

Influência da Concentração de Sb_2O_3 nas Propriedades Elétricas de Varistores de SnO_2

J. R. Ciórcero¹, S.A. Pianaro¹, G. Bacci¹, S.M. Tebcherani², A.J. Zara¹.

Universidade Estadual de Ponta Grossa – Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC) – Av. Carlos Cavalcante, 4748, CEP 84030-900 – Ponta Grossa, Paraná.

(1) Departamento de Engenharia de Materiais

(2) Departamento de Química

RESUMO

Varistores são materiais eletrônicos que apresentam comportamento não-ôhmico. Nos varistores de SnO_2 tradicionais, o CoO atua como agente densificante, o Nb_2O_5 tem o papel de aumentar a condutividade elétrica dos grãos de SnO_2 e o Cr_2O_3 atua como uniformizador da microestrutura e como agente retentor de oxigênio nos contornos de grão. Neste trabalho estudou-se sistematicamente a substituição do Nb_2O_5 pelo Sb_2O_3 na composição de um sistema varistor ternário. As composições foram preparadas via processamento cerâmico convencional via úmido com água deionizada sendo as barbotinas resultantes secadas via “spray-dryer”. A conformação foi realizada a 330 MPa e a sinterização foi realizada a 1350°C por 2 horas. De forma muito semelhante ao comportamento do Nb_2O_5 , com o aumento da concentração de Sb_2O_3 o comportamento não linear da cerâmica é reduzido, acompanhado da redução do campo elétrico de ruptura e aumento da corrente de fuga. Microestruturalmente, as amostras apresentaram-se mais porosas, sugerindo que concentrações mais elevadas de Sb_2O_3 diminuem a taxa de sinterização. Provavelmente esta diminuição esteja associada ao aumento da concentração de vacâncias de estanho.

Palavras-chave: Propriedades elétricas, Varistor, SnO_2 , Composição.

INTRODUÇÃO

De forma geral, varistores são materiais cerâmicos policristalinos, com microestrutura formada por grãos condutores rodeados por contorno de grãos isolantes. Nestas interfaces formam-se barreiras de potencial tipo Schottky, sendo estas as responsáveis pelo comportamento não ôhmico do varistor⁽¹⁾. A não-linearidade entre a corrente e potencial elétrico dos varistores é dada por: $I = K.V^\alpha$, sendo I a corrente, V o potencial elétrico, K uma constante relacionada com a microestrutura do material e α o coeficiente de não-linearidade⁽²⁾. Um sistema cerâmico com elevada característica não linear $I \times V$, baseado em SnO_2 , apresenta propriedades muito próximas a dos varistores tradicionais de ZnO , porém, com algumas vantagens, tais como: microestrutura mais simples formada por um sistema monofásico, baixa concentração de dopantes necessários para obter boas propriedades não-lineares, maior resistência contra a degradação química e elétrica⁽³⁾. Considerando ainda as enormes reservas nacionais de Cassiterita existentes no Brasil, a produção destas cerâmicas em território nacional, vem a ser uma vantagem importantíssima considerando as características mercadológicas do mundo globalizado atual.

O SnO_2 é um semiconductor do tipo n com alta mobilidade eletrônica e estrutura cristalina tetragonal⁽⁴⁾. Apresenta baixa ou nenhuma densificação, porém, na presença de dopantes com carga elétrica de menor valência pode atingir densidades próximas a densidade teórica do SnO_2 ⁽⁵⁻⁷⁾. Além dos óxidos densificantes, a formação da microestrutura do varistor é altamente dependente da composição química, do processamento utilizado, das condições de sinterização e da pureza dos óxidos utilizados⁽⁸⁾.

De acordo com estudo anterior⁽³⁾, um sistema $\text{SnO}_2.\text{CoO}$ com adição de 0,05% de Nb_2O_5 apresenta um coeficiente de não linearidade igual a 8. Vários outros estudos apresentam derivações desta composição inicial em que podem ser obtidos materiais de baixa, alta ou ultra-alta tensão, com elevados valores de coeficiente de não linearidade⁽⁹⁾. Trabalhos prévios já abordaram o efeito do Sb_2O_3 sobre as propriedades elétricas dos varistores de SnO_2 , concluindo que ele degrada as propriedades elétricas por aumentar em demasia a corrente de fuga⁽¹⁰⁾, contudo, até o presente momento, não foi realizado um estudo sistemático do efeito da adição de

diferentes concentrações deste óxido no sistema SnO₂-CoO, em substituição ao Nb₂O₅. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo verificar o efeito da adição de diferentes concentrações de Sb₂O₃ (0,05% a 0,5% em mol) ao sistema SnO₂-CoO, bem como caracterizar as propriedades elétricas e microestruturais dos diferentes sistemas cerâmicos resultantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na figura 1 é apresentado o fluxograma do processo de obtenção das diferentes composições cerâmicas. Foram utilizadas as seguintes materiais primas e procedência: SnO₂ (CESBRA), Co₃O₄(RIEDEL), Sb₂O₃(VETEC). As quatro formulações obtidas derivadas do sistema (99,0-x)% SnO₂ + 1,0% Co₃O₄ + x% Sb₂O₃ (x=0,05; 0,1; 0,3; 0,5% em mol) foram homogeneizadas em moinho de bolas a úmido, com bolas de zircônia e jarros de polietileno de alta densidade por 6 horas. Como plastificante foi utilizado uma solução de álcool polivinílico e etileno glicol na proporção de 3% em massa. Como dispersante utilizou-se 0,3% em relação a massa seca de poliácido de amônio (PAA-NH₄⁺). As suspensões resultantes foram secadas via atomização por “spray dryer” (“mini spray dryer” B-290) para obtenção dos grânulos (atomizado). Os grânulos obtidos foram caracterizados morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (SHIMADZU).

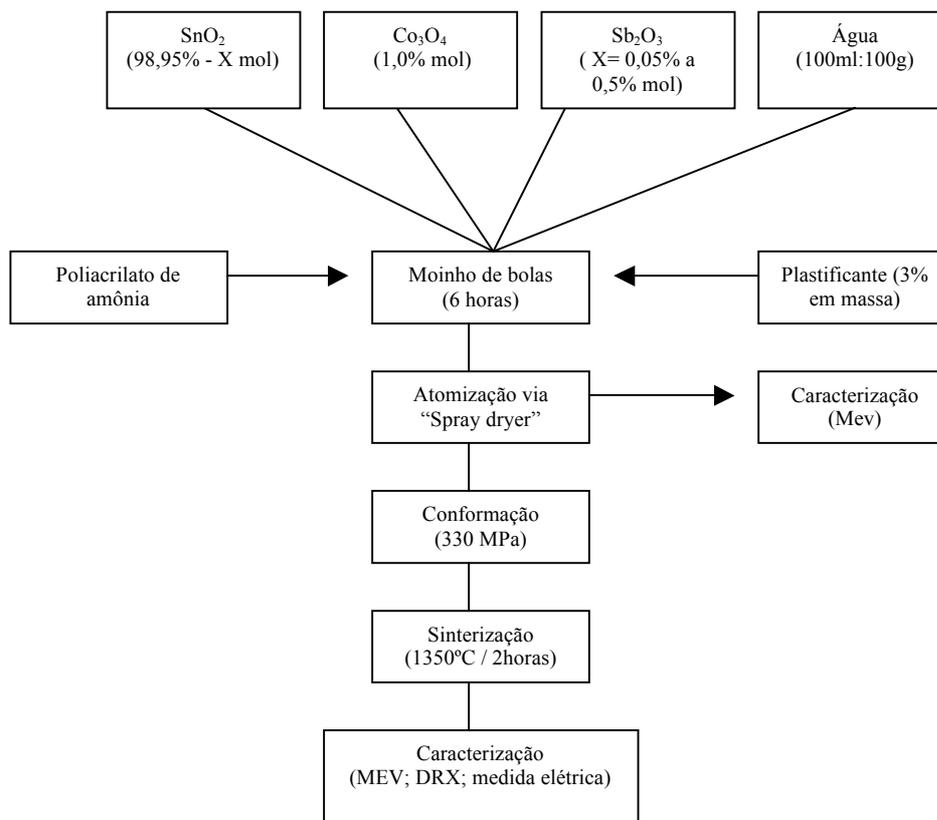


Figura 1: Diagrama de blocos do processamento e caracterização de varistores a base de SnO_2 .

As composições granuladas foram conformadas uniaxialmente sob pressão de 330 MPa numa prensa hidráulica automática (Nannetti Faenza-Italia). Os compactos obtidos foram secos em estufa a $110^\circ\text{C}/2$ horas e posteriormente sinterizados a $1350^\circ\text{C}/2$ horas com taxa de resfriamento de 180°C hora. Para eliminação de irregularidades superficiais as amostras foram lixadas com lixa de carbetto de silício grana 400. Nessas amostras foi calculado a densidade geométrica após a sinterização. Para a caracterização elétrica depositou-se ouro por “sputtering” na superfície das mesmas. Devido a elevada resistência ao ataque químico do SnO_2 , para caracterização por microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram lixadas, polidas e tratadas termicamente 50°C abaixo da temperatura de sinterização para a revelação da microestrutura. Para auxiliar na identificação das possíveis fases cerâmicas, amostras tratadas termicamente nas mesmas condições de

sinterização foram submetidas a análise por difração de raios X (SHIMADZU XRD 6000) utilizando-se o método do pó.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2 são apresentadas micrografias dos grânulos do pó atomizado. Verifica-se na figura 2(a) e 2(b) que a distribuição desses grânulos é bastante heterogênea. Na figura 2(c) é mostrado em destaque as partículas primárias que constituem esses grânulos, as quais apresentam tamanhos nanométricos.

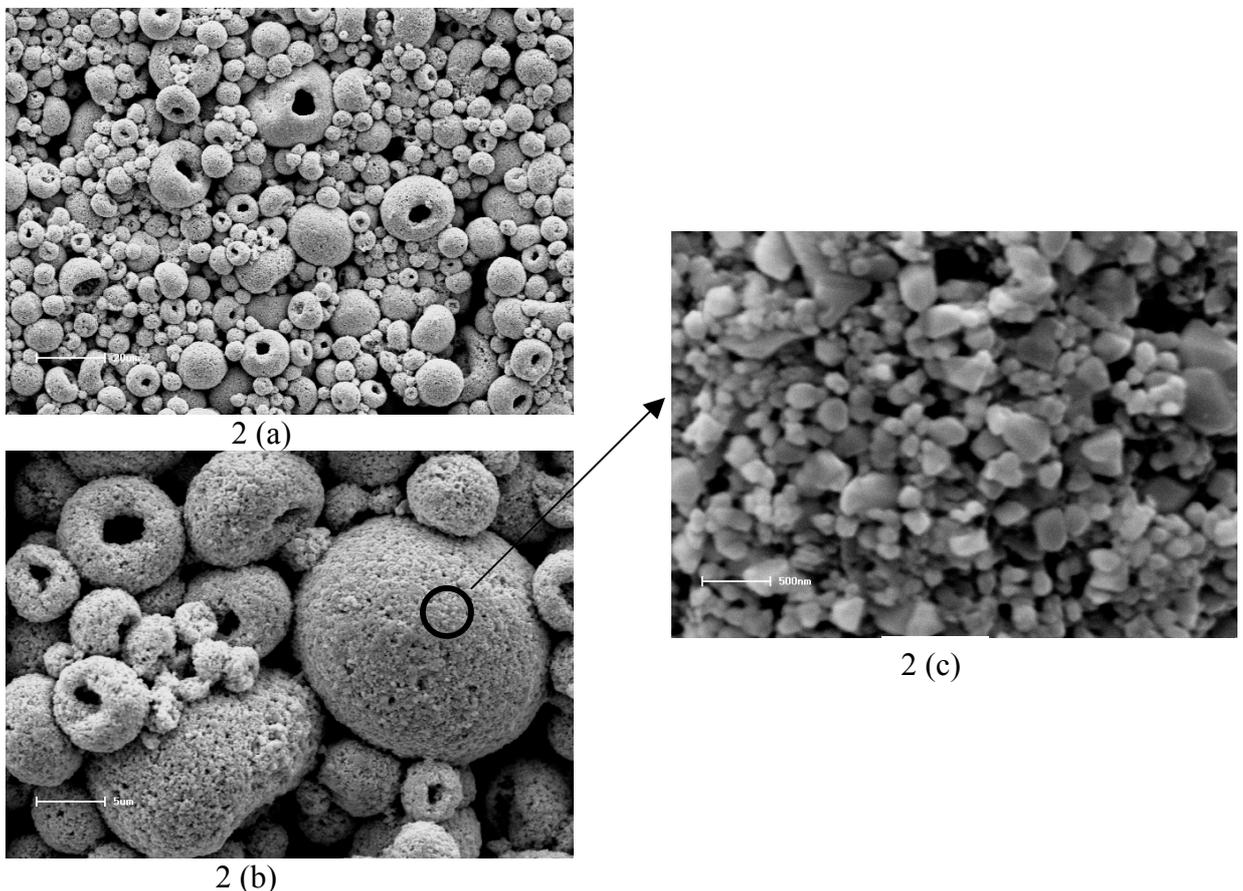


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV com diferentes ampliações mostrando a característica dos grânulos do pó atomizado via “spray-dryer”. (a) Ampliação 600 X; (b) Ampliação 2400 X e (c) Ampliação 24.000 X.

Na figura 3, é apresentada a caracterização elétrica dos quatro sistemas obtidos, sendo estes: $98,95\% \text{SnO}_2 + 1,00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0,05\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ (SCSb0,05);

98,90%SnO₂ + 1,00%Co₃O₄ + 0,10%Sb₂O₃ (SCSb0,10); 98,70%SnO₂ + 1,00%Co₃O₄ + 0,30%Sb₂O₃ (SCSb0,30); 98,50%SnO₂ + 1,00%Co₃O₄ + 0,50%Sb₂O₃(SCSb0,50).

Todos os sistemas estudados apresentaram comportamento não linear J x E. Na figura 4 encontra-se representado graficamente os parâmetros físicos característicos dos varistores obtidos das curvas apresentadas na figura 1, ou seja, coeficiente de não-linearidade α , campo elétrico de ruptura E_r (obtido no valor do campo elétrico equivalente a 1 mA/cm² de densidade de corrente) e corrente de fuga I_f (obtida para um valor de corrente equivalente a 85% de E_r).

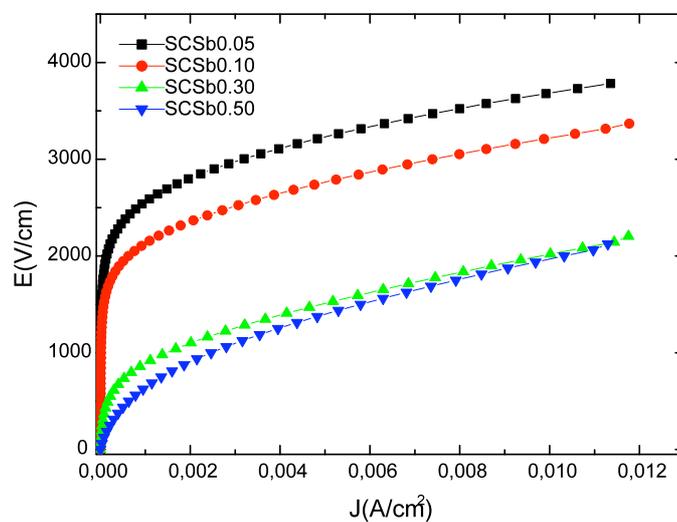


Figura 3: Caracterização elétrica J x E dos varistores com diferentes concentrações de Sb₂O₃.

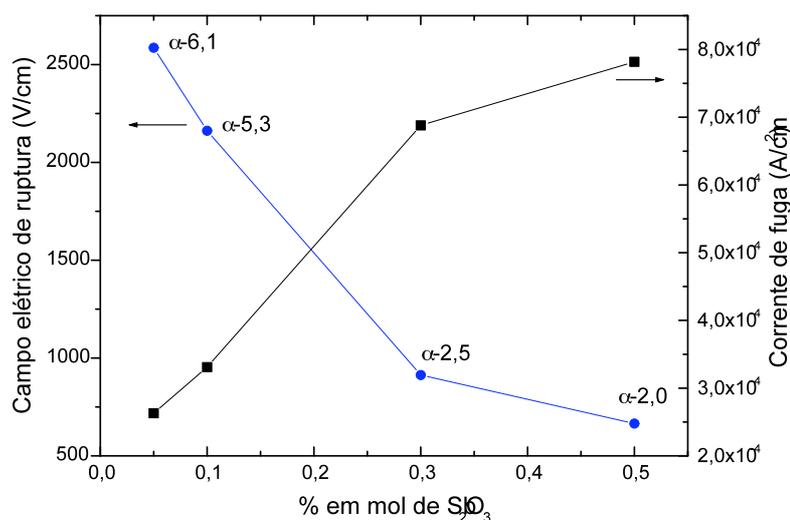


Figura 4: Parâmetros físicos dos varistores obtidos a partir da curva característica $J \times E$, para diferentes concentrações de Sb_2O_3 .

De acordo com a figura 4, com o aumento da concentração de óxido de antimônio (Sb_2O_3) constatou-se o seguinte:

- A corrente de fuga aumentou;
- O coeficiente de não linearidade diminuiu;
- O campo elétrico de ruptura diminuiu;

Varistores com elevada corrente de fuga geralmente apresentam baixos valores de α . Este comportamento está associado diretamente com a baixa resistividade elétrica dos contornos de grão da cerâmica, ou seja, a altura da barreira de potencial associada aos defeitos eletrônicos nos contornos de grão é relativamente baixa, sendo assim, os elétrons necessitam de baixa energia de ativação para atravessar esta barreira. É claro que a natureza e concentração dos dopantes atuam no sentido de modular estas barreiras elétricas. A adição de somente 0,05% de Sb_2O_3 foi suficiente para tornar a cerâmica com propriedades varistoras, já que o sistema 99,00% SnO_2 + 1,00% Co_3O_4 apresentou-se altamente resistivo. Este comportamento foi muito parecido ao do sistema $SnO_2 - CoO - 0,05\%Nb_2O_5$ previamente estudado⁽³⁾ muito embora os respectivos valores de α e E_r tenham apresentado diferenças, ou seja 8,0 e 1800 V/cm para o sistema $SnO_2 - CoO - 0,05\%Nb_2O_5$ e 6,1 e 2600 V/cm para o sistema $SnO_2 - CoO - 0,05\%Sb_2O_3$ deste trabalho.

Na figura 5 são apresentados os difratogramas de raios X e na figura 6 são apresentadas as microestruturas obtidas por MEV (elétrons retroespalhados) dos sistemas em estudo. Com relação aos resultados obtidos, destaca-se o seguinte:

- Todos os sistemas apresentaram-se monofásicos com base nos cartões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), sendo identificada a fase relativa ao SnO_2 (Cassiterita, cartão n° 72-1147).
- Com o aumento da concentração de Sb_2O_3 , verificou-se redução no tamanho de grão e aumento da porosidade, sendo este aumento ficando mais evidente para concentrações superiores a 0,1% em mol.

A partir destas observações pode-se supor que o Sb_2O_3 em concentrações superiores a 0,1% em mol diminui a taxa de densificação do material. Apesar do tamanho de grão ter sido reduzido, não foi verificado o aumento do campo elétrico de ruptura do varistor, já que E_r é inversamente proporcional ao tamanho de grão. De fato, o que ocorreu foi a diminuição nos valores de E_r o que pode ser explicado pela associação de dois fatores: a) diminuição do número de barreiras elétricas efetivas (contado grão-grão) devido a porosidade e b) maior concentração de Sb^{5+} próximo a interface (largura da barreira), o qual ao substituir o Sn^{4+} nesta região aumenta a condutividade do contorno de grão, provocando uma diminuição no valor de v_b , (tensão por barreira).

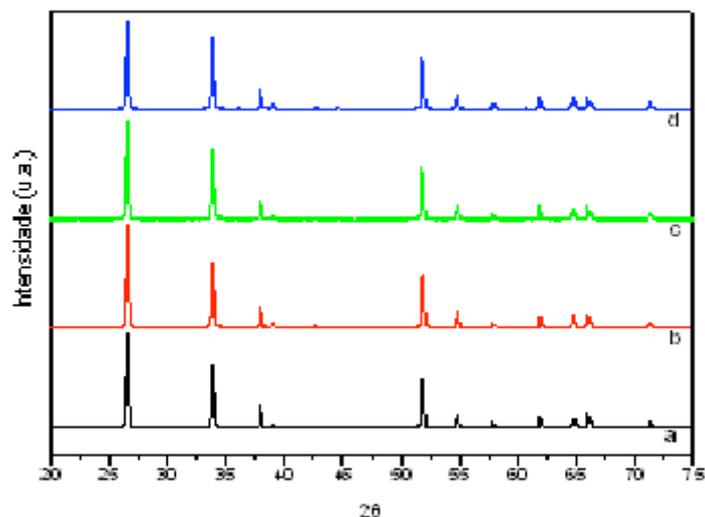


Figura 5: Difratograma de raios X das amostras sinterizadas a 1350°C/2horas (a) SCSb0,05 (b) SCSb0,10 (c) SCSb0,30; (d) SCSb0,50.

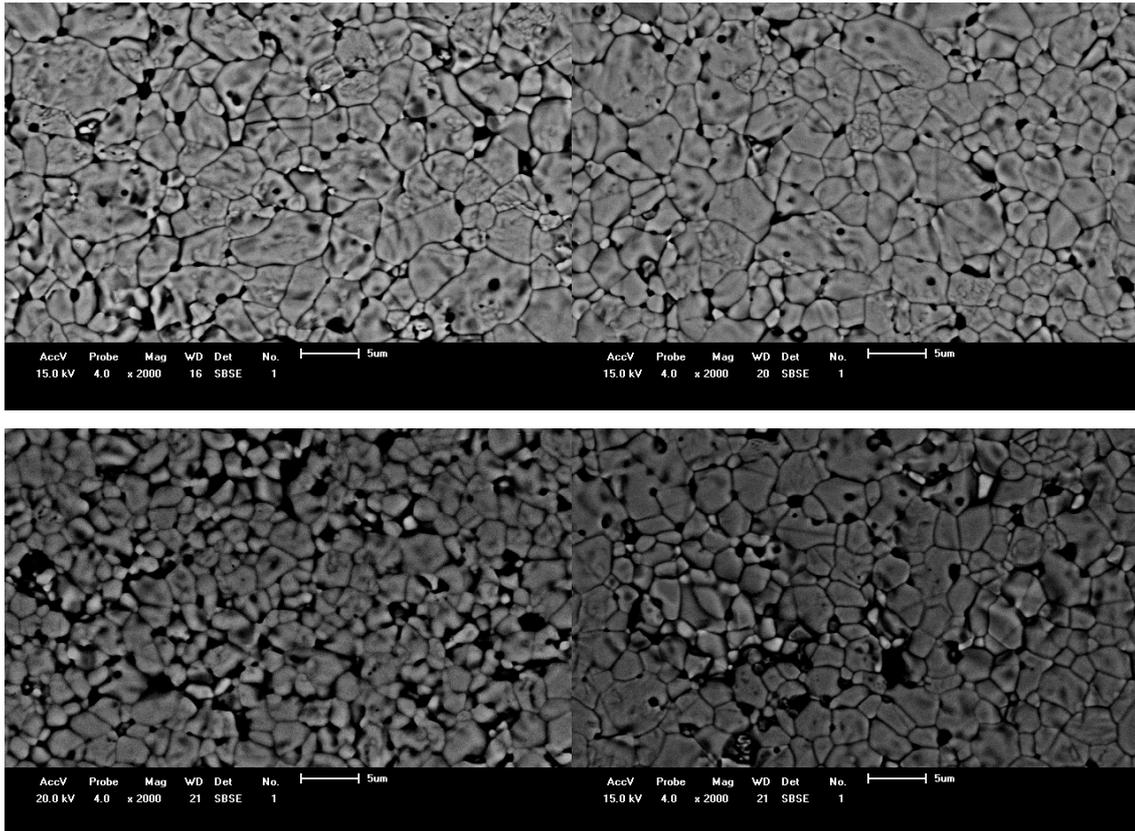
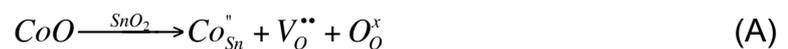


Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura dos sistemas: (a) SCSb0,05 (b) SCSb0,10 (c) SCSb0,30; (d) SCSb0,50.

Uma correlação entre a microestrutura e propriedades elétricas em função da composição química pode ser realizada considerando-se as reações de estado sólido entre o SnO_2 e dopantes na sinterização. Sabe-se de estudos anteriores que o SnO_2 , no estado puro, apresenta pouca ou nenhuma densificação quando sinterizado, contudo, dopantes com carga +2 promovem sua densificação⁽⁵⁻⁷⁾. Quando 1,0 mol% de CoO é adicionado ao SnO_2 ⁽¹¹⁾, a seguinte reação de estado sólido (notação Kröger-Vink) acontece durante a sinterização:



Desta forma, a formação de vacâncias de oxigênio produzidas segundo as reações A e B facilitam a difusão pela rede do SnO_2 promovendo a sua densificação, podendo atingir densidades relativas próximas a 98% da densidade teórica do SnO_2 ⁽³⁾. Quando o Sb_2O_3 foi adicionado ao sistema binário $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ em

concentrações superiores a 0,1% em mol, uma sensível diminuição da densidade das amostras foi observada, formando microestruturas mais porosas a medida que sua concentração foi aumentada na composição. Considerando a densidade teórica do SnO₂ igual a 6,95 g/cm², os sistemas em estudo SCSb0,05; SCSb0,1; SCSb0,3 e SCSb0,5 atingiram 90,4%, 90,8%, 84,8% e 83,7% da densidade teórica, respectivamente.

As seguintes reações são propostas, considerando a sinterização em atmosfera ambiente:



Ao contrário das reações A e B, a reação D conduz a formação de vacâncias de estanho, ou seja, perda de metal da rede, diminuindo a taxa de densificação, conduzindo a formação de microestruturas mais porosas, como pode ser observado nas figura 6. Quanto maior for a concentração de Sb⁵⁺ em substituição ao SnO₂, maior será a concentração de vacâncias de estanho e, conseqüentemente, menor será a densidade do varistor.

Do ponto de vista do comportamento elétrico, as reações A e B conduzem ao aumento da resistividade da cerâmica e a reação D conduz a formação de níveis doadores, que quando em excesso (maior que 0,1% em mol) diminuem a propriedade varistora.

CONCLUSÃO

Conclui-se deste trabalho que o Sb₂O₃ pode ser utilizado como substituto do Nb₂O₅ na proporção de 0,05% em mol na composição. Acima desta concentração, o seu efeito foi deletério por aumentar demasiadamente a corrente diminuindo o coeficiente de não linearidade do varistor. Outra característica observada em concentrações superiores a 0,1% foi a diminuição do campo elétrico de ruptura devido a destruição dos contatos grão-grão nas microestruturas mais porosas. Esta diminuição da densidade em função da concentração de Sb₂O₃ pode estar

associada ao aumento da concentração de vacâncias de estanho devido a formação de solução sólida do Sb^{5+} na rede do SnO_2 .

REFERÊNCIA

- (1) MATSUOKA, M. **Jap. J. Appl. Phys.** 10 (1971) 736.
- (2) CLARK, D.R. **J. Am. Ceram. Soc.** 82[3] (1999) 485.
- (3) PIANARO, S. A., BUENO, P.R., LONGO, E., VARELA, J.A. **J. Mat. Sci. Lett.** 14 (1995) 692.
- (4) FONSTAD, C. G., REDIKER, R. H., **J. Appl. Phys.** 42 [7] (1971).
- (5) KIMURA, T.; INADA, S.; YAMAGUCHI, T. **J. Mater. Sci** 24 (1989)
- (6) TAMAKI, C. X. J., MIURA, N., YAMAZOE, N. **J. Mater. Sci** 27 (1992)
- (7) XU, C., TAMAKI, J.; MIURA, N., YAMAZOE, N. **J. Mater. Sci** 8 (1989).
- (8) SIMÕES, L.G.P.; ORLANDI, M.O.; ARAUJO, A.L.; BOMIO, M.R.D.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Efeito do Pr_2O_3 nas propriedades elétricas de varistores à base de SnO_2 , v.49, n.312, p.2, 2003
- (9) RAMÍREZ, M.A. **Tese de doutorado**. Análise dos mecanismos de degradação em varistores à base de ZnO e de SnO_2 . Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Bauru, (2007).
- (10) BUENO, P.R.; CASSIA-SANTOS, M.R.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; FABREGAT-SANTIAGO, F. **J. Appl. Phy.** 88[11] (2000) 6545.
- (11) PIANARO, S. A. Tese de Doutorado. Propriedades não-ohmicas de varistores de SnO_2 , Universidade Federal de São Carlos, 1990.

Influence of the Sb_2O_3 Concentration on the Electrical Properties of the SnO_2 Varistors

ABSTRACT

Varistors are non-ohmic electronic materials. In the SnO_2 traditional varistors, the CoO acts as a densify agent, the Nb_2O_5 role is to increase the electrical conductivity of SnO_2 grains and Cr_2O_3 produces more uniform microstructure and oxygen retainer. In this work were studied systematically the replacement of Nb_2O_5 by Sb_2O_3 in the composition of a ternary varistor system. The compositions were prepared by conventional ceramic processing with deionized water and the resulting slips were dried by spray-dryer. The conformation of the pellets was obtained at 330 MPa and the sintering was performed at 1350° C for 2 hours. Like Nb_2O_5 behavior, with increasing of Sb_2O_3 concentration, the nonlinear behavior of ceramics and the breakdown electric field were reduced and the leakage current were increased. The samples microstructure presented with more porosity suggesting that higher concentrations of Sb_2O_3 reduce the rate of sintering. Probably, this decrease is associated with increasing concentration of tin vacancies.

Key-words: Electrical Properties, Varistor, SnO_2 , Composition.