95 \text{ g/cm}^3$, como a densidade teórica. A difração de raios-X foi utilizada para verificar as fases presentes no material. Utilizou-se um equipamento de difração de raios-X, marca SIEMENS, modelo D-5000 usando radiação CuK α . As amostras sinterizadas foram lixadas, polidas e atacadas termicamente 10°C abaixo da temperatura de sinterização e resfriadas rapidamente para revelação de sua morfologia. As imagens de MEV foram analisadas por um microscópio eletrônico de varredura ZEISS DSM, modelo 940 A com a finalidade de verificar a morfologia das cerâmicas sinterizadas. Os diâmetros médios de grão foram obtidos por meio do método dos interceptos⁽¹³⁾ a partir da relação:

$$d = \frac{1,56L}{MN} \quad (A)$$

Em que d é o diâmetro médio de grão, L o comprimento da linha aleatória na micrografia, M o aumento da micrografia e N o número de contornos de grão

interceptados pela linha. A característica corrente-voltagem foi determinada utilizando uma fonte de corrente do tipo Keithley 237 High Voltage Source Measure Unit. As faces das amostras foram pintadas com tinta de prata, com intuito de formar os contatos elétricos e então, tratadas a 400 °C por 15 minutos, com o propósito de fixar o eletrodo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios-X

É bem conhecido na literatura que a natureza e a concentração de dopantes alteram profundamente as propriedades elétricas de cerâmicas varistoras. Estes dopantes podem modificar a microestrutura^(14,15) e/ou influenciar na forma do diagrama de energia dos contornos de grão através da mudança na forma da barreira de potencial^(16,17). A adição de diferentes concentrações de MnO₂, Sb₂O₃, Ta₂O₅ e Nb₂O₅ não influenciou na formação de fases, determinadas por DRX conforme ilustram a Figura 1 para as amostras sinterizadas a 1250 °C. Porém, análises por MEV, mostraram a presença de uma segunda fase no contorno de grão e dispersa na matriz de estanho, Figura 2. A não identificação desta fase por difração de raios-X nas cerâmicas sinterizadas, deve-se ao fato de que a concentração 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, a possível existência de fases secundárias precipitadas na região de contorno de grão, somente podem ser observadas por microscopia eletrônica com microanálise (varredura e transmissão).

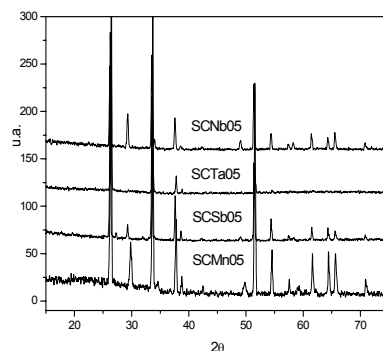
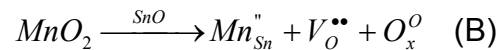


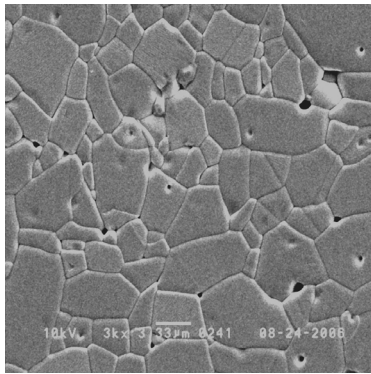
Figura 1. Difrátogramas de raios-X para os sistemas SCNb05.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

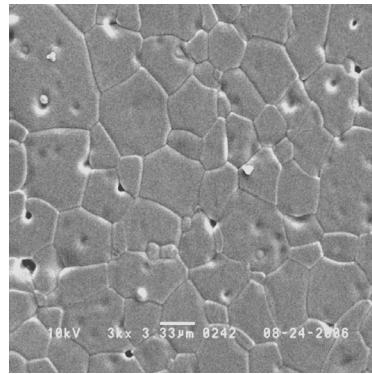
A adição de MnO_2 no sistema SnO_2CoO , para as composições 0,01 e 0,05 mol% não tiveram uma grande diferença no diâmetro médio de grão como pode ser visto na Tabela I. Porém, há um acréscimo do diâmetro médio de grão para composição 0,05 mol% possivelmente devido ao maior quantidade de defeitos substitucionais na rede de estanho, segundo a equação:



Observa-se também na Figura 2, a presença de poros e de uma segunda fase nos grão e contornos de grão para os sistemas estudados. Os poros assim como as fases segregadas no contorno de grão podem prejudicar o crescimento do grão durante a sinterização. Os poros presos dentro do grão aumentam a distância de difusão próximo ao contorno de grão inibindo a densificação da cerâmica⁽¹⁸⁾. A presença de uma segunda fase pode estar associada ao seqüestro de cobalto pelo manganês diminuindo a densificação do material. Por meio da Tabela II é possível ver este efeito, pois a densidade das amostras sinterizadas foram em torno de 76% da densidade teórica. Já a adição de antimônio, promoveu um aumento do diâmetro médio de grão e possibilitou uma melhor densificação em torno de 94%, no entanto quando se aumentou a concentração deste dopante, houve um decréscimo na densidade da cerâmica, o que indica o mesmo processo que ocorre para o sistema $SCMn$. Também é possível ver a presença de poros e segunda fase. No sistema $SCTa$, a densidade médias dos sistemas foi bem melhor. Isto mostra que a adição de tântalo ajuda a promover a densificação. Por outro lado, diminui o diâmetro médio de grão (Tabela II). Uma possível causa deste fenômeno é a formação de um filme do dopante que impede o crescimento do grão. Este comportamento também é observado para o nióbio.



(a)



(b)

Figura 2. Micrografias dos sistemas SCXa: (a) SCMn5, (b) SCSb5.

Na tabela I são apresentados os valores das densidades geométricas das pastilhas verdes e das sinterizadas.

Tabela I: Densidades das pastilhas a verde e sinterizadas dos sistemas estudados.

SISTEMAS	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$	$\% \rho_T$	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	$\% \rho_T$
SCMn01	3,60	51,80	5,33	76,69
SCSb01	4,28	61,58	6,52	93,81
SCTa01	3,49	50,21	6,82	98,12
SCNb01	2,38	34,24	6,00	86,33
SCMn05	2,59	37,27	5,33	76,69
SCSb05	3,41	49,06	5,77	83,02
SCTa05	3,00	43,16	6,07	87,34
SCNb05	3,64	52,37	5,84	84,03
SCMn5	3,69	53,09	5,17	74,39
SCSb5	3,41	49,06	5,29	76,12
SCTa5	3,41	49,06	6,00	86,33
SCNb5	3,41	49,06	6,55	94,24

Tabela II: Diâmetro médio de grão e desvio padrão para os sistemas estudados.

SISTEMAS	$\bar{d} (\mu\text{m})$	s
SCMn01	3,19	0,78
SCSb01	6,52	1,79
SCTa01	5,24	1,30
SCNb01	6,07	0,59
SCMn05	2,75	0,40
SCSb05	6,22	1,22
SCTa05	3,41	0,55
SCNb05	4,59	0,68
SCMn5	4,50	0,83
SCSb5	5,56	1,54
SCTa5	2,86	0,07

Medidas de Tensão – Corrente (V x I)

A Figura 3 ilustra a característica voltagem – corrente para alguns dos sistemas estudados.

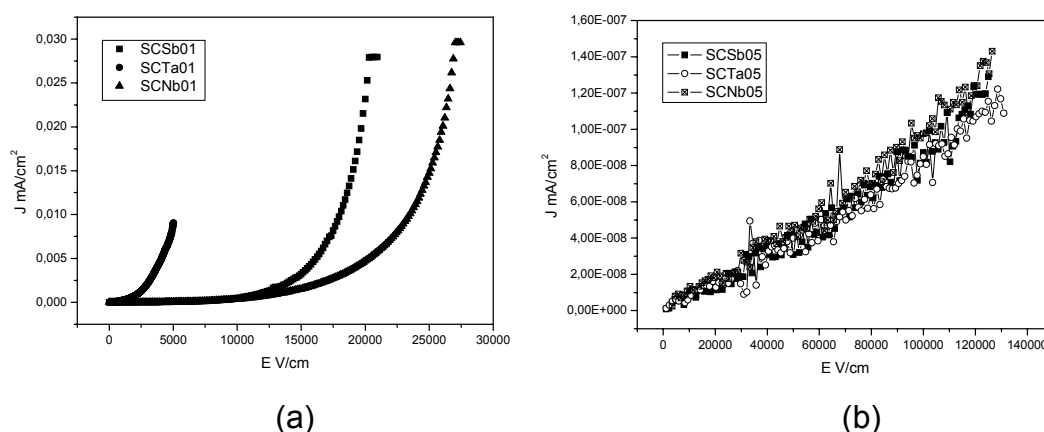


Figura 3. Curvas de campo elétrico versus densidade de corrente para os sistemas estudados: (a) 0,01 mol%, (b) 0,05 mol%.

Pode-se observar por meio da figura acima, que as amostras cerâmicas dos sistemas (a) apresentaram comportamento varistor para aplicações em alta tensão com E_r igual a 51.311 V.cm^{-1} para o sistema SCTa5. Já os sistemas da Figura 3 (b) se mostraram altamente resistivas. Tal fato pode estar associado ao grande número de barreiras efetivas, o qual pode ser verificado pelos diâmetros médios de grão (Tabela II), pois quanto menor o diâmetro médio de grão, maior o número de barreiras efetivas. Na tabela III são apresentados os valores do coeficiente de não-linearidade (α) e do campo de ruptura (E_r), podendo ser observados baixos valores de α para os sistemas estudados.

Tabela III. Valores dos coeficientes não lineares (α) e campo elétrico de ruptura (E_r) para os sistemas estudados.

SISTEMAS	α	E_r (V/cm)
SCMn01	-	-
SCSb01	6,0	2.1828
SCTa01	3,0	2.231
SCNb01	4,0	23.038
SCMn05	4,2	37.006

SCSb05	-	-
SCTa05	-	-
SCNb05	-	-
SCMn5	-	-
SCSb5	3,2	14.562
SCTa5	9,6	51.311
SCNb5	-	-

CONCLUSÕES

Cerâmicas densas foram obtidas com as novas composições varistoras a base de SnO₂. Não foi possível observar a presença de uma segunda fase por meio da difração de raios-X uma vez que as análises por microscopia eletrônica de varredura, demonstraram tal fase. As adições de diferentes dopantes influenciaram tanto na densificação quanto nas propriedades elétricas do sistema a base de SnO₂. Os valores de coeficientes de não linearidade para alguns sistemas não foram observados e para os demais apresentaram baixo valor. As altas resistividades das cerâmicas sugerem aplicações para altas tensões.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMA, pela bolsa de Iniciação científica, a UNESP-ARARAQUARA junto ao Prof. Dr. Mário Cilense, pela realização das medidas elétricas e Microscopia Eletrônica de Varredura e ao LIEC da UFSCar pela realização das difrações de raios-X.

REFERÊNCIAS

- (1) A. F Padilha, Materiais de Engenharia – microestrutura e propriedades. São Paulo: Hermes, 1997.
- (2) LIEC, Varistores. Disponível em: <<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/varistores/page3.html>>. Acesso em 06 de julho de 2005.

- (3) N. Yamaoka, M. Masuyama, M. Fukui. "SrTiO₃ – based boundary – Layer capacitor having varistor characteristics". Am. Ceram. Soc. Bull. **62**: 698, 1983.
- (4) M.F. Yan, W.W. Rhodes. "Preparation and properties of TiO₂ varistors". Appl. Phys. Lett. **40**(6): 536, 1982.
- (5) P.R. Bueno, E. Camargo, E. Longo, E. Leite, S. A. Pianaro, J. A. Varela. "Effect of Cr₂O₃ in the varistor behavior of TiO₂". J. Mat. Sci. Lett. **15**: 2048, 1996.
- (6) V. Makarov, M. Trontelj. "Novel varistor material base on Tungsten-oxide". J. Mat Lett. **13**: 937, 1994.
- (7) M.R. Cassia-Santos, V.C. Sousa, M.M.Oliveira, P.R. Bueno, W.K. Bacelar, M.O. Orlandi, C.M. Barrado, J.W. Gomes, E. Longo, E.R. Leite, J. A. Varela. "Cerâmicas eletrônicas à base de SnO₂ e TiO₂". Cerâmica **47**(299): 136, 2001.
- (8) D. R. Clarke. "Varistors ceramics". J. Am. Ceram. Soc. **82**(3): 485, 1999.
- (9) E. Traversa. "Design of ceramic materials for chemical sensors with novel properties". J. Am. Ceram. Soc. **78**(10): 2625, 1995.
- (10) S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela. "A new SnO₂-based varistor system". J. Mat. Sci. Lett. **14**: 692, 1995.
- (11) M. M. Oliveira. Estudo da Influência dos óxidos de Al, Pr, Ce e La nas Propriedades Varistoras do Sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅ e um novo modelo de degradação. [tese de doutorado em Química]. São Carlos: PPGQ, UFSCar, 2002.
- (12) L.G.P. Simões; M.O. Orlandi; A.L. Araujo; M.R.D. Bomio; E.R. Leite; E. Longo; J.A. Varela "Efeito do Pr₂O₃ nas propriedades elétricas de varistores à base de SnO₂". Cerâmica **49**: 232, 2003.
- (13) J. C. Wurst; J. A. Nelson, J.Nelson, Am. Ceram. Soc., **55**: 109, 1972.
- (14) A. T. Santhanam; T. K. Gupta; W. G. Carlson "Microstructural evaluation of multicomponent ZnO ceramics". J. Appl. Phys., **50**: 852, 1979.
- (15) M. Inada "Microstructure of nonohmic zinc oxide ceramics". J. Appl. Phys., **17**(4): 673, 1978.
- (16) K. Eda "Grain – growth control in ZnO varistors using seed grains". J. Appl. Phys., **54**(2): 3825, 1983.
- (17) E. D. Kim; C. H. Kim; M. H. OH "Role and effect of Co₂O₃ additive on the upturn characteristics of ZnO varistors". J. Appl. Phys., **58**: 3231, 1985.
- (18) H. Erkalfa; Z. Misirli; M. Demirci; C. Toy; T. J. Bayakara "The densification and microstructural development of Al₂O₃ with manganese oxide addition". J. Eur. Ceram. Soc., **15**: 165, 1995.

Donor influence on SnO₂-based ceramics varistors

The effect on microstructure and electrical properties of (Mn, Sb, Ta, Nb)-doped SnO₂.CoO varistors was investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and by determining I–V curves. The sample showed highly densities and a second phase wasn't detected by SEM, located in the grains and grain-boundaries. Super high threshold voltage and high density qualify the (Mn, Sb, Ta, Nb)-doped SnO₂ varistor as a comparative candidate for the high-voltage protection system.

Key words: Electrical properties, varistors, SnO₂.