

2 Revisão bibliográfica

2.1. Junções em semicondutores

Elétrons em átomos isolados possuem orbitais com energia quantizada, estes orbitais são chamados de estados atômicos. Mas, quando muitos átomos são unidos para formar um sólido, as energias destes orbitais ficam muito próximas às energias dos mesmos orbitais de outros átomos, formando o que é conhecido como bandas de energia. Bandas de energias nos sólidos são formadas por níveis de energia com espaçamento quase-contínuo que os elétrons podem ocupar. Entre duas bandas de energia consecutivas existe uma região onde não existem estados disponíveis, isto é, uma região de energia onde não é possível encontrar elétrons. Esta região é chamada de banda proibida (*bandgap* ou ainda intervalo de energia entre bandas). Pode-se então definir qualquer tipo de material, em temperatura zero absoluto, com relação à largura energética do *gap*, e também em relação à ocupação das bandas de energia, como fica explícito na figura 1.

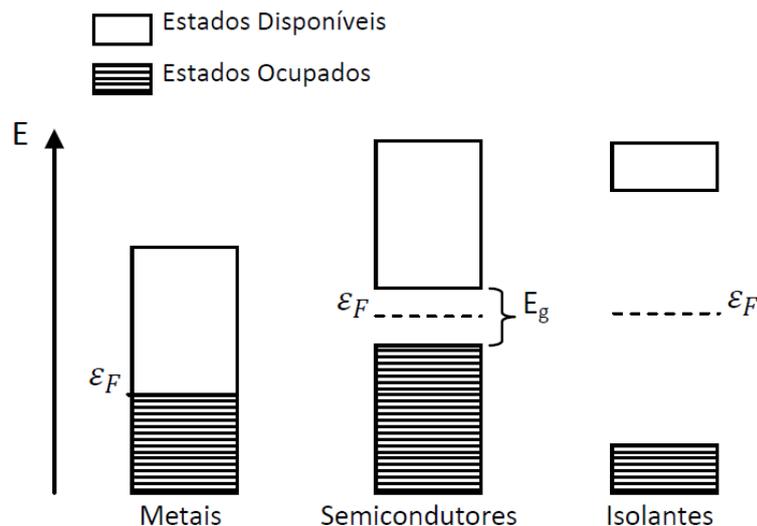


Figura 1 Diferença entre as bandas de energia dos metais, semicondutores e isolantes. Em semicondutores a última banda de energia ocupada é chamada de banda de valência, e a banda seguinte após o *gap* é chamada de banda de condução [1].

Quando uma banda não está totalmente preenchida e, portanto, existem estados livres facilmente acessíveis, denomina-se esse tipo de sólido de metal [2]. Nos metais, os elétrons se comportam como se estivessem livres, de modo que podem se deslocar pelo sólido podendo ser acelerado quando sujeito a um campo elétrico. No entanto, um sólido com as bandas totalmente preenchidas por elétrons pode ser classificado como um isolante ou um semiconductor, dependendo da largura do *gap* de energia, isto é, quanto maior o *gap* de energia, mais isolante será o sólido [3].

Os estados ocupados com maior energia constituem o chamado nível de Fermi. A energia destes estados degenerados que formam o nível de Fermi é chamada de energia de Fermi. Para os metais, o nível de Fermi se encontra dentro de uma banda de energia. Entretanto para os semicondutores intrínsecos, como a banda de valência está completamente ocupada, o nível de Fermi se encontra em algum lugar entre as bandas de condução e de valência, próximo ao meio do *gap* de energia. Na condição de temperatura igual ao zero absoluto o nível de Fermi fica exatamente no meio do *gap* de energia [3].

Como para cada material o nível de Fermi se encontra em uma posição, ao se formar uma junção, ocorre uma transição que se dá pelo alinhamento entre os níveis de Fermi dos dois lados da junção, podendo gerar uma descontinuidade na banda de condução para o caso de formação de heterojunções ou uma continuidade para as homojunções.

Os dispositivos semicondutores são constituídos por junções de diferentes tipos: junção p-n (tipo homojunção), heterojunção, junção metal-semiconductor e junção MOS (metal-óxido-semiconductor), sendo o foco desta tese o estudo acerca das homojunções e das heterojunções em cerâmicas varistoras associadas às composições químicas consideradas.

Conceitualmente homojunção é uma interface de transição entre duas regiões ou partes de um mesmo semiconductor, uma região do tipo p e outra do tipo n, como mostra a figura 2.

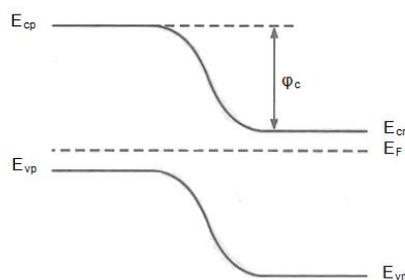


Figura 2 Esquema de bandas de uma homojunção.

Heterojunção é uma junção formada por dois materiais diferentes. Em um cristal semiconductor, feito de apenas um material, os elétrons estão distribuídos numa banda de energia contínua, porém quando dois materiais semicondutores estão em contato ou são crescidos uns sobre os outros, ocasionam uma descontinuidade na banda de condução [4], como mostra a figura 3. A combinação de diversas heterojunções num material ou dispositivo constitui uma heteroestrutura e heterojunções com aplicações práticas são interfaces que se estabelecem entre diferentes materiais no estado sólido.

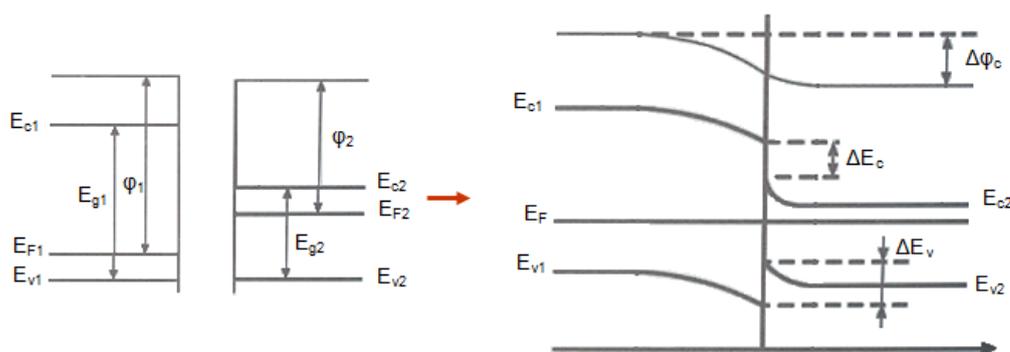


Figura 3 Esquema de bandas de uma heterojunção. Descontinuidade nas bandas de condução e de valência [adaptação da ref. 4].

Atualmente, há muitos estudos a respeito de homojunções e heterojunções, tanto buscando entender os comportamentos físico-químicos dessas junções, quanto pelo fato de que elas estão na base das mais diversas tecnologias e aplicações. Várias aplicações têm sido propostas. Um exemplo recente de aplicação para homojunção foi proposto por Feng *et al* [5], onde um fotodetector de UV é fabricado a partir de uma homojunção p-i-n de ZnO. O ZnO tipo p foi obtido através da dopagem com lítio e nitrogênio, o i-ZnO é o óxido de zinco sem dopagem (maior caráter dielétrico). Em outro trabalho, Hazra *et al* [6] mostraram que homojunções p-n de ZnO podem ser utilizadas como sensor de hidrogênio. Já Zhifeng *et al* [7, 8] realizaram um estudo sobre a emissão de luz UV de uma heterojunção de n-ZnO/p-Si com a presença de uma fase intergranular ($Mg_xZn_{1-x}O$). Esse estudo mostrou que a emissão de luz UV ocorre da seguinte forma: os elétrons do nível doador próximo da banda de condução do ZnO se movem para ocupar os buracos que se deslocam da banda de valência do silício para formar um nível aceitador próximo da camada intergranular e assim os elétrons liberam luz UV e atravessam a barreira por tunelamento [9]. A figura 4 ilustra esquematicamente este processo.

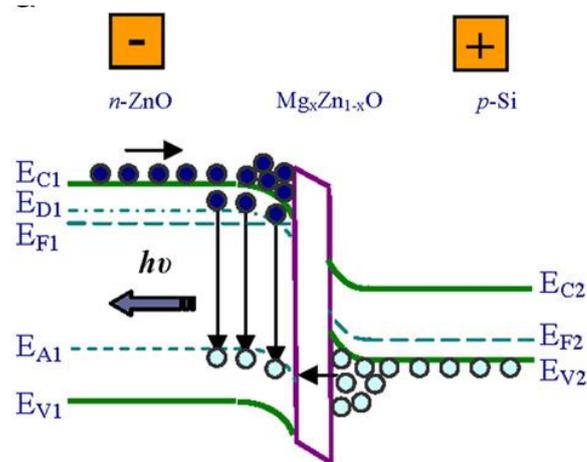


Figura 4 Esquema de diagrama de banda de energia da heterojunção n-ZnO/p-Si com camada intergranular de MgZnO [7].

Células fotovoltaicas à base de CIS (Disseleneto de Cobre Índio), cuja junção é formada pelos materiais semicondutores (Sulfeto de Cádmio – CdS e o Disseleneto de Cobre-Índio - CuInSe_2) são vantajosamente produzidas por técnicas de filme-fino (*thin-film*), com grande capacidade de absorverem energia luminosa. Nesse tipo de dispositivo fotovoltaico, a camada superior e a inferior têm papéis diferentes, onde a superior, confeccionada com material de *bandgap* (intervalo de banda proibida, ou seja, a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução de um material) elevado, permite que considerável parcela da luz incidente alcance a camada inferior, a qual é feita com material com *bandgap* de baixo valor, absorvendo facilmente a energia luminosa incidente. A energia luminosa incidente gera elétrons e lacunas muito próximas da junção, o que evita que esses se recombinem [10].

Dhananjay *et al* [11, 12], mostraram que uma heteroestrutura de $\text{CuInSe}_2/\text{ZnO}$ apresenta boas propriedades de crescimento e de transporte para aplicação em célula solar fotovoltaica [13]. Já Lee *et al* [14], desenvolveram a aplicação da heterojunção AlGaAs/GaAs como transistores bipolares. Bihui *et al* [15], realizaram um estudo sobre uma heterojunção de $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-SnO}_2$ e obtiveram excelentes propriedades fotovoltaicas. A formação dessa heterojunção reduz a recombinação entre os elétrons injetados e a redução de Γ/I_3^- , melhorando o desempenho da DSSC (*Dye-Sensitized Solar Cell*).

Como pôde ser observado, o estudo e a aplicação de homojunções e heterojunções tem sido exaustivamente pesquisado. Aplicações em várias áreas da tecnologia, como por exemplo: diodos, transistores, células fotovoltaicas, detectores de luz UV, sensor de hidrogênio, célula solar, catalisadores e

fotocatalisadores entre outras; têm sido desenvolvidas. No ano 2000, o Prêmio Nobel de Física foi concedido aos pesquisadores Herbert Kroemer e Zhores Alferov pelo desenvolvimento de heteroestruturas de semicondutores usados na opto-eletrônica de alta velocidade, base de funcionamento de dispositivos fotônicos [16].

Um varistor é um dispositivo cerâmico policristalino no qual, dependendo da composição química e dos tipos de processamentos efetuados, formam-se diversos tipos de homojunções e de heterojunções. De fato, visto que as características varistoras estão associadas à formação da barreira de potencial na interface entre grãos, e que a presença de homojunções e de heterojunções podem resultar em propriedades diferenciadas para cada tipo de junção formada, isso permite a identificação de uma variedade de características a serem estudadas sobre esse assunto [17, 18]. Esses dispositivos cerâmicos são resultantes da consolidação por sinterização de formulações de pós cerâmicos que dá origem ao compacto cerâmico policristalino nos quais as interfaces supracitadas são essencialmente os contornos de grãos, os quais podem apresentar grande variabilidade de tipos de configuração cristaloquímica, com presença ou ausência de camadas intergranulares típicas, uma vez que, dependendo da composição química, tanto a sinterização em fase sólida quanto a sinterização em presença de fase líquida podem ocorrer [19, 20].

Com efeito, os varistores são atualmente o principal exemplo da grande importância do comportamento físico-químico que emerge de interfaces eletricamente ativas (homojunções e heterojunções) em dispositivos massivos (*bulk*) frente ao crescente predomínio tecnológico das estruturas em forma de filmes. Isso se deve, por um lado, ao fato de que os varistores precisam lidar (absorver e dissipar) com grandes quantidades de energia, de forma que o volume do corpo cerâmico torna-se um fator importante, e, por outro lado, de que eles constituem o tipo mais comum de protetores contra sobretensões, sendo produzidos em enormes quantidades e, fundamentalmente, com base na aplicação industrial do processamento cerâmico tradicional.

Tendo em vista os óxidos mais comumente considerados como matrizes de varistores, em uma homojunção, o comportamento varistor ocorre devido às características intrínsecas do contorno de grão, seja do ZnO ou do SnO₂, em particular, as vacâncias de oxigênio. No ZnO as vacâncias de oxigênio agem como doadores e as vacâncias de Zn funcionam como aceitadores. Essas vacâncias são formadas no material durante a sinterização e subsequente resfriamento. Para uma heterojunção o comportamento varistor ocorre devido a

aditivos que dão origem a fases ou camadas intergranulares (que podem apresentar considerável variação em espessura), precipitados ou materiais segregados nos pontos nodais. Os cátions dentro dessas camadas funcionam como estados aceitadores, para que os elétrons se movam. Favorecer a formação de par elétron-buraco eleva a condutividade do material [21].

As homojunções e as heterojunções em materiais policristalinos não necessariamente apresentam comportamento varistor (não-linear). As junções podem apresentar diferentes comportamentos de transporte de cargas, tais como: ôhmico, não-ôhmico, retificador e isolante. Isso irá depender da cinética de sinterização associada com o sistema usado como base e seus dopantes que resultará em uma microestrutura com características a serem analisadas.

2.2. Cerâmica varistoras

Varistor é um dispositivo de proteção de circuitos contra sobretensões, produzido a partir da sinterização de pós cerâmicos semicondutores. A palavra varistor tem sua origem na expressão em língua inglesa “*variable resistor*”, nome dado a um dispositivo cerâmico semicondutor bipolar caracterizado por apresentar uma relação fortemente não-linear entre a tensão aplicada (V) aos seus terminais e a corrente elétrica (I) que o percorre.

As primeiras cerâmicas varistoras foram desenvolvidas e produzidas no início da década de 1930, pela empresa americana *Bell System*. O objetivo era substituir os retificadores, à base de selênio, usados na proteção do sistema de telefonia contra sobretensões. Tais varistores eram constituídos principalmente por partículas de carbeto de silício (SiC) parcialmente sinterizadas [22, 23]. Até hoje essas cerâmicas são usadas em redes de alta tensão (em pára-raios de linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica), e existem pesquisas voltadas para o uso de auxiliares de sinterização e técnicas de sinterização, com objetivo de aprimorar as propriedades varistoras do SiC [24].

Entre os anos de 1957 e 1963 diversos estudos realizados pelos soviéticos, mostraram que alguns sistemas binários onde o óxido de zinco (ZnO) era o componente principal (notadamente os sistemas ZnO-TiO₂, ZnO-Bi₂O₃ e ZnO-Al₂O₃) apresentavam características varistoras [25].

No início da década de 1960, no Japão, as diversas pesquisas associadas ao setor de cerâmicas avançadas culminaram na proposição sugerida por Matsuoka [26, 27]. Matsuoka propôs um novo tipo de cerâmica varistora que apresentava formulação química multicomponente, como mostra a tabela 1.

Tabela 1 Composição química proposta por Matsuoka para cerâmicas varistoras à base de ZnO e tipicamente usada na maioria dos varistores comerciais[26, 27].

Componente		% molar
Nome	Fórmula	
óxido de zinco	ZnO	96,5
óxido de bismuto III	Bi ₂ O ₃	0,5
óxido de antimônio III	Sb ₂ O ₃	1,0
óxido de cobalto II	CoO	1,0
óxido de manganês II	MnO	0,5
óxido de cromo III	Cr ₂ O ₃	0,5

A cerâmica varistora proposta por Matsuoka apresentava propriedades superiores às usadas na época e a partir da década de 1970 estas cerâmicas passaram a ser comercializadas, constituindo hoje a maior parte dos varistores comercializados, os quais apresentam esta formulação química ou diferem apenas ligeiramente dela. Uma linha alternativa de formulações para varistores de ZnO propõe a substituição do óxido de bismuto (Bi₂O₃) por óxidos de terras-raras, notadamente, o óxido de praseodímio (Pr₆O₁₁), como formadores da estrutura básica do varistor (através da promoção de sinterização em presença de fase líquida), com o objetivo de se obter um corpo cerâmico com uma microestrutura mais homogênea, que irá resultar em melhores propriedades varistoras [28 - 32].

A partir do final da década de 1970 teve início o intenso estudo das propriedades microestruturais e de contornos de grãos dos sistemas varistores baseados no ZnO. Através desses estudos, diversas aplicações destes dispositivos foram rapidamente sendo encontradas na proteção de equipamentos, circuitos e componentes eletro-eletrônicos, em diversas faixas de tensão e corrente elétrica, desde transistores e circuitos integrados até em subestações e redes de distribuição e transmissão de energia elétrica. Em meados da década de 1980, quase todos os pára-raios produzidos no Japão eram constituídos por varistores à base de ZnO [33]. Pára-raios baseados em varistores de SiC foram substituídos por varistores de ZnO devido às vantagens com relação à simplicidade de construção, maior confiabilidade e menores custos [33 - 35].

Até hoje muitos estudos são realizados com intuito de aprimorar as propriedades varistoras utilizando óxidos de terras-raras como dopantes. Hu *et al* [36], investigaram o uso deste tipo de dopante como inibidor do crescimento de grão que gera a elevação do gradiente de tensão (tensão de chaveamento) [37]. Estudos associados ao uso de precursores nanoestruturados também são realizados atualmente, como por exemplo, Abrishami *et al* [38]. Tal grupo utiliza este tipo de precursor no intuito de aprimorar as propriedades varistoras, este tópico será discutido mais a frente.

Entretanto em meados da década de 1990 Pianaro *et al*, [39] foram os primeiros a estudar um novo sistema varistor à base de SnO_2 . Foi observado que o sistema $\text{SnO}_2\cdot\text{CoO}$ apresentava um pequeno desvio do comportamento ôhmico e que uma pequena adição de 0,05 mol% de Nb_2O_5 produziu um material com comportamento varistor. Em uma nova tentativa, adicionando 0,05 mol% de Cr_2O_3 foram obtidos características elétricas similares aos do varistor multicomponente de óxido de zinco comercial. O comportamento varistor do 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.

Atualmente a busca por melhores comportamentos não-lineares e microestruturais leva ao desenvolvimento de pesquisas aplicadas a varistores a base de SnO_2 [40-41]. O uso de ZnO como dopante em varistores a base de SnO_2 também tem sido estudado, como por exemplo, He *et al* [42] que utiliza este tipo de dopagem para melhoramento microestrutural e elétrico. O uso do ZnO eleva a densificação, que é um dos grandes problemas desta matriz.

Varistores fabricados a partir de uma matriz mista, composta por ZnO e SnO_2 também são desenvolvidos. Vários grupos realizam este tipo de pesquisa, sendo esta matriz formada por no máximo 2%mol de um dos óxidos e 98%mol do outro óxido [43-47].

2.2.1. Comportamento varistor (não-ôhmico)

O comportamento elétrico não-linear entre I e V do varistor é utilizado como base de dispositivos de segurança para limitar picos de tensão elétrica (sobretensões) que podem ocorrer em linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica, durante as operações de ligamento e desligamento de

aparelhos eletro-eletrônicos, ocorrência de descargas atmosféricas, manobras do sistema elétrico, acionamento de termostatos, derretimento de fusíveis, entre outras situações.

Em condições normais de operação, num circuito ou rede elétrica, o varistor atua como um isolante. O conceito essencial para a ação varistora é que a característica tensão-corrente é controlada pela existência de uma barreira eletrostática no contorno de grão. Pike [48] demonstrou através de um experimento que a origem desta barreira pode ser entendida como a junção de dois grãos de semicondutores idênticos separados uma pequena camada do material do contorno de grão, como mostra a figura 5.

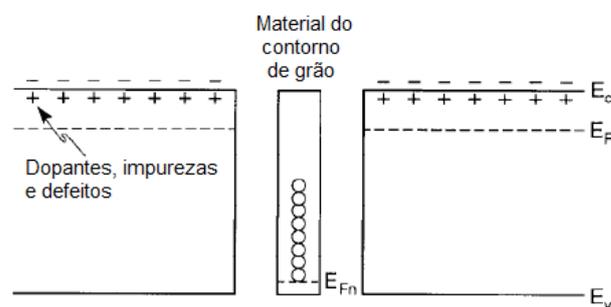


Figura 5 Grãos de semicondutores idênticos separados pelo material formador do contorno de grão [49].

Os grãos e o contorno de grão contêm defeitos e dopantes, como consequência o nível de Fermi (E_F) é diferente em cada região e há estados eletrônicos na banda de energia. Juntando-se os três pedaços do material (grão-contorno de grão-grão), a fim de alcançar o equilíbrio termodinâmico, os elétrons fluem até que a energia livre de Gibbs seja a mesma em todos os lados. Como mostra a figura 6, os elétrons seguem para o contorno de grão, onde são aprisionados pelos defeitos e dopantes, levando ao aumento do nível de Fermi local.

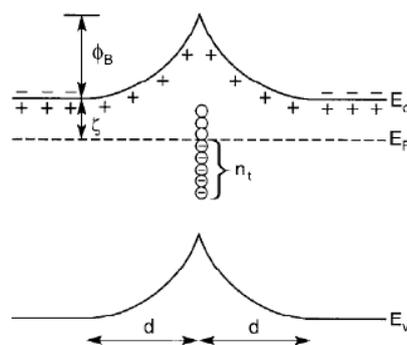


Figura 6 Formação da barreira de potencial [49].

Onde Φ_B é a altura da barreira de potencial, n_i a densidade de aprisionadores e d a espessura da camada de depleção; sendo todos esses parâmetros originários da ocorrência da junção.

Como resultado os elétrons aprisionados formam uma camada de carga negativa no contorno de grão, deixando para trás uma camada de doadores carregados positivamente em ambos os lados da fronteira, dando origem a uma camada de depleção. Este processo gera uma região de elevada impedância que dificulta a passagem dos elétrons.

Mas se uma sobretensão incidir sobre o sistema, ultrapassando a tensão de chaveamento (que é a tensão necessária para provocar a quebra do isolamento) do varistor, esse passa a se comportar relativamente, como um condutor (sua resistência elétrica decresce rapidamente), dando vazão à corrente elétrica excessiva, que é então desviada para o solo não danificando os equipamentos ou circuitos. O mecanismo pelo qual a corrente atravessa o contorno de grão é geralmente consistente com o processo de emissão termiônica. Durante este processo ocorre ao mesmo tempo aprisionamento de elétrons no contorno de grão e um fluxo de cargas aprisionadoras entre grãos e o contorno. A altura da barreira diminui com o aumento da condutividade no grão, por tanto se a condutividade for muito elevada a barreira sofre um colapso [49].

Após o surto, a tensão retorna ao seu patamar normal de operação e o varistor volta a se comportar como um isolante. A alternância do comportamento elétrico ocorre com pequena histerese e em um intervalo de tempo extremamente curto, tipicamente da ordem de 5 a 20 ns [50], dependendo do grau de degradação do varistor.

2.2.1.1.

Curva característica do comportamento varistor (V x I)

Como mencionado anteriormente o varistor funciona como um isolante em condições normais de operação, porém quando submetido a uma sobretensão permite que o excesso de corrente passe por ele e após o surto volte a funcionar como um isolante. A curva característica do comportamento varistor (V x I) apresenta estas três regiões de funcionamento que são denominadas de: pré-ruptura, ruptura e retorno. A figura 7 mostra estas três regiões.

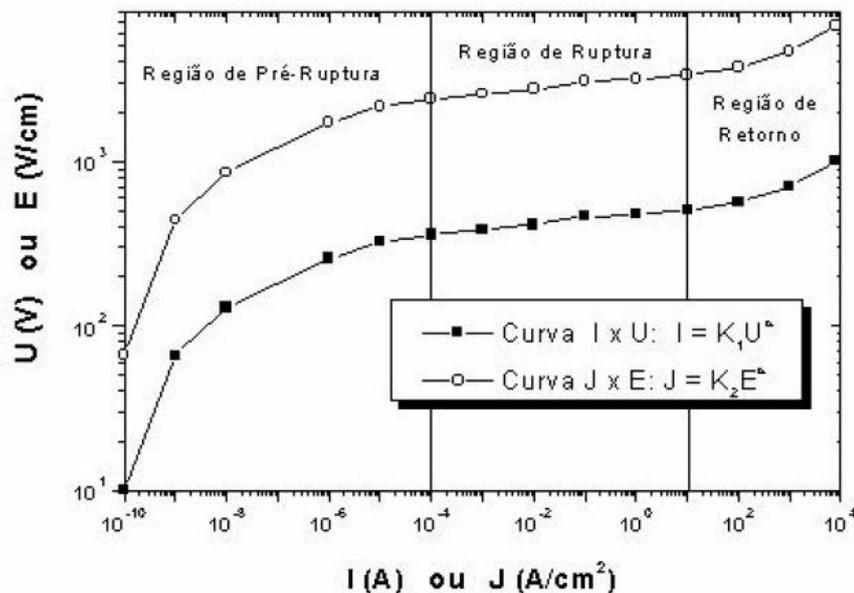


Figura 7 Comportamento Elétrico de um Varistor, mostrando as curvas $V \times I$, $J \times E$, e suas três regiões: pré-ruptura, ruptura (não-linear), e retorno. [19].

A região de pré-ruptura corresponde à atuação do varistor na ausência de sobretensões, estando então submetido à tensão normal de operação do sistema considerado. O dispositivo atua como um resistor e através dele passa apenas uma pequena corrente de fuga (I_F). Tal corrente é na ordem de μA e sua densidade aumenta com a temperatura, quanto maior seu valor pior o desempenho da cerâmica varistora [49, 51-55]. A figura 8 mostra a relação da corrente de fuga com a temperatura.

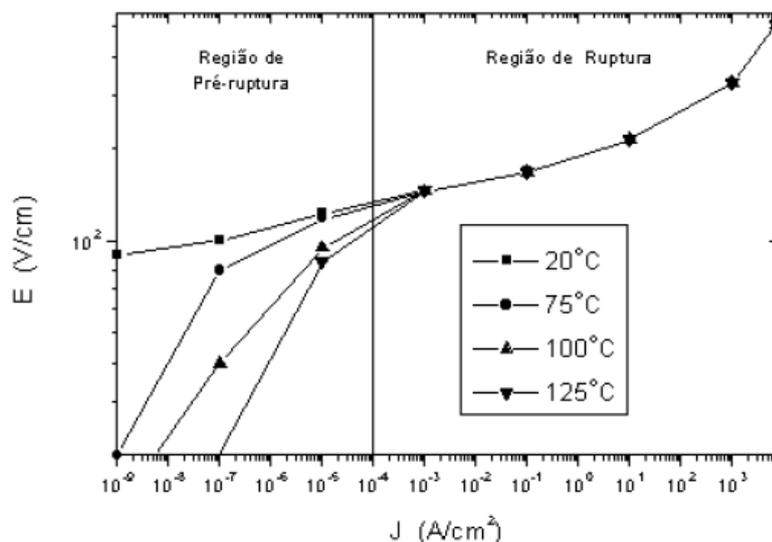


Figura 8 Curvas características $J \times E$ de um varistor à base de ZnO, evidenciando a maior dependência da corrente elétrica, na região de pré-ruptura, em relação à temperatura, (Adaptado da Ref. [33]).

A corrente de fuga está diretamente ligada aos mecanismos de degradação dos varistores. Os mecanismos condutivos predominantes nessa região são os de emissão termiônica (emissão tipo Schottky e emissão tipo Poole-Frenkel) [49, 52, 54], fortemente dependentes da temperatura. Porém no ponto de chaveamento não há mais este tipo de influência, o que indica que o transporte por tunelamento é predominante, mas tanto a emissão termiônica quanto a por tunelamento ocorrem simultaneamente no processo de transporte [56]. Essa dependência pode ser visualizada pela análise da figura 9.

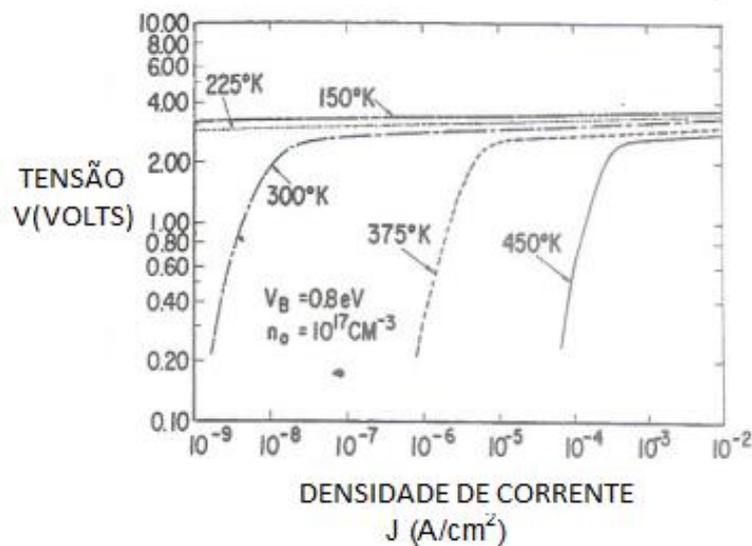


Figura 9 Influência da temperatura nas características da curva I x V na região de pré-chaveamento [56].

Na região de ruptura (não-linear), o dispositivo conduz de modo crescente grande quantidade de corrente elétrica para um pequeno incremento na tensão. Essa região pode se estender sobre 6 a 7 ordens de magnitude de corrente. A elevada não-linearidade sob uma faixa de corrente tão ampla que faz dos varistores à base de ZnO claramente diferentes de qualquer outro tipo de resistor não-linear, tornando-os aptos para uma grande variedade de aplicações. A relação entre tensão e corrente é dada pela equação 1.

$$I = kV^\alpha \quad (1)$$

Onde I é a corrente elétrica que passa pelo bloco varistor, k é uma constante, V é a tensão aplicada e α é o coeficiente de não linearidade.

O comportamento do varistor nessa região está fundamentalmente ligado à eficiência da barreira de potencial. Pike et al [57, 58] mostraram em um de

seus trabalhos que no momento, pelo qual a região de contorno de grão é submetida a um elevado campo elétrico, outro tipo de fenômeno acontece. Este fenômeno é a geração de portadores minoritários (lacunas) promovido pela ação dos elétrons que foram excitados na camada de depleção devido à ação do campo elétrico. Tais elétrons excitados que atravessaram a barreira de potencial provocam a criação de portadores minoritários pela ionização por impacto sobre íons receptores de estado de valência múltipla que estão localizados na camada de depleção. Estas lacunas geradas sofrem retrodifusão na região de contorno de grão, devido à presença do campo elétrico elevado, compensando os elétrons aprisionados. Esse processo provoca a redução da altura da barreira de potencial promovido pelo fluxo de elétrons através dela, como resultado ocorre o comportamento não-ôhmico na relação $V \times I$, ou seja, comportamento não-linear no transporte de carga elétrica através do contorno de grão. Esta teoria é a mais usada até o momento para explicar o comportamento não-linear das cerâmicas varistoras.

Como explicado por Pike et al, à medida que a tensão vai aumentando pode haver tunelamento de elétrons através da barreira de potencial e/ou elétrons atravessando barreiras não efetivas, fenômeno este que dá origem à corrente de fuga na região de pré-ruptura e a mantém nas proximidades da região de ruptura. Dessa forma, um bom varistor deve possuir barreiras de potencial que impeçam a passagem dos elétrons entre os grãos até ser atingida a tensão de ruptura, quando então as barreiras de potencial serão tuneladas por todos os elétrons. Quando a tensão é reduzida abaixo da tensão de chaveamento ou de ruptura (V_R), o varistor retorna ao seu estado inicial de elevada impedância, recuperando suas características originais. Esta tensão que marca a transição entre a região de pré-ruptura e ruptura, pode ser obtida pela equação 2.

$$V_R = \frac{V}{(1000.I)^{1/\alpha}} \quad (2)$$

Onde I é a corrente elétrica, V a tensão aplicada e α o coeficiente de não-linearidade, sendo todos estes parâmetros aplicados ao ponto não-linear da curva $V \times I$.

A tensão de chaveamento não é afetada pela geometria da pastilha varistora, porém é afetada pelo tamanho de grão e pela espessura, como mostra a equação 3.

$$V_R = \frac{V_{CG} \cdot h}{d_G} \quad (3)$$

Sendo V_{CG} a tensão média por contorno de grão, h a espessura e d_G o tamanho médio de grão. Conclui-se a partir desta equação que para aumentar o valor da V_R basta aumentar o tamanho do dispositivo ou diminuir o tamanho de grão.

Na região de alta densidade de corrente, também conhecida como região de retorno, a característica $V \times I$ é novamente linear, similar àquela da região de pré-ruptura, a tensão aumenta mais rapidamente com a corrente do que na região não-linear. As características elétricas dessa região são controladas pela impedância dos grãos da microestrutura do varistor.

2.2.1.2. Coeficiente de não-linearidade

O coeficiente de não-linearidade (α) é o parâmetro mais importante, pois é o caráter não-linear do processo condutivo. Ele está intrinsecamente relacionado ao nível de proteção que um varistor pode oferecer. Um varistor é o seu coeficiente de não-linearidade (α), o qual é o recíproco da inclinação da curva $V \times I$ (ou da $J \times E$), na região não-linear (ruptura), sendo dado pela equação 4.

$$\alpha = \frac{d[\log(I)]}{d[\log(V)]} \quad (4)$$

O valor de α , na prática é estimado entre dois valores de intensidade de corrente e suas respectivas tensões, entre dois pontos da curva $V \times I$. Como mostra a equação 5.

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\log\left(\frac{U_2}{U_1}\right)} = \frac{\log(I_2) - \log(I_1)}{\log(U_2) - \log(U_1)} \quad (5)$$

Onde I_1 e I_2 são as correntes elétricas ($I_2 > I_1$) e V_1 e V_2 são as tensões elétricas associadas a estas correntes. Assim, α pode ser obtido a partir de medições puramente elétricas pelo uso da equação 5. A faixa comumente usada na literatura é entre 1 e 10 mA; mas dependendo da aplicação do varistor ele deve ser cuidadosamente escolhida.

Varistores a base de ZnO são importantes devido a seu elevado valor de α quando comparados com outros tipos de resistores não-lineares. Enquanto para um resistor ôhmico $\alpha = 1$, um retificador de selênio tem α entre 5 e 8, os varistores baseados no SiC têm α entre 5 e 10, os varistores à base de ZnO apresentam α na faixa de 20 a 100; sendo que para a maioria das aplicações comerciais α está na faixa de 25 a 60. Já varistores a base de SnO₂ apresentam α na faixa de 40 e ainda não são comercializados, sua utilização é meramente acadêmica [39, 59].

Uma característica do coeficiente de não-linearidade ainda a ser estudada é a sua dependência da faixa de corrente elétrica de aplicação da pastilha varistora. Como pode ser observado na figura 10, quando submetidos a elevadas densidades de corrente elétrica, os valores de α decaem. Assim, é importante sua determinação para a faixa de corrente sobre a qual o varistor será utilizado, o que restringe o uso para transmissões de ultra-altas tensões [49, 51].

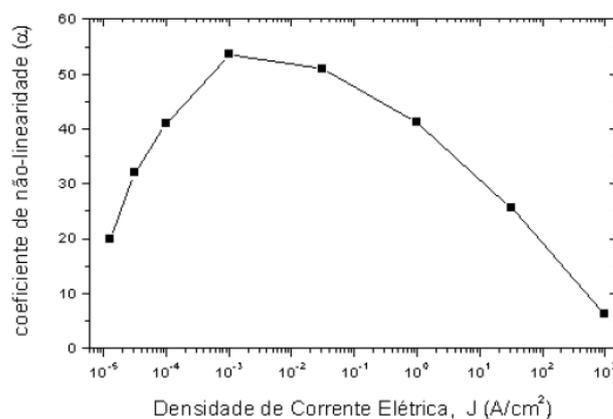


Figura 10 Dependência do coeficiente de não-linearidade (α) em relação à densidade de corrente elétrica, (Adaptado da Ref. [33]).

Uma forma de deslocar a curva para a direita (figura 10) é reduzir a resistência no contorno de grão, facilitando o tunelamento na região. O aumento da concentração de defeitos nos contornos de grão promove essa redução na

resistência, porém esta redução deve ser controlada para que a diferença entre cerne e grão seja mantida [60].

Outros fatores que também afetam o valor de α são a temperatura e pressão sob as quais o dispositivo está submetido durante o uso. Com o aumento destes parâmetros o valor de α diminui o que mostra a necessidade da correta especificação dos varistores em função das condições ambientais sob as quais estes dispositivos serão utilizados. Isto é particularmente importante, no caso dos pára-raios, os quais estão, em geral, submetidos às condições mais severas. Neste caso, a questão da umidade (adsorção de água sobre os discos varistores que compõem o pára-raios, caso o invólucro protetor não seja adequado ou apresente falhas) também se torna decisiva, podendo inclusive levar à destruição do pára-raios [35, 61]. Mesmo as condições geográficas e climáticas devem ser levadas em consideração [62].

As etapas do processo de fabricação da pastilha varistora são de extrema importância para obtenção de melhores propriedades, já que as características varistoras estão associadas às propriedades microestruturais e estas levam a bons resultados das análises elétricas. O fenômeno varistor está associado às junções de grãos, podendo estas junções serem formadas por materiais diferentes (heterojunções) e iguais (homojunções).

2.3. Sinterização e desenvolvimento microestrutural

O termo *microestrutura* designa "o número e identidade de fases, incluindo porosidade, as quantidades relativas dessas fases, e as características de tamanho, forma, orientação e distribuição destas fases, em conjunto com as estruturas de defeitos existentes, num material" [63, 64]. As microestruturas podem ser caracterizadas pelo tipo, proporção e composição das fases presentes; e pela forma, tamanho, distribuição e orientação dos grãos, para cada fase formada. As propriedades físicas e químicas dos varistores estão associadas à microestrutura formada, condicionando fortemente seu desempenho. Portanto, a microestrutura é resultado do processo de fabricação e todas as etapas do processamento irão influenciar a microestrutura do material.

Todas as etapas do processamento são importantes para a obtenção de uma cerâmica varistora com características desejadas, mas é durante a etapa de

sinterização que a microestrutura é formada e características distintas entre o interior e o contorno de grão são definidas.

Basicamente, a sinterização é um processo no qual ocorre a transformação do contato entre as partículas em ligações químicas das partículas do pó, no sentido de mudar as suas propriedades em direção das propriedades de um corpo livre de poros [65]. Sendo este fenômeno decorrente da tendência que têm os sistemas particulados de diminuir sua energia livre é um processo espontâneo, porém é acelerado pelo aumento da temperatura. Já a densificação é o aumento da densidade do corpo formado pelo sistema de partículas. Este aumento da densidade é um efeito da diminuição da energia superficial do sistema, porém isto não necessariamente ocorrerá. Há sistemas que sinterizam sem aumento de densidade.

O processo em si é altamente complicado e envolve muitos mecanismos de transporte de matéria, interações sólido-gás e reações químicas. Os efeitos da sinterização sobre as propriedades do componente produzido são muito importantes e seu conhecimento é útil na correta aplicação funcional do material produzido.

A principal força motriz para a sinterização é o decréscimo de energia livre do sistema, como resultado da redução da área superficial devido ao crescimento da área de contato das partículas, redução do volume e/ou esferoidização dos poros. A equação 6 mostra esta relação:

$$dG = \gamma_p dA_p + \gamma_{CG} dA_{CG} \quad (6)$$

Onde A_p é a área do poro, A_{CG} é a área do contorno de grão, γ_p é a energia interfacial associada ao poro e dG a energia livre de Gibbs, a qual deve ser minimizada. Como a variação da área do contorno de grão é positiva, para que o sistema seja termodinamicamente favorável é necessário que a energia interfacial associada ao poro seja maior que a associada ao contorno de grão.

Para fins de estudos a sinterização é dividida em diferentes estágios que possuem diferentes características nos aspectos de energia de ativação e retração linear. A figura 11 representa esquematicamente o processo que ocorre em cada estágio assumindo um sistema de grãos esféricos.

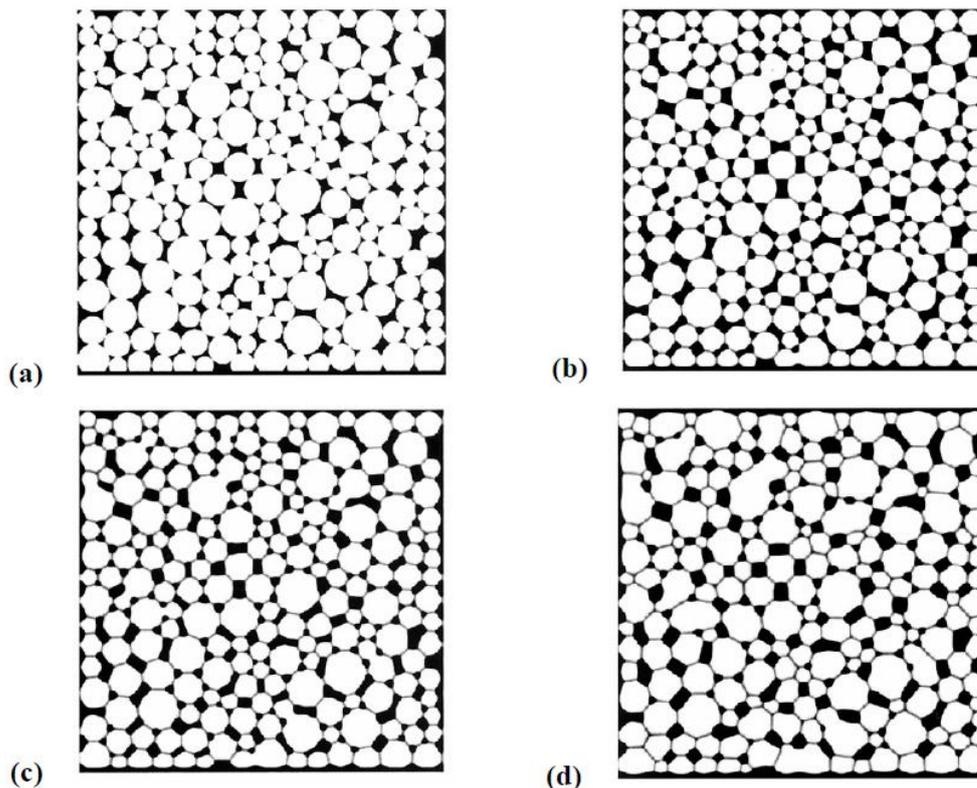


Figura 11 Representação esquemática da formação de pescoços entre as partículas. (a) agregado de partículas (corpo a verde); (b) início da formação dos pescoços; (c) densificação (redução de porosidade); (d) crescimento de grão e estabelecimento dos contornos de grão [19].

No estágio inicial os contatos tornam-se pescoços (figura 11 b). As partículas não apresentam grandes modificações de morfologia e de posicionamento. O volume de porosidade é raramente afetado, embora os pescoços entre as partículas sejam formados. No estágio intermediário ocorre difusão controlada e crescimento dos pescoços (figura 11 c). Os pescoços entre as partículas crescem por difusão em resposta a força motriz de diminuição de energia superficial. À medida que os pescoços crescem à força motriz diminui. Neste estágio ocorre a presença de duas fases distintas: fase sólida pelo crescimento dos pescoços e a rede de poros interconectados. Os pescoços tornam-se contornos de grão e começam a crescer. Neste estágio ocorre variação dimensional. No estágio final a interconexão entre os poros é fechada (figura 11 d) e os poros tornam-se esféricos. Existe pequena força motriz para redistribuição de matéria dentro do poro. O crescimento dos contornos de grão ocorre minimizando a energia e levando os poros a se isolarem das rotas de difusão do contorno de grão. Para ocorrer uma densificação completa, é necessário que o crescimento do contorno de grão seja impedido. Precipitados e impurezas ajudam a impedir o crescimento de grão [65, 66].

Em contraste com o processo de densificação, o compacto de pós cerâmicos pode sofrer um engrossamento da estrutura impedindo a densificação adequada devido a inexistência da retração. O engrossamento favorece a probabilidade da formação de poros termodinamicamente estáveis e quando isto ocorre, a força motriz que sustenta o processo de densificação torna-se nula. Portanto a elevada densificação só ocorre quando os processos atômicos associados ao engrossamento da estrutura são suprimidos, enquanto àqueles associados à densificação são incrementados [66]. A figura 12 mostra o processo de engrossamento e a formação de poro termodinamicamente estável.

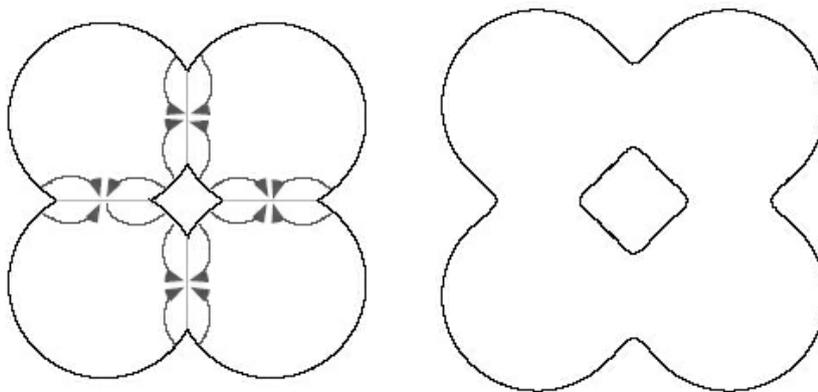


Figura 12 Representação esquemática dos processos que podem ocorrer durante a sinterização de um material poligranular: (a) densificação, e (b) engrossamento [19].

Tanto o engrossamento quanto a densificação estão associados com os mecanismos de transporte de massa durante a etapa de sinterização. Os mecanismos de transporte de massa responsáveis pela sinterização são: difusão via reticulado cristalino, difusão superficial, difusão através dos contornos de grão, fluência plástica e viscosa, evaporação-condensação ou qualquer combinação entre dois ou mais destes mecanismos, como mostra a figura 13. Porém, como já mencionado, não são todos os mecanismos que resultam em densificação do material. Mas em todos os casos, a força motriz responsável pela sinterização é a redução da energia livre total do sistema, da qual a maior parcela está associada à energia livre superficial (interfacial).

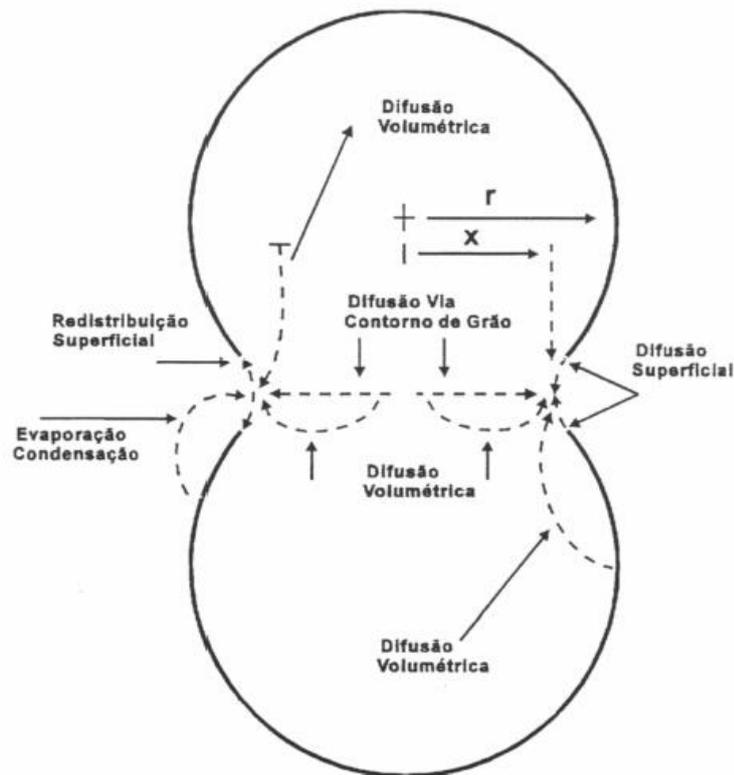


Figura 13 Representação esquemática mostrando os mecanismos de transporte de massa durante a sinterização, levando ao crescimento de grão e/ou densificação. O fluxo material sempre tem origem na superfície, no interior da partícula ou nos contornos de grão; porém o destino é sempre o pescoço [19].

O processo difusional via reticulado cristalino é um mecanismo volumétrico onde a difusão ocorre no interior da partícula. Esta difusão se dá através das vacâncias existentes na estrutura cristalina da partícula, o que provoca a movimentação do material da superfície interna para a região do pescoço. Os átomos ou íons se difundem da região de menor concentração de vacâncias para a região de maior concentração, e as vacâncias se movimentam em sentido contrário. Nos diferentes materiais mais de um tipo de vacância pode estar presente, portanto as espécies que se difundem mais lentamente irão controlar o processo difusional.

No processo difusional via contorno de grão o transporte ocorre radialmente ao longo do contorno de grão. O transporte se dá da área do contorno de grão para a superfície do pescoço. Pode-se dizer que o contorno de grão é equivalente a um defeito estrutural superficial. No contorno de grão existe uma grande concentração de vacâncias geradas devido ao ângulo de contato. O gradiente de concentração de vacâncias entre a superfície do pescoço (menor

concentração de vacâncias) e o contorno de grão (maior concentração de vacâncias) provoca a difusão.

Na difusão superficial ocorre movimentação dos átomos ou íons junto à superfície das partículas devido ao gradiente de potencial químico entre os diferentes sítios.

No mecanismo de evaporação-condensação a densificação está associada ao fato de ocorrer evaporação do material nas superfícies de alta energia livre (superfície côncava) e as condensações em superfícies de baixa energia superficial livre superfícies convexas).

Porém, somente mecanismos volumétricos e a difusão via contorno de grão são capazes de promover densificação. Nestes processos a eliminação dos poros ocorre devido aos átomos se difundirem em direção aos poros e as vacâncias serem transportadas dos poros para os sorvedouros de vacâncias nos contornos de grão [66-70].

Os materiais sinterizam de muitas formas diferentes, embora o resultado seja sempre o de produzir uma estrutura cuja área superficial seja inferior à área superficial total inicial. Para o caso das cerâmicas varistoras, a sinterização pode ser em presença de fase líquida ou em fase sólida.

Na sinterização em presença de fase líquida, a ocorrência de uma fase líquida na estrutura em questão é a maior responsável pela densificação e distribuição dos dopantes. Os sistemas que sinterizam desta forma são constituídos por no mínimo duas fases diferentes. A fase líquida tem origem na fusão de uma destas fases ou como consequência da reação entre duas ou mais fases. A cinética de formação da fase líquida, ou seja, sua taxa de formação é mais um fator a ser considerado na descrição deste tipo de sinterização. Se o líquido é formado a partir da fusão de um componente, sua formação é rápida, pois o líquido será formado ao se ultrapassar a temperatura de fusão. Quando o líquido se forma a partir de uma reação eutética, a quantidade de líquido e a taxa de formação dependem da composição do sistema e, é lógico, da taxa de aquecimento da amostra. O líquido pode agir de modo a eliminar completamente a porosidade ou até para promover a quebra da amostra. A ação do líquido será determinada pela molhabilidade que o líquido possui com a fase sólida. À medida que o líquido se forma (rápida ou gradualmente), ele molha a superfície das partículas, saindo dos locais em que ele foi formado e se espalhando através dos poros existentes. Havendo contato entre partículas distintas e o líquido, haverá forças atrativas agindo. Localmente, as partículas começam a se aproximar através de toda a estrutura. O resultado é um movimento coletivo de

partículas que levará a uma densificação da estrutura. Este movimento é bastante rápido, em comparação aos demais mecanismos que produzem densificação. Havendo suficiente líquido e sendo boa a molhabilidade, somente este arranjo de partículas pode ser suficiente para densificar completamente a estrutura [71 - 73].

Para os varistores a base de ZnO a sinterização ocorre em presença de fase líquida. A formação de fase líquida está associada ao eutético de baixo ponto de fusão entre a matriz e os dopantes. A principal importância da presença da fase líquida é a dissolução dos dopantes no seu interior, proporcionando uma distribuição uniforme destes dopantes pela microestrutura do material, e a contribuição para o processo de densificação [52, 74 - 76]. Durante a etapa de resfriamento a fase líquida formada retrai para a região do contorno de grão, favorecendo a formação da barreira de potencial nesta região e o desenvolvimento de propriedades elétricas, além de promover a formação de heterojunções na microestrutura.

Tanto nos varistores, à base de ZnO dopados com óxido de bismuto (Bi_2O_5) que são os comerciais, quanto nos dopados com terra-rara (Pr_6O_{11}) o processo de sinterização ocorre em presença de fase líquida. Porém a microestrutura formada durante este processo apresenta diferenças, como mostra a figura 14.

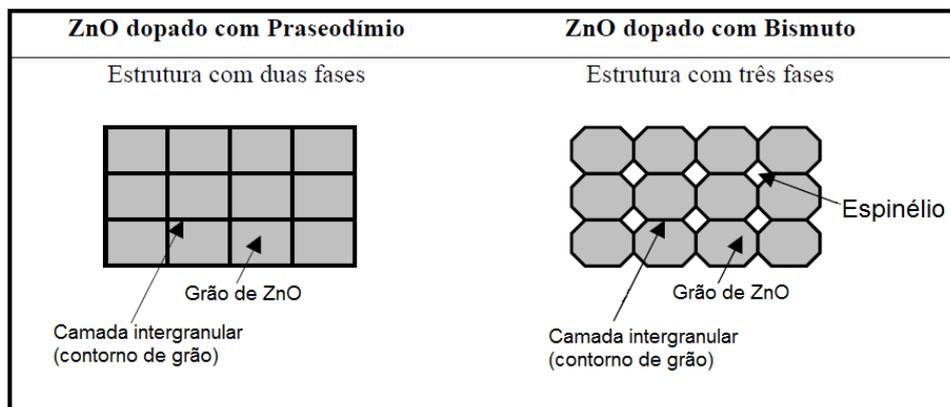


Figura 14 Modelo esquemático da microestrutura de varistores de ZnO com óxido de praseodímio e com óxido de bismuto (varistores convencionais).

A microestrutura do varistor dopado com terra-rara é composta por duas fases se tornando mais simples quando comparado com o dopado com óxido de bismuto. O varistor dopado com Bi_2O_5 apresenta uma terceira fase espinélio ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) devido ao eutético formado com o ZnO, esta fase tem característica isolante. A temperatura do eutético entre ZnO e Bi_2O_5 é de 735°C [49, 77].

Na sinterização por fase sólida material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. Existem diversas formas de transporte de material: por fluxo viscoso (caso dos vidros, materiais amorfos e também cristalinos, submetidos à pressão), por difusão atômica (os cristais) ou por transporte de vapor (materiais com alta pressão de vapor). Em todos estes casos, material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas. Outras formas de transporte, até mais eficientes do que estas citadas, devem ser consideradas porque envolvem deslocamento de partículas inteiras, como deslizamento e rotação de partículas, e não deslocamento de átomos individuais. Sejam quais forem os mecanismos atuantes, rigidez e densificação são conseguidas pelo aumento da área de contato entre as partículas e o melhor empacotamento de matéria [78]. Porém para varistores à base de SnO_2 a sinterização em presença de fase sólida é um problema, pois a densificação é baixa; supõe-se que essa baixa densificação seja devido à predominância de mecanismos não densificantes, como evaporação-condensação [79]. Assim, vários estudos vêm sendo conduzidos com o intuito de se compreender o efeito dos dopantes na sinterização e densificação, na condutividade elétrica e nas propriedades não-ôhmicas do SnO_2 , visando sua aplicação como varistor [39]. Cerâmicas com alto nível de densificação é um dos pré-requisitos para que estas apresentem propriedades elétricas características de um sistema varistor, uma vez que os fenômenos envolvidos na obtenção destas propriedades não-lineares ocorrem na região de contorno de grão do material.

2.3.1 Formação da barreira de potencial

A formação da barreira de potencial na região de junção de grãos (contorno de grão) está diretamente associada ao caráter não-linear da cerâmica varistora. Esse fenômeno de formação se dá durante a etapa de sinterização, onde o grão e contorno de grão adquirem características diferenciadas. Essa diferença se dá pela presença de dopantes e pela formação de uma fase líquida durante a sinterização. Na sinterização em presença de fase líquida, a fase líquida percola entre os grãos facilitando a distribuição homogênea dos dopantes pelo contorno de grão. Dependendo da dopagem utilizada, a sinterização não ocorre em presença de fase líquida, mas sim em fase sólida, que é o caso dos varistores a base de SnO_2 . Caso não seja usado dopante promotor de formação

de fase líquida, a sinterização será feita por fase sólida, mas dependendo do sistema material e das técnicas de processamento, a densificação da peça pode não ser elevada. Porém, da mesma forma que em presença de fase líquida, a difusão dos dopantes acontece no contorno de grão e a formação da barreira ocorre devido à presença de defeitos nessa região. Como mostra a figura 15.

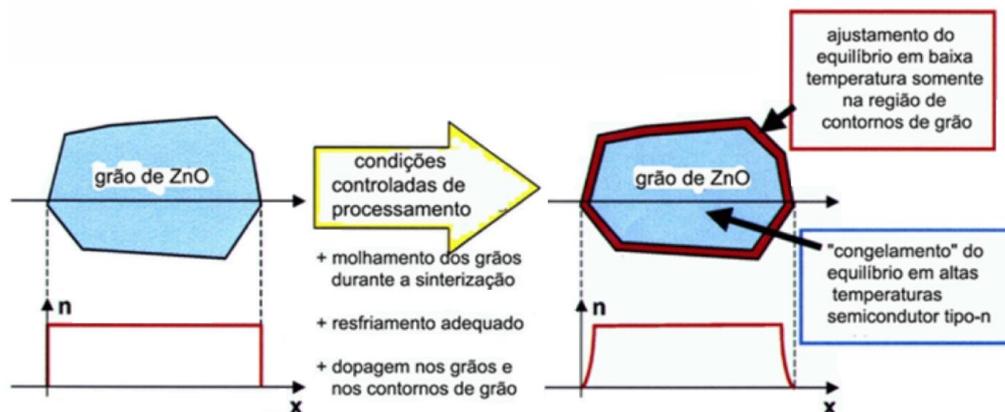


Figura 15 Diferença entre o caráter semicondutor antes e após a sinterização [19].

Durante a formação da camada de depleção elétrons são aprisionados na interface dos contornos de grão compensando as cargas positivas na camada de depleção nos grãos de ambos os lados da interface [80-84]. A junção fica empobrecida de elétrons e assim se formam duas barreiras opostas do tipo Schottky [63]. Esta polarização provoca uma diferença de potencial elétrico de contato, dando origem à barreira de potencial, como mostra a figura 16.

A formação de barreiras de potencial nos contatos intergranulares é desta forma, atribuída a três fatores essenciais: (1) à ruptura das ligações nos contornos de grãos, ocasionando uma interrupção da periodicidade da rede cristalina (descontinuidades); (2) à existência de gradientes de defeitos químico-estruturais nos grãos de ZnO e nos contornos de grãos induzido pelo resfriamento em condições de não-equilíbrio ou à reações de óxido-redução; (3) à segregação ou formação de solução sólida de aditivos (particularmente aqueles de maior raio iônico) nos contornos de grãos [19].

Já que o comportamento varistor está associado a características das junções entre grão formadas durante a etapa de sinterização, pode-se dizer que um bloco varistor é formado por um conjunto de microvaristores, ou seja, cada junção de grãos que apresenta característica varistora é um microvaristor. Essas junções apresentam uma tensão de chaveamento que é característica do óxido

utilizado como base e seu somatório gera a tensão de chaveamento do bloco varistor.

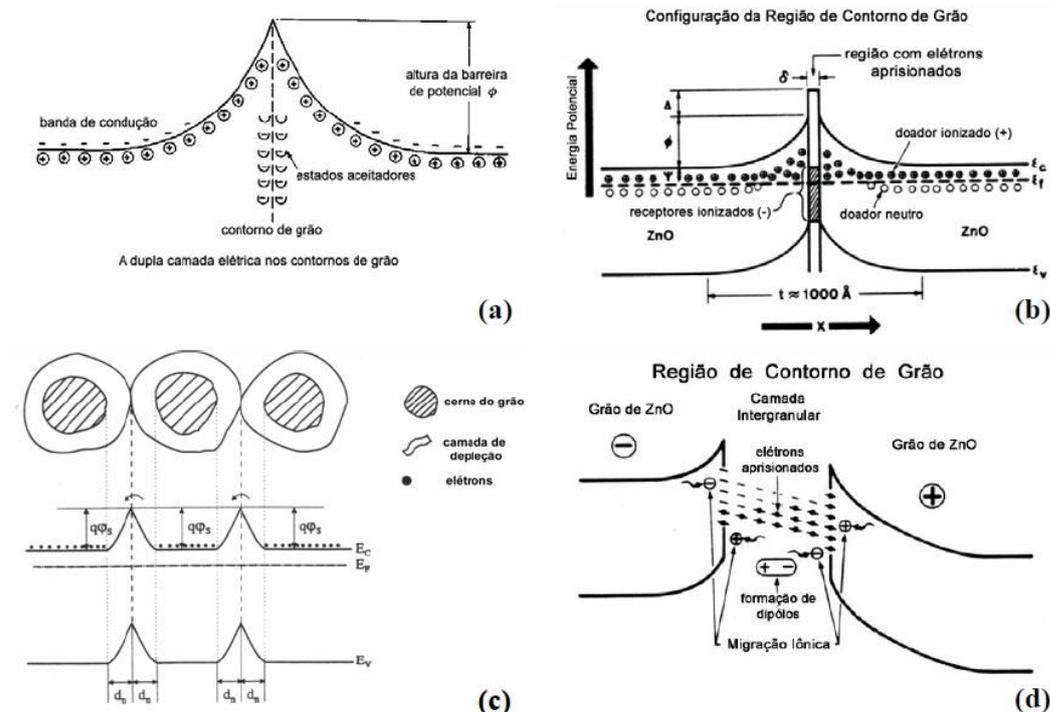


Figura 16 Representações esquemáticas da barreira de potencial eletrostático existente em cerâmicas varistoras: (a) e (b) separação de cargas que dá origem à camada de depleção e ao estabelecimento da barreira de potencial, mostrando que se trata de uma dupla camada elétrica nas vizinhanças dos contornos de grão; (c) ilustração mostrando três grãos de ZnO e evidenciando a existência de características diferentes no cerne do grão e nas vizinhanças dos contornos de grão, onde se estabelece a camada de depleção, resultando na formação da barreira de potencial entre os grãos; (d) representação da região de contornos de grão mostrando que a micropolarização de cargas que resulta na formação da camada de depleção estabelece uma condição desfavorável ao movimento dos portadores de carga elétrica (elétrons), como se estes estivessem aprisionados, resultando na elevada condição de impedância característica dessa região [19].

A figura 17 mostra que o comportamento varistor está associado com contorno de grão. Cada junção de grão funciona como um microvaristor que apresenta uma curva $I \times V$ característica e o seu somatório leva ao comportamento global do bloco varistor. Nesta mesma figura pode-se observar também a comparação entre o comportamento Ôhmico (linear) e não-ôhmico (não-linear). Na curva não-linear é demonstrado que antes de ser submetido à tensão de chaveamento (V_R), passa pelo varistor uma corrente de fuga.

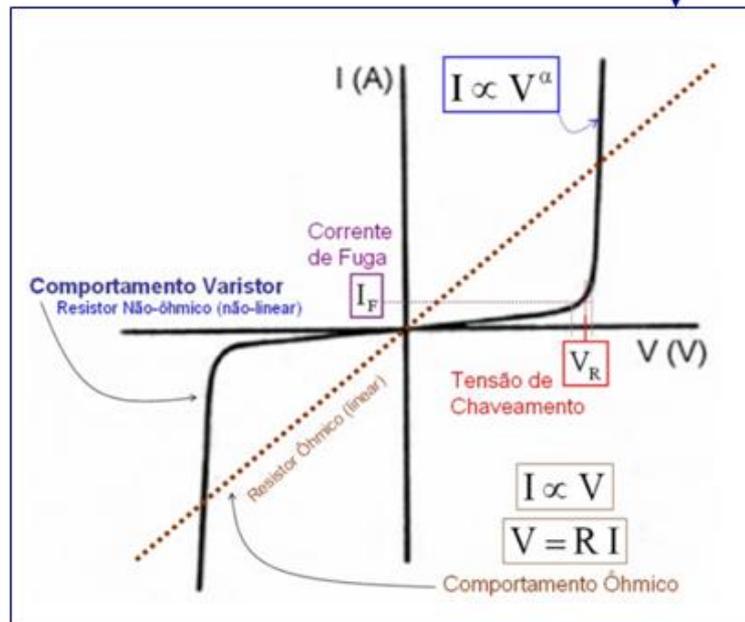
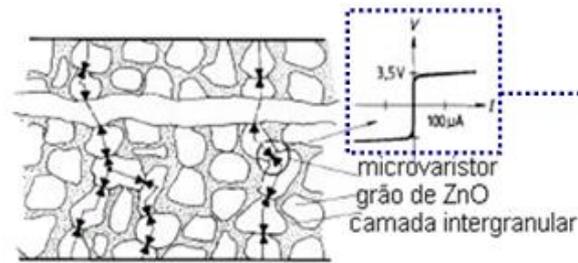


Figura 17 Curva I x V característica do comportamento varistor comparada com uma curva característica de um dispositivo ôhmico [64].

2.4. Transporte de carga nas junções

Com relação ao transporte de carga elétrica através da junção, as cerâmicas varistoras apresentam duas formas, esse fenômeno está associado às regiões da curva V x I.

Na região de pré-ruptura ocorre transporte de carga por emissão termiônica do tipo Schottky ou do tipo Poole-Frenkel. Na emissão do tipo Schottky ocorre à formação da barreira de potencial na junção dos grãos e os elétrons são emitidos por ação da temperatura e do campo elétrico aplicado. Estes fatores promovem a distorção do diagrama de bandas de energia próximo à interface, permitindo a passagem de um fluxo de corrente elétrica pela região [85]. A densidade de corrente elétrica devido a emissão do tipo Schottky é dada pela equação 7.

$$J = A_R T^2 \exp \left[- \left(\frac{\varphi - \eta \sqrt{E}}{k_B T} \right) \right] \quad (7)$$

Sendo A_R a constante efetiva de Richardson, φ a altura da barreira de potencial, k_B é a constante de Boltzmann e η é dado pela equação 8.

$$\eta = \left[\frac{q^3}{4\pi N \nu \epsilon_0 \epsilon_r} \right]^{1/2} \quad (8)$$

Onde N é o número de grãos por unidade de comprimento, ν é a largura da camada de depleção, q é a carga elétrica elementar, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, ϵ_r é a permissividade elétrica do material e E o campo elétrico. Através deste modelo pode-se calcular o coeficiente de não-linearidade através da equação 9.

$$\alpha = \frac{E_0}{2k_B T} \quad (9)$$

T representa a temperatura e E_0 a energia no topo da barreira de potencial. Sendo α dependente da temperatura, este modelo apresentou falhas quando empregado para varistores que trabalham fora da temperatura ambiente.

Na emissão do tipo Poole-Frenkel acredita-se na formação de centros coulombianos na região da interface entre grãos. Neste modelo supõe-se que os elétrons são emitidos das posições onde estão aprisionados para a banda de condução devido a influência da temperatura. A equação 10 mostra a relação da densidade de corrente elétrica com a temperatura.

$$J = \Gamma_m E \exp \left[- \frac{(\varphi - 2\eta \sqrt{E})}{k_B T} \right] \quad (10)$$

Sendo Γ_m uma constante característica do material e η dado pela equação 8.

As equações da densidade de corrente elétrica que regem estes dois modelos são bem parecidas, entretanto a emissão do tipo Shottky é mais

afetada pela temperatura enquanto a do tipo Poole-Frenkel é pela aplicação do campo elétrico externo.

Para a região de ruptura, onde ocorre o comportamento varistor, a emissão termiônica não consegue explicar os elevados valores de α e a não dependência da temperatura [86 - 89]. Por esse motivo se aceita o efeito do tunelamento para explicar a condução elétrica quando submetido a elevados campos elétricos.

Este mecanismo é baseado no tunelamento (Fowler-Nordheim) de elétrons sobre a barreira de potencial formada nos contornos de grão, que resulta em um aumento considerável da densidade de corrente (J). Quando submetido a um campo elétrico, a barreira é deformada e assim fica possível a passagem das cargas por ela [52, 63, 83-86, 88-90].

A equação 11 expressa a relação entre a densidade de corrente elétrica e o campo elétrico aplicado.

$$J = J_0 \exp\left[-\frac{\xi}{E}\right] \quad (11)$$

Onde J_0 é uma constante e E o campo elétrico aplicado. ξ é dado pela equação 12.

$$\xi = \frac{4\sqrt{2m_e}(q\varphi_0)^{3/2}}{3q\hbar} \quad (12)$$

m_e é a massa de repouso do elétron, \hbar é a constante de Planck normalizada e φ_0 a altura da barreira de potencial quando o campo elétrico é nulo.

Para este modelo o coeficiente de não linearidade pode ser expresso pela equação 13.

$$\alpha = \frac{4\sqrt{2m_e\varepsilon_g}}{3\hbar} \frac{1}{\sqrt{N_D}} \frac{V}{\left(1 + \frac{V}{\varphi_0}\right)^{3/2}} \quad (13)$$

Sendo ε_g a permissividade elétrica dos grãos, N_D a concentração de doadores e V a tensão aplicada.

A emissão termiônica e a por tunelamento são reconhecidas como os mecanismos predominantes de transporte de carga através da barreira de potencial [52, 89, 91-94], porém há uma pequena contribuição de portadores de cargas minoritários [57, 58].

Embora a teoria do transporte da corrente elétrica através do contorno de grão tenha se tornado bastante avançada, o entendimento da característica global do varistor não está tão bem desenvolvido. Emtage [95, 96] mostrou que a variação do tamanho de grão e do potencial do contorno de grão ao longo de uma cadeia de grãos através da microestrutura pode diminuir o valor de α e a tensão de chaveamento. Uma dificuldade está na previsão da variação das características da curva $V \times I$ com relação à variação microestrutural, tudo isso devido à complexidade das possibilidades de caminhos de transporte elétrico através da microestrutura.

Se todos os contornos de grão fossem idênticos, a coordenação de todos os grãos fossem as mesmas assim como a área de cada grão, a característica $V \times I$ do varistor deveria ser igual à de um contorno de grão individual. Porém as variações existentes para cada um desses parâmetros levam a diferenças nessas características. Essa variação pode ser observada através de medidas individuais de característica $V \times I$ de contornos de grão e de eletroluminescência [49]. Clarke [49] representou a microestrutura de um bloco varistor como uma rede elétrica. A microestrutura foi representada por uma matriz de grãos quadrados com uma fase isolante em cada canto e um resistor não-linear representando o contorno de grão de cada junção de dois grãos. A figura 18 ilustra essa representação.

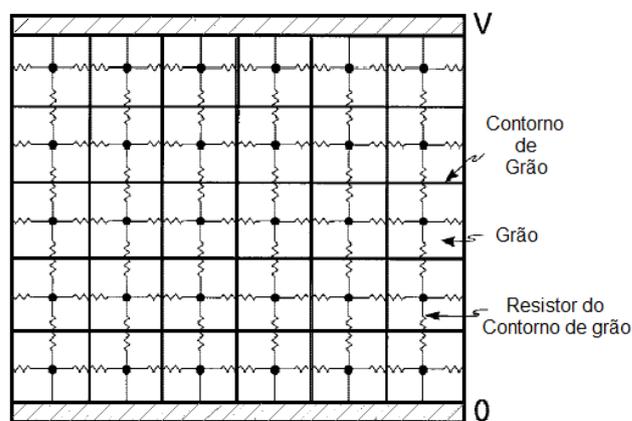


Figura 18 Representação da microestrutura do varistor como uma rede elétrica (Adaptado da Ref. [49]).

Essa simulação foi usada para quantificar os efeitos da desordem na característica $V \times I$, bem como no transporte da corrente elétrica como função da tensão aplicada. O grau de desordem microestrutural resulta na combinação de vários caminhos possíveis para a condução da corrente elétrica. Em uma microestrutura formada por homojunções e heterojunções de composições diferentes, uma diversidade de características associadas ao transporte de carga pode ser observada. Junções com caráter ôhmico, não-ôhmicos, isolantes e retificadoras podem estar presentes na microestrutura varistora, e essas características irão afetar no comportamento global do varistor. Cada contorno de grão tem uma resposta elétrica linear ou não-linear e pode ser conectado um ao outro, em paralelo ou em série. Em resumo, o comportamento global do varistor é a resposta coletiva de todos os grãos, contornos de grãos e seus arranjos em 3D [97, 98].

A maioria das junções de ZnO apresentam tensão de chaveamento entre 3 e 3,5 eV, ou simplesmente não apresentam comportamento varistor (ou seja, apresentam comportamento ôhmico ou linear). Quando junções são conectadas em série e há uma junção que não apresenta comportamento varistor, isso irá bloquear o caminho e fazer com que todas as junções do caminho se tornem inativas [95].

Para uma junção p-n onde a concentração de níveis aceitadores (N_A) é muito maior do que a concentração de níveis doadores (N_D), a espessura da camada de depleção (ω) do lado p é menor que do lado n. A largura (ω) é dada pela equação 14:

$$\omega \cong \sqrt{\frac{2\varepsilon V_{pi}}{qN}} \quad (14)$$

Onde ε é a constante dielétrica, q é a carga elétrica, N concentração de doadores para o lado n e de aceitadores para o lado p e V_{pi} é o potencial intrínseco [56].

A espessura da camada de depleção varia em uma heterojunção, o que acarreta na mudança da condutividade e na diferença entre a resistência de um lado e do outro da junção [96].

Na região de chaveamento buracos são criados. A presença desses buracos na interface faz com que a camada de depleção afine, facilitando o tunelamento. A não-linearidade não ocorre devido à recombinação dos buracos,

mas sim em virtude da mudança drástica que os buracos provocam na banda de condução próxima da interface. Com a criação de buracos na região de ruptura, ocorre aumento da concentração de cargas e a separação entre os elétrons e os buracos diminui, a capacitância aumenta nesta região [93, 99, 100].

Para o varistor a tensão de chaveamento pode ser afetada por alguns parâmetros, tais como tamanho de grão e a espessura do dispositivo varistor. Como mostra a equação 3, a tensão de chaveamento está associada com a tensão média por contorno de grão que para a maioria dos varistores à base de ZnO assume valores entre 3 e 4 eV [49, 52] e para os à base de SnO₂ 3,5 eV [101] e também com a espessura do dispositivo varistor.

Para se elevar o valor da tensão de chaveamento deve-se aumentar o tamanho do dispositivo, mantendo o tamanho médio de grão, ou pode-se também diminuir o tamanho médio de grão, mantendo-se o tamanho do dispositivo [93 – 95, 97, 98]. Portanto a tensão de chaveamento pode ser controlada pelo tipo de processamento utilizado, já que o tamanho médio de grão é afetado pelos parâmetros da sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) e pela utilização de dopantes inibidores de crescimento [19].

A figura 19 (a) mostra a relação da tensão de chaveamento com o tamanho médio de grão, pois com a equação 2 nota-se que a V_R está associada com a quantidade de grãos que se encontram conectados em série (em linha), já que cada contorno de grão apresenta uma tensão associada à barreira de potencial e a tensão de chaveamento seria a soma destas tensões. Logo, quanto mais contornos de grão conectados, maior será o valor da tensão de chaveamento. Na figura 19 (b), é observada a relação entre campo elétrico de chaveamento e o tamanho de grão.

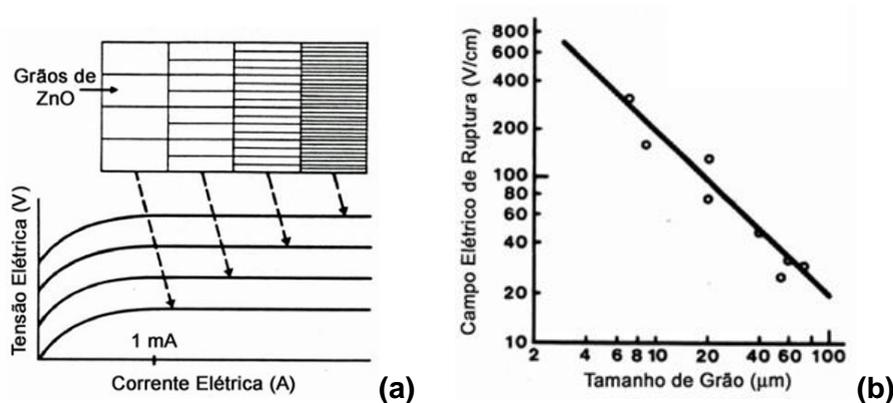


Figura 19 Influência do tamanho de grão: (a) relação entre tensão, corrente e tamanho de grão e (b) relação entre campo elétrico de ruptura com tamanho de grão [102].

Para varistores com aplicações em ultra/alta tensões é essencial a presença de uma microestrutura constituída por grãos com dimensões nanométricas. Uma vez que esse dispositivo tende a apresentar V_R elevadas para campos elétricos também elevados. Uma intrigante questão ainda em desenvolvimento a respeito da aplicação de varistores em ultra/altas tensões é o valor de α . Observa-se na figura 10, que α é elevado para baixos valores de densidade de corrente elétrica, para se conseguir α maiores muitos estudos estão em desenvolvimento.

Uma hipótese para se obter α elevados em densidades de correntes elevadas é a redução da resistência elétrica do contorno de grão. Porém para manter o comportamento varistor, deve-se conservar a diferença de resistência entre o grão e contorno de grão. Mahan *et al* [54, 103], mostraram que quando há uma maior concentração de buracos próximo da interface entre os grãos, a distância entre elétrons que estão na interface e os buracos diminuem, facilitando o transporte dos elétrons por tunelamento. Isso mostra que se ocorrer formação de fase intergranular, a mesma deve ser fina para favorecer este tipo de transporte e assim diminuir a resistência do contorno de grão [93].

A espessura da fase intergranular é dada pela equação 15.

$$\varepsilon = \frac{Cnt}{\varepsilon_o A} \quad (15)$$

Onde ε é a constante dielétrica, C a capacitância, n o número de grãos, t a espessura da interface e A é a área do eletrodo [74].

Camadas intergranulares podem ser formadas e favorecer o comportamento varistor da junção. Como foi mencionado, a espessura sendo pequena favorece o transporte de carga por tunelamento e conseqüentemente a redução dos efeitos térmicos, que resulta na redução da corrente de fuga.

A presença da fase intergranular associada com sua espessura, pode proporcionar diferentes características de transporte de carga para as junções onde essa fase foi formada.

2.5. Tipos de matrizes varistoras e papel dos dopantes

2.5.1 Varistor à base de ZnO

O ZnO apresenta uma estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita com íons de oxigênio (O^{2-}) e de zinco (Zn^{2+}) tetraedricamente coordenados como mostra a figura 20.

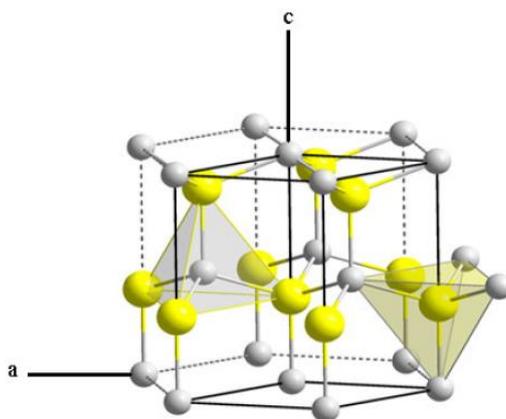


Figura 20 Estrutura cristalina do ZnO hexagonal ou wurtzita. As esferas em amarelo representam os átomos de zinco e na cor cinza os átomos de oxigênio.

Alguns parâmetros característicos do óxido de zinco estão relacionados na tabela 2.

Tabela 2 Principais Características Físico-Químicas e Cristalográficas do ZnO [104-106].

Estrutura cristalina	Hexagonal do tipo wurtzita
Parâmetros da estrutura cristalina	a = 0,32495 nm c = 0,52069 nm
Raio iônico	Zn^{2+} = 0,074 nm O^{2-} = 0,140 nm
Peso molecular (ZnO)	81,376 g/mol
Intervalo de banda proibida	3,2 eV
Temperatura de fusão	1975°C

O ZnO é um semiconductor do tipo n porque as vacâncias de oxigênio, V_O , e os átomos de zinco intersticiais, Zn_i , presentes no cristal se comportam como doadores, como pode ser observado na figura 21.

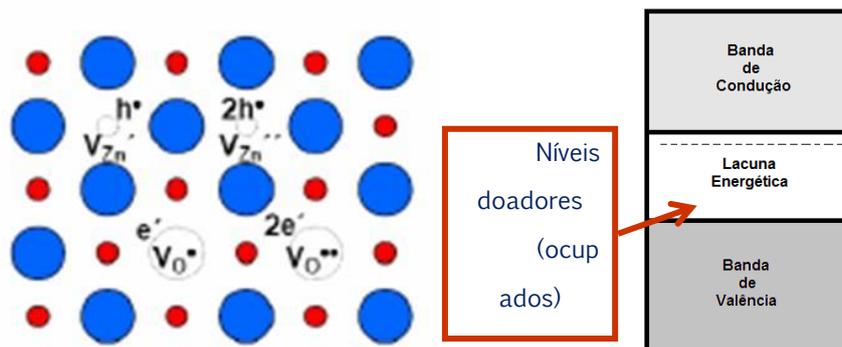


Figura 21 Características semicondutoras do ZnO.

Para o caso de um varistor a base de óxido de zinco (ZnO) a condutividade é atribuída à sua não-estequiometria. O átomo de Zn intersticial forma um nível doador abaixo da banda de condução e as vacâncias de oxigênio também funcionam como doadores [83, 84].

O grau de não-linearidade, a tensão e a corrente no qual o comportamento apresentado era não-linear, apresentava superior características a qualquer outro tipo de varistor conhecido. Até hoje a maioria dos varistores comerciais, nas mais diferentes faixas de aplicações, são baseados na formulação proposta por Matsuoka [26, 52]. Uma linha alternativa de formulações para varistores à base de ZnO propõe a substituição do óxido de bismuto por óxido de terras-raras, o óxido de praseodímio, como formadores da estrutura básica do varistor através da sinterização em presença de fase líquida. Com isso se obtém uma microestrutura mais homogênea que irá resultar em melhores propriedades varistoras [28, 30, 31, 84, 89, 107, 108]. Atualmente uma ampla variedade de composições são utilizadas para a obtenção de varistores. Os varistores comercialmente mais usados ainda são à base de ZnO, mas varistores de SnO_2 e dióxido de titânio (TiO_2) possuem um grande potencial tecnológico que ainda não foi utilizado.

A degradação dos varistores pode ser elétrica, térmica, química ou mecânica; na prática, estes processos estão relacionados entre si. Em geral, o processo degradativo conduz a um aumento da dissipação de energia provocando uma elevação excessiva da temperatura e fuga térmica espontânea comprometendo, desta forma, a vida útil do varistor. Para varistores à base de ZnO a degradação está associada à migração de íons, predominantemente espécies de zinco intersticiais, existentes na camada de depleção [19]. Para homo e heterojunções, na literatura ainda não foi estabelecido um mecanismo de

degradação frente a respostas eletrotérmicas ou mesmo ao envelhecimento do bloco cerâmico.

2.5.1.1 Papal dos dopantes e microestrutura formada

2.5.1.1.1 Varistores Comerciais

Varistores comerciais à base de ZnO são produzidos a partir de uma composição química semelhante à proposta por Matsuoka (tabela 1). Os dopantes devem cumprir certas finalidades: formação da estrutura básica, propriedades não-ôhmicas e estabilidade das propriedades elétricas.

Clarke [49] mostra que esse tipo de composição química leva a uma microestrutura complexa formada por grãos de ZnO e fases intergranulares. As fases intergranulares são: uma rica em Bi, espinélio ($Zn_7Sb_2O_{12}$) e pirocloro ($Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$). Tanto a fase espinélio quanto a pirocloro são formadas devido à sinterização em presença de fase líquida. O eutético do sistema ZnO–Bi₂O₃ ocorre à temperatura de 735°C, já o eutético do sistema ZnO–Sb₂O₃ não é conhecido e o ponto de fusão do Sb₂O₃ é de 655°C. Tais temperaturas são inferiores à de sinterização (1250-1350°C) deste sistema varistor.

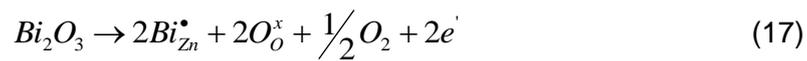
Cabe salientar que a fase pirocloro é metaestável, e para que ela se mantenha na microestrutura é necessária uma rota específica de sinterização e resfriamento.

A adição de um agente promotor da sinterização em presença de fase líquida, Bi₂O₃ no caso dos varistores comerciais, resulta na formação de uma camada intergranular e na segregação de íons volumosos (de maior raio iônico) para a região de contornos de grão.

O processo de segregação do Bi para os contornos de grão do ZnO ocorre durante o resfriamento das amostras a temperaturas próximas de 950°C [49, 51]. Embora a solubilidade no contorno de grão seja significativamente maior que a solubilidade no grão de óxido de zinco, e quando a solubilidade limite é atingida, ocorre a seguinte reação dada pela equação 16 [51]:

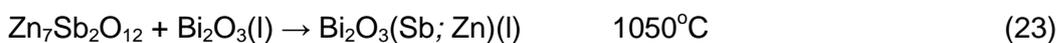
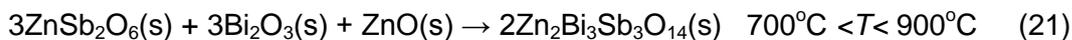
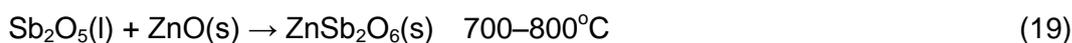


Os átomos de Bi ocupam posições regulares dos átomos de Zn, e se encontram ionizados uma vez positivamente, os átomos de O ocupam seus sítios regulares com carga efetiva nula preenchendo vacâncias antes existentes. A equação 16 deve ser observada em uma atmosfera de redução. Em atmosfera de ar ou oxidante, a reação de incorporação do Bi pode ser descrita pela equação 17 [51]:



A formação da fase líquida durante a sinterização tem sido mostrada como essencial para a formação do comportamento não-ôhmico [49, 51, 109].

As reações para o desenvolvimento da microestrutura do varistor durante a sinterização em presença de fase líquida são expressas pelas equações 18, 19, 20, 21, 22 e 23.



No primeiro estágio da sinterização, depois da formação do espinélio (ZnSb_2O_6) e da fase pirocloro ($\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$), pelas reações (18)–(21), a fase pirocloro reage com ZnO para a formação da fase líquida de óxido de bismuto reação (23). Este óxido líquido pode dissolver fases de ZnO gerando um líquido eutético rico em bismuto [110].

Diversos estudos [109, 111, 112] têm mostrado que as características de molhamento da fase líquida sobre os grãos de ZnO, durante o processamento, têm influência decisiva sobre as propriedades elétricas da cerâmica varistora resultante. A adição de óxidos de metais de transição (particularmente óxidos de cobalto e manganês) também intensifica a não-linearidade. A presença de metais segregados na região de contornos de grão leva a um enriquecimento desta região com espécies de oxigênio (O^{\cdot} e O''). Dopagem múltipla e aumento da concentração de certos dopantes (até um ponto ótimo) conduzem a elevados valores de α . Deste modo, os dopantes conhecidos como controladores da

resistividade elétrica dos grãos de ZnO (tais como Al e Ga) exercem grande influência sobre o comportamento elétrico [49, 52].

A dopagem com Sb_2O_3 ocasiona na formação de maclas dentro dos grãos de ZnO, o que favorece o comportamento varistor. Maclas são defeitos interfaciais e sua presença aumenta o número de interfaces na microestrutura [49].

2.5.1.1.2

Varistores dopados com terras-raras

A adição de um agente promotor da sinterização em presença de fase líquida, para varistores alternativos dopados com óxidos de terras-raras (como o Pr_6O_{11}), resulta na formação de uma camada intergranular e na segregação de íons volumosos (de maior raio iônico) para a região de contornos de grão [113, 114].

No sistema binário ZnO- Pr_2O_3 (que é parte do não estequiométrico Pr_6O_{11}) o eutético se estabelece a $1382 \pm 5^\circ\text{C}$. Com a presença de óxidos de cobalto essa temperatura passa a ser abaixo de 1350°C (e dependente da composição). O sólido resultante do resfriamento do sistema ZnO- Pr_6O_{11} - Co_3O_4 geralmente tem a composição (82 wt% Pr_2O_3 - 10 wt% CoO - 8 wt% ZnO) e a fase líquida pode se estabelecer em temperatura entre 1280°C e 1310°C [111, 113, 115-117].

Matsuoka *et al* em 1969 [26], estudaram o comportamento varistor com dopagem de terras-raras. A composição apresentou elevada não-linearidade e essa característica foi atribuída à presença de fases segregadas no contorno de grão. A diferença de raio iônico do Zn e das terras-raras leva a este comportamento.

Mukae *et al* em 1977 [29], mostraram que a combinação de terras-raras com o Co leva a excelentes propriedades não-ôhmicas, com α superior a 40.

Kazuo *et al* [94], mostraram que a dopagem com Pr_6O_{11} gera uma baixa condutividade na camada intergranular, portanto a não-linearidade é atribuída à camada de depleção formada no contorno de grão com dopagem de cobalto. A dopagem com terras-raras (óxido de praseodímio) apresenta vantagem microestrutural quando comparada a de um varistor comercial. Sua microestrutura é constituída por grãos de ZnO e uma fase intergranular

composta de Pr_6O_{11} , apresentando características microestruturais simplificada e homogêneas.

Nahm [118] realizou um estudo a respeito da dopagem feita com Y_2O_3 . Esse dopante quando usado em uma concentração superior a 2,0 mol% reduz a densificação da peça cerâmica. Por outro lado, o tamanho médio do grão diminui com o aumento da concentração de Y_2O_3 . Esse fato incrementa o comportamento não-linear do varistor: o valor do coeficiente de não-linearidade aumenta, a tensão de chaveamento do bloco passou de 39,4 para 748,2 V/mm e a concentração de doadores diminuiu de $4,19 \times 10^8/\text{cm}^3$ para $0,14 \times 10^8/\text{cm}^3$ promovendo a diminuição da corrente de fuga.

2.5.1.1.3 Dopagem com SnO_2

Masayuki *et al* [119], mostraram que assim como ocorre a formação de maclas na microestrutura do varistor a base de ZnO dopado com Sb_2O_3 , quando esta dopagem é feita com SnO_2 maclas também são formadas. Uma fase espinélio com composição Zn_2SnO_4 é formada assim como quando dopada com Sb_2O_3 . A dopagem com SnO_2 leva ao aprimoramento de alguns parâmetros: a tensão de chaveamento aumenta, isso ocorre devido o aumento da altura da barreira formada no contorno de grão; e a adição de uma quantidade mínima aumenta a resistência à degradação, esse resultado está associado com a redução da mobilidade do oxigênio no contorno de grão devido à orientação cristalina.

Anastasiou *et al* [43], produziram uma cerâmica à base de ZnO- SnO_2 . A concentração de SnO_2 foi até 20mol%. A microestrutura formada apresentava grão de ZnO e segunda fase do tipo espinélio. Mesmo com uma grande dopagem com SnO_2 , grãos desse óxido não foram formados. Essa característica microestrutural se dá ao fato do SnO_2 necessitar de temperaturas elevadas de sinterização para que a cinética da sinterização ocorra e seus grãos sejam formados.

Como pôde ser observado, varistores à base de ZnO foram profundamente estudados. No início da década de 1990 Pianaro *et al* [39], propuseram uma nova formulação para varistores, utilizando SnO_2 como base. Seu processamento é mais complexo quando comparado com o ZnO, pois esse óxido apresenta dificuldades de densificação. Mas os parâmetros varistores

(coeficiente de não-linearidade, tensão de chaveamento e corrente de fuga) e o processo de formação da barreira de potencial desses dois óxidos são muito semelhantes.

2.5.2 Varistor a base de SnO_2

O SnO_2 é um semicondutor do tipo n e apresenta uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo. Sua célula unitária contém seis átomos: dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênio como ilustrado na figura 22.

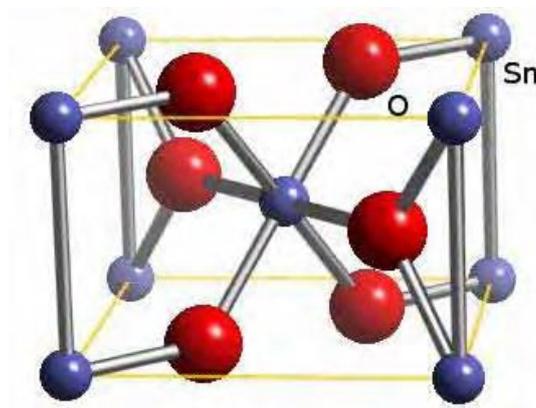


Figura 22 Representação da célula unitária da estrutura cristalina do SnO_2 .

Alguns parâmetros característicos do óxido de estanho estão relacionados na tabela 3.

Tabela 3 Principais Características Físico-Químicas e Cristalográficas do SnO_2 [120].

Estrutura cristalina	Tetragonal do tipo rutilo
Parâmetros da estrutura cristalina	$a = 0,474\text{nm}$ $c = 0,319\text{nm}$
Raio iônico	$\text{Sn}^{4+} = 0,070\text{nm}$ $\text{O}^{2-} = 0,140\text{nm}$
Peso molecular (SnO_2)	150, 71 g/mol
Intervalo de banda proibida	3,6 eV
Temperatura de fusão	1630°C

O SnO_2 comporta-se como um semicondutor com intervalo de energia proibida de 3,5 eV. Sua condutividade elétrica resulta da existência de defeitos

intrínsecos (vacâncias de oxigênio V_o^{**} ou átomos de estanho intersticiais Sn_i^{****}) ou extrínsecos (impurezas ou dopantes), os quais atuam como doadores ou aceitadores para o SnO_2 puro, como pode ser observado na figura 23.

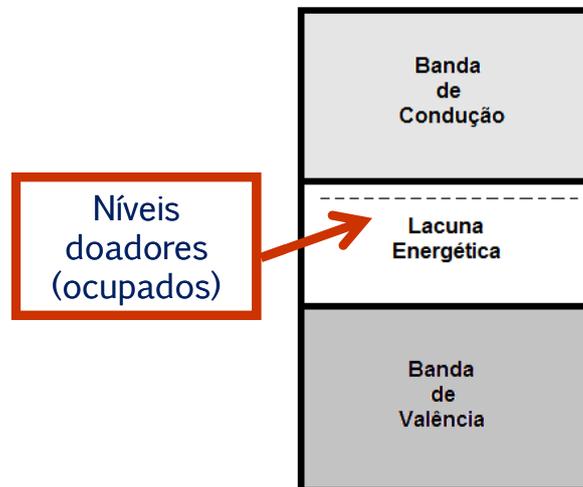


Figura 23 Características semicondutoras do SnO_2 .

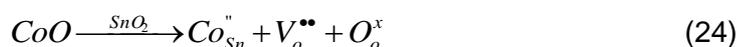
Da mesma forma que no varistor à base de ZnO , a não-linearidade do varistor à base de SnO_2 também é atribuída aos fenômenos nos contornos de grãos. Esse comportamento pode ser explicado pela introdução de defeitos na rede cristalina, através de dopagem, que dão origem a formação de uma barreira de potencial do tipo Schottky no contorno de grão. Essa barreira é formada por defeitos intrínsecos do SnO_2 (vacâncias de oxigênio e átomos de estanho ionizados intersticiais), defeitos extrínsecos são criados por substituição sólida de dopantes, e cargas negativas na interface correspondem a vacâncias de átomos de estanho. Estes defeitos criam uma camada de depleção no contorno de grão levando à formação de uma barreira de tensão para o transporte dos elétrons [79].

Com relação à degradação do bloco varistor à base de ZnO , sabe-se que a degradação é promovida pela migração do Zn intersticial da camada de depleção. Já para o varistor à base de SnO_2 os estudos a respeito são ainda poucos quando comparado com varistores à base de ZnO , e não há uma hipótese formulada.

2.5.2.1 Papel dos dopantes e microestrutura formada

O SnO₂ puro não sofre grande densificação durante a sinterização devido à predominância de mecanismos de transporte de massa não densificantes como evaporação condensação que promovem apenas coalescência e crescimento de grãos [121], e a partir deste problema estudos foram realizados para seu aprimoramento. Park *et al* [122], obtiveram uma densidade igual a 97% da densidade teórica do SnO₂ sem o uso de dopantes. Mas para isso usaram a técnica de prensagem isostática a quente (150 MPa de pressão numa temperatura de 1400°C por 12 horas). Entretanto, a adição de dopantes tem sido usada para promover a densificação de SnO₂, como por exemplo: CuO, MnO₂, CoO, Co₂O₃, ZnO, Ni₂O₃ e Li₂O [123-131].

Vários autores estudaram o efeito do óxido de cobalto (CoO) na sinterização do SnO₂ [122, 130] e observaram que a formação de vacâncias de oxigênio pela substituição do íon Sn⁴⁺ por íons Co²⁺ favorece o processo de difusão e aumenta a densificação (equação 24).

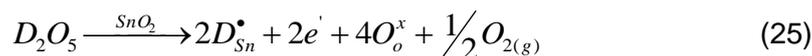


O CoO pode segregar no contorno do grão do SnO₂ e criar uma grande concentração de vacâncias de oxigênio. Uma nova fase é formada pela difusão para o contorno dos grãos de defeitos relacionados ao Co, gerando instabilidade para precipitação de estado sólido e influenciando assim na sinterização [123, 127].

O cobalto atua também como formador da barreira de potencial do SnO₂ devido à presença de defeitos do tipo Co_{Sn}'' na região dos contornos de grão. A presença de metais segregados na região de contornos de grão leva a um enriquecimento desta região com espécies de oxigênio (O' e O'') [132, 133].

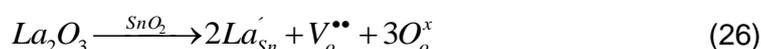
Outros óxidos podem ser utilizados como dopantes promovendo um aumento da condutividade elétrica no SnO₂: Nb₂O₅, Sb₂O₅, Ta₂O₅ e V₂O₅ [39, 130, 131, 134, 135].

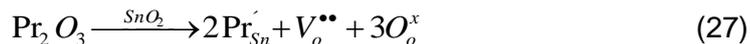
A incorporação destes óxidos (doadores) com valência 5+ aumenta a condutividade elétrica no SnO₂ uma vez que existe uma compensação de cargas por um elétron extra como mostrado na equação 25:



D representa Nb, Sb, Ta e V. A presença de Nb₂O₅ leva à formação de defeitos na estrutura do SnO₂ devido à substituição do Sn⁴⁺ pelo Nb⁵⁺. Esses defeitos são fundamentais na formação da camada de depleção no contorno de grão levando à criação de uma barreira de potencial quando compensados pelas cargas negativas na interface do contorno de grão, favorecendo um comportamento não-linear. Defeitos do tipo Co_{Sn}'' presentes na região de contorno de grão aprisionam os elétrons liberados pelo Nb_{Sn}^{\bullet} e, deste modo, criam uma barreira de potencial na região de contorno de grão.

Uma vez obtidas cerâmicas à base de SnO₂ com elevadas densificação e condutividade elétrica, óxidos (aceitadores) compostos por metais com valência 3+ são adicionados aos sistemas com a finalidade de melhorar suas propriedades varistoras [136-142]. Pianaro *et al* [131], observaram que o sistema SnO₂.CoO apresentava um pequeno desvio do comportamento ôhmico e que a adição de 0,05 mol% de Nb₂O₅ produziu um material com comportamento varistor com $\alpha = 8$ e tensão de ruptura de 1870 V.cm⁻¹. Adicionando 0,05 mol% de Cr₂O₃ foram obtidos $\alpha = 41$ e $V_R = 4000$ V.cm⁻¹, que são valores similares aos do varistor multicomponente de óxido de zinco comercial. Oliveira *et al*, mostraram que a dopagem com Cr₂O₃ e Pr₂O₃ promove o controle do crescimento de grão, passando de um tamanho médio de grão de 4,63 μ m para 1,67 μ m. Uma possível causa deste fenômeno é a formação no contorno de grão de um filme de dopante que impede o crescimento do grão [143]. Oliveira *et al* [132], usaram um sistema baseado em SnO₂-CoO e realizaram dois tipos dopantes: o La₂O₃ e Pr₂O₃. As duas dopagens elevaram a não-linearidade do sistema. Este resultado indica que o La₂O₃ e o Pr₂O₃ foram segregados nos contornos de grão, provavelmente induzindo estados eletrônicos interfaciais aprisionadores de carga na interface SnO₂-SnO₂ promovendo um aumento significativo no valor de α . Esta segregação se dá pela diferença entre os raios atômicos dos átomos de terras-raras (La e Pr) e o Sn, fazendo com que estes átomos não penetrem na estrutura cristalina do SnO₂ e segreguem no contorno de grão. As reações de segregação no contorno de grão estão ilustradas nas reações do estado sólido a seguir (equações 26 e 27).

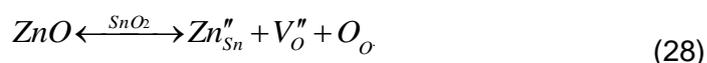




Quanto ao aspecto microestrutural o varistor à base de SnO_2 é simples, apresentando grãos de SnO_2 e uma fina fase secundária nos contornos de grão. Varela *et al* [124], observaram pequenos precipitados em varistores com sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ usando o MET (microscopia eletrônica de transmissão). Contudo, pequenas partículas com tamanho similar, são observadas nas cerâmicas de SnO_2 com diferentes óxidos de manganês (MnO ou MnO_2). Neste tipo de sistema e dopagem uma segunda fase é formada rica em Co e Mn contendo Sn.

2.5.2.1.1 Dopagem com ZnO

Wang *et al* [128], mostraram que o zinco é dissolvido no grão de SnO_2 e por isso, um oxigênio livre é criado. A reação pode ser expressa pela equação 28.



A concentração de vacâncias de oxigênio aumenta com a concentração de ZnO, que contribui para uma maior probabilidade dos elétrons atravessarem e como resultado o aumento da condutividade do grão [128].

Filho *et al* [144], mostraram a influência da dopagem com óxido de tântalo para um sistema de um varistor à base de SnO_2 dopado com ZnO. O Ta^{5+} substitui o Sn^{4+} na rede e assim eleva a condutividade elétrica, pois a substituição promove a formação de níveis aceitadores. A dopagem superior a 0,05mol% eleva a segregação do Ta^{5+} no contorno de grão diminuindo a condutividade elétrica.

Esse mesmo grupo mostrou o comportamento não-linear de um varistor à base de SnO_2 dopado com Cr_2O_3 , ZnO, CoO e Ta_2O_5 . Nesse estudo foi relatado que a densificação aumentou devido à substituição do Sn^{4+} por Zn^{2+} , Co^{2+} ou Co^{3+} [145].

Recentemente Mihaiu *et al* mostraram as fases formadas para a mistura entre ZnO e SnO_2 , como mostra a tabela 4.

Tabela 4 Fases formadas para diferentes percentuais de ZnO e SnO₂ [adaptação da ref. 146].

% mol		Composição das fases			
SnO ₂	ZnO	500°C	900°C	1000°C	1300°C
100	0	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂
97,5	2,5	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄
95	5	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄
90	10	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄
80	20	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄
70	30	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄
60	40	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄
50	50	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄
40	60	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	Zn ₂ SnO ₄ , SnO ₂	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄
33	67	SnO ₂ , ZnO	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	Zn ₂ SnO ₄	Zn ₂ SnO ₄
30	70	ZnO, SnO ₂	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	Zn ₂ SnO ₄ , ZnO
20	80	ZnO, SnO ₂	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	Zn ₂ SnO ₄ , ZnO
10	90	ZnO, SnO ₂	ZnO, SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	Zn ₂ SnO ₄ , ZnO
5	95	ZnO, SnO ₂	ZnO, SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	ZnO, Zn ₂ SnO ₄
2,5	97,5	ZnO, SnO ₂	ZnO, SnO ₂	Zn ₂ SnO ₄ , ZnO	ZnO, Zn ₂ SnO ₄
0	100	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO

Como pode ser observado, a variação da composição química e da temperatura leva à formação de uma fase espinélio (Zn₂SnO₄) entre o ZnO e o SnO₂.

A partir desta revisão foram escolhidos como base o ZnO e o SnO₂, e seus principais dopantes Pr₆O₁₁, Co₂O₃ e o Ta₂O₅. Tais dopantes com a finalidade de elevar a densificação e as propriedades varistoras, ainda que o interesse esteja focado na formação e nas propriedades das junções presentes na heteroestrutura considerada, pois, possivelmente, a exploração tecnológica de sistemas desse tipo poderá exigir o acréscimo de outros dopantes intensificadores e estabilizadores de características eletrotérmicas relevantes.