

CAPÍTULO 17

EFEITO DO COBALTO E ZINCO EM VARISTORES À BASE DE SnO_2

Data de submissão: 10/09/2021

Data de aceite: 28/09/2021

Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Instituto de Química de Araraquara

Universidade Estadual Paulista

Araraquara - SP

<http://lattes.cnpq.br/3233942511496583>

Elson Longo

Universidade Federal de São Carlos

São Carlos - SP

<http://lattes.cnpq.br/9848311210578810>

**Glauco Meireles Mascarenhas Morandi
Lustosa**

Instituto de Química de Araraquara

Universidade Estadual Paulista

Araraquara - SP

<http://lattes.cnpq.br/1197348944362139>

<https://orcid.org/0000-0002-5069-4544>

João Paulo de Campos da Costa

Instituto de Química de Araraquara

Universidade Estadual Paulista

Araraquara - SP

<http://lattes.cnpq.br/8858936007411264>

Leinig Antônio Perazzoli

Instituto de Química de Araraquara

Universidade Estadual Paulista

Araraquara - SP

<http://lattes.cnpq.br/3822723627284619>

Biljana Stojanovic

Institute for Multidisciplinary Research

University of Belgrade

Belgrado - Sérvia

<https://orcid.org/0000-0002-7484-9555>

RESUMO: De acordo com dados da Agência Nacional de Mineração o Brasil possui a quarta maior reserva do mundo de estanho, sendo o 6º maior produtor mundial de SnO_2 (com pureza analítica 99,9%). Sendo assim é necessário o conhecimento de processamento do estanho para a obtenção de novos materiais a partir de uma matéria prima nacional para ter aplicação tecnológica, como exemplo os dispositivos varistores, que tem importante função protetora em equipamentos eletrônicos contra picos de tensão no sistema de energia elétrica. Neste trabalho preparamos filmes espessos através da técnica de deposição eletroforética de dois sistemas nanoparticulados [(Zn,Nb)- SnO_2 e (Co,Nb)- SnO_2] sintetizados por rota química, seguido por sinterização via microondas e aplicação de íons cromo para difusão e modificação da barreira de potencial formada para funcionalização como varistor. O sistema dopado com cobalto e sinterizado em atmosfera de O_2 apresentou melhor resultado

de coeficiente de não-linearidade (α) entre 11,4 e 15,1; tensão de ruptura ($V_R < 245$ V) e corrente de fuga ($I_F \sim 10^{-8}$ A/cm²), valores estes que indicam sua potencialidade aplicação como varistor de baixa tensão.

PALAVRAS-CHAVE: Óxido de estanho. Deposição Eletroforética. Difusão de Cromo. Sinerização Microondas Varistores.

CO- AND ZN- EFFECT ON SnO_2 -BASED VARISTOR

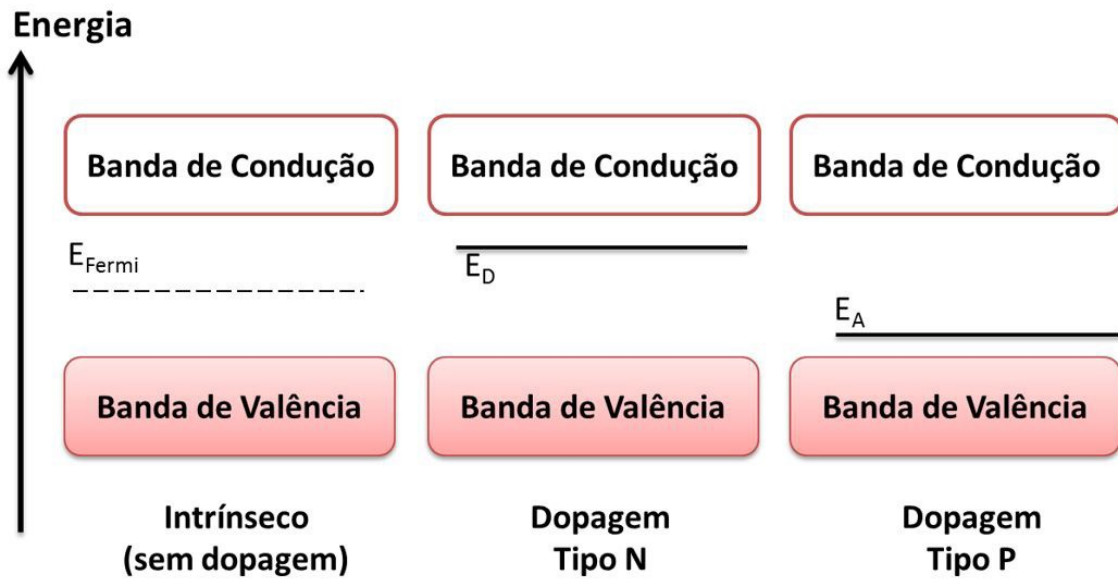
ABSTRACT: According to the National Mining Agency, Brazil has the fourth largest tin reserve in the world, being the 6th largest world producer of SnO_2 (with analytical purity 99.9%). Therefore, the knowledge/expertise of tin processing is necessary to obtain new materials from a national raw material to have technological application, such as varistor devices, which have an important protective function in electronic equipment against voltage peaks in the power system electric. In this work we prepare thick films using the electrophoretic deposition technique of two nanoparticulate systems [(Zn,Nb)- SnO_2 and (Co,Nb)- SnO_2] synthesized by chemical route, followed by microwave sintering and application of chromium ions for diffusion and modification of the potential barrier formed for functionalization as a varistor. The system doped with cobalt and sintered in an O_2 atmosphere showed the best result for the non-linearity coefficient (α) between 11.4 and 15.1; breakdown voltage ($V_R < 245$ V) and leakage current ($I_F \sim 10^{-8}$ A/cm²), values that indicate its potential application as a low voltage varistor.

KEYWORDS: Tin dioxide. Electrophoretic deposition. Chromium diffusion. Microwave sintering. Varistors.

1 INTRODUÇÃO

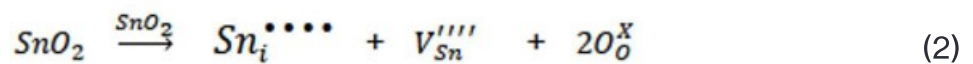
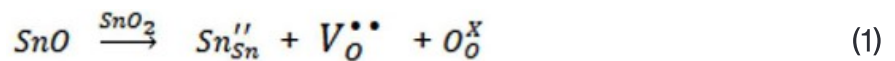
O dióxido de estanho puro é classificado como um semicondutor do tipo n, apresentando condução eletrônica intermediária entre os elementos condutores e isolantes, ou seja, apresenta uma região de energia proibida (E_{gap} ou E_g , *band gap*) entre as bandas de valência e a banda de condução na faixa de 1 eV até 5 eV. A introdução de dopantes para modificação da estrutura eletrônica do SnO_2 pode ser realizada na etapa de síntese dos semicondutores e podem ser de elementos que tenha um excesso de elétrons (gerando um nível de energia doadora de elétrons E_D - dopagem do tipo n) ou por elementos com menor quantidade de elétrons (neste caso gerando buracos em um nível de energia aceitador de elétrons E_A - dopagem do tipo p), em relação ao semicondutor em questão. Os defeitos gerados alteram o nível da Energia de Fermi (energia do nível ocupado mais energético em um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero absoluto) dentro da estrutura eletrônica, como mostrado na Figura 1. (VIANA JUNIOR, 2014)

Figura 1 - Representação da estrutura das bandas dos tipos de semicondutores de acordo com o tipo de dopagem.

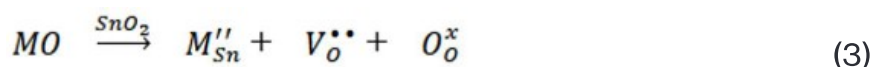


Fonte: o autor.

A condução eletrônica no SnO₂ ocorre pela presença de defeitos intrínsecos (vacância de oxigênio, átomos de estanho intersticiais) e também por defeitos originários a partir da adição de dopantes em sua estrutura que vão atuar como aceitadores ou doadores de elétrons (LEITE et al., 2010), como mostra as Equações 1 e 2. A notação utilizada foi a de Kröger e Vink.



Dopantes bivalentes (tipo-p) como, por exemplo, CoO (PUNGINSANG et al., 2015), ZnO (LEE, H. et al., 2006), CuO (CHOI et al., 2013), substituem os íons de estanho na rede cristalina e atuam gerando defeitos aceitadores de elétrons (como vacância de oxigênio), como mostrado na Equação 3, e induzem o transporte de massa na rede, aumentando a densificação e crescimento de grãos na etapa sinterização (altas temperaturas). Os defeitos do tipo M''_{Sn} capturam os elétrons liberados por outros dopantes e criam uma barreira de potencial na região de contorno de grão, contribuem para o aumento da resistividade do SnO₂.

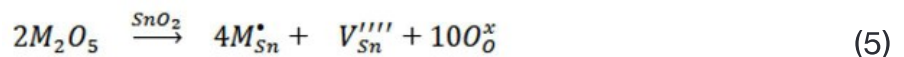


Dopantes trivalentes (tipo-p), por exemplo Cr₂O₃ (ZANG, G.-Z. et al., 2014), Er₂O₃ (QI et al., 2005), Sc₂O₃ (ZANG, G. et al., 2004), também atuam como aceitadores de elétrons e tem principal atuação na região de contorno de grão aumentando a resistividade,

devido a uma maior adsorção de espécies aceitadores de elétrons na superfície do grão, contribuindo para o aumento da barreira de potencial formada na região, como mostra a Equação 4.



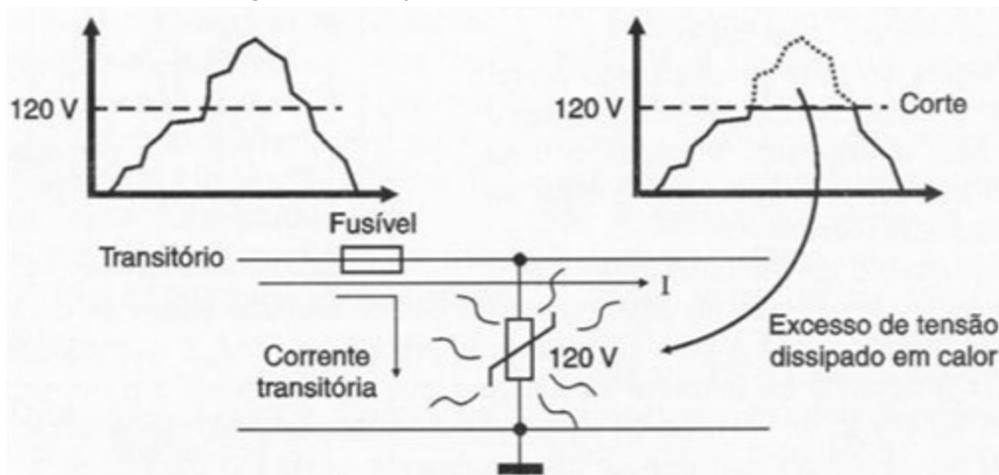
Dopantes pentavalentes (tipo-n) como, por exemplo, Nb_2O_5 (BRANKOVIC et al., 2004), V_2O_5 (GAPONOV et al., 2007), Ta_2O_5 (DHAGE; RAVI; YANG, 2008), doam elétrons para a rede cristalina, geram vacâncias de estanho, e contribuem para elevar a condutividade elétrica devido ao aumento da concentração de elétrons, como demonstrado na Equação 5.



Neste trabalho foi realizado o estudo da síntese e processamento do dióxido de estanho dopado através de rota química úmida para a obtenção de um pó nanoparticulado, conformado como filme espesso através da deposição eletroforética (EPD), com posterior tratamento térmico em forno microondas. Ao filme sinterizado realizou-se deposição de íons cromo, também via EPD, para modificação da barreira de potencial, e realizada as caracterizações pertinentes para a verificação da influência da modificação do dopante bivalente durante a etapa de sinterização e na obtenção de sua propriedade elétrica para aplicação como varistor.

Um varistor é um dispositivo elétrico utilizado como protetor em equipamentos eletrônicos quando ocorre picos de tensão no sistema de energia elétrica (FURTADO, 2005; PIANARO et al., 1998), como exemplificado na Figura 2. Como pode ser observado, quando ocorre aumento da tensão acima da operação da rede elétrica (no caso 120 V), o varistor passa a armazenar o excesso de tensão no interior dos grãos do semicondutor e dissipa em forma de calor, protegendo assim o equipamento elétrico.

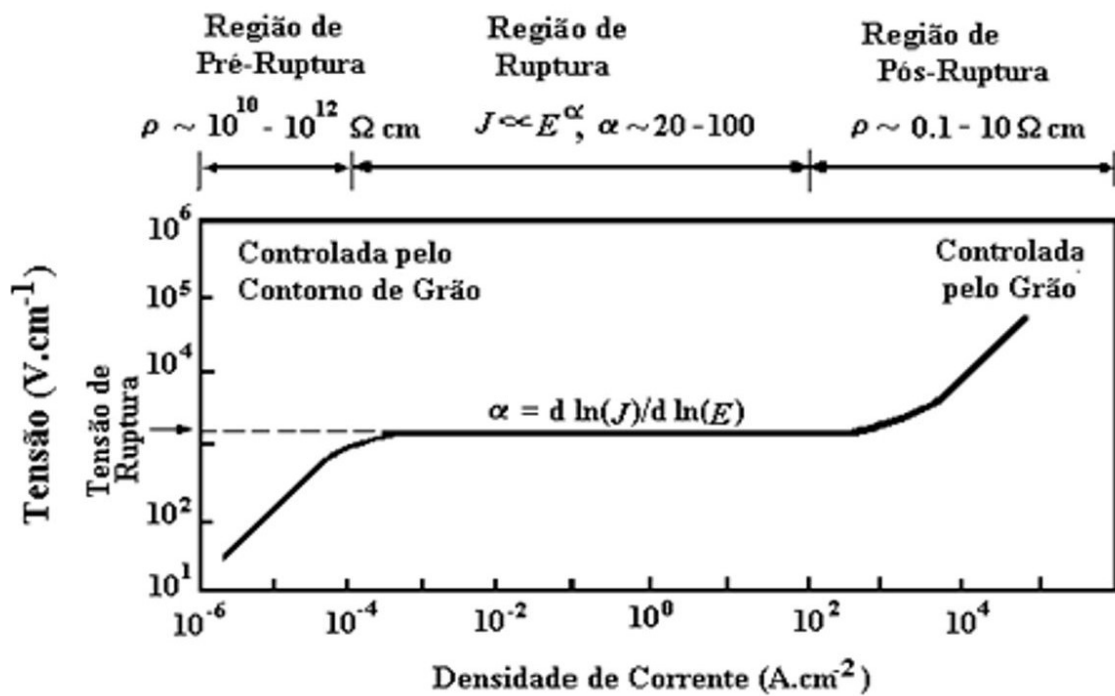
Figura 2 - Princípio de funcionamento de um varistor.



Fonte: Capelli (2016).

Os varistores possuem comportamento não-linear entre a tensão vs corrente elétrica, ou seja, não variam de forma constante, como determinado pela Lei de Ohm, sendo esse comportamento conhecido como não-ôhmico. Na curva característica de um varistor (Figura 3) observam-se as regiões Pré-Ruptura, Ruptura e Pós-Ruptura, todas apresentando comportamento distinto (CLARKE, 1999; PIANARO et al., 1998; GUPTA, 1990).

Figura 3 - Curva do comportamento não-linear da entre campo elétrico (E) vs densidade de corrente (J). Curva característica de um varistor.



Fonte: Adaptação de Clarke (1999).

- ✓ A região de pré-ruptura de comportamento linear ocorre quando não há variação da tensão normal de operação. O varistor tem característica resistiva e somente há uma pequena corrente (denominada corrente de fuga I_F) que é dispersa pelo dispositivo.
- ✓ A região de ruptura de comportamento não-linear é caracterizada por um aumento abrupto da passagem de corrente elétrica quando há uma pequena variação da tensão de operação, este sendo determinado como campo elétrico de ruptura (E_R). O varistor tem característica condutora.
- ✓ A região de pós-ruptura de comportamento linear é caracterizada pela alta densidade de corrente elétrica.

O coeficiente de não-linearidade (α) é um dos parâmetros importantes na qualidade de um dispositivo varistor e é determinado pelo comportamento da curva na Região de Ruptura, podendo ser calculado a partir da Equação 6 (MA et al., 2015; ZANG, G.-Z. et al., 2016).

$$\alpha = (\text{Log}J_2 - \text{Log}J_1)/(\text{Log}E_2 - \text{Log}E_1) \quad (6)$$

sendo J a densidade de corrente e E o campo elétrico, calculados através dos dados de corrente elétrica (I) e tensão (V) a partir das equações 7 e 8:

$$E = V/d \quad (7)$$

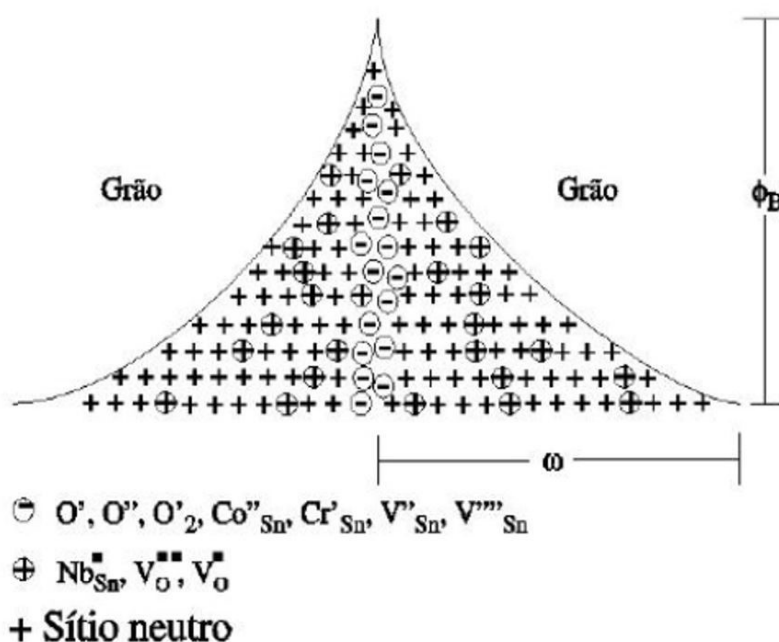
$$J = I/A \quad (8)$$

em que d é a espessura da amostra e A é a área do eletrodo depositado para realização da caracterização elétrica. Para o cálculo do α , adota-se o intervalo da densidade de corrente de 1 mA/cm² a 10 mA/cm², tendo-se então que $J_1 = 1$ e $J_2 = 10$, simplificando a Equação 9 na seguinte equação:

$$\alpha = (\log E_2 - \log E_1)^{-1} \quad (9)$$

A propriedade varistora é dependente de uma barreira de potencial que é formada na região de contorno de grão a partir da introdução dos dopantes que induzem os defeitos na região, como as vacâncias de estanho (V_{Sn}'' e V_{Sn}''''), átomos de estanho intersticial (Sn_1'' e Sn_1''''), vacâncias de oxigênio (V_o' e V_o'') e dopantes doadores (D_{Sn}'), assim como no modelo proposto por Bueno ilustrado na Figura 4, incluindo os defeitos causados pelas espécies de oxigênio adsorvido (O' , O'' e O_2') e dopantes doadores (Co_{Sn}'' e Cr_{Sn}') para a formação da barreira de potencial. A natureza física é descrita como uma dupla barreira do tipo Schottky devido à presença de oxigênio na região dos contornos de grãos (BUENO et al., 1998; FENG et al., 2011; LI, C. P. et al., 2001; ORLANDI et al., 2003).

Figura 4 - Modelo da barreira de potencial de varistores de SnO₂.



Fonte: Bueno et al. (1998).

2 EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESE DO PÓ NANOPARTICULADO

O método dos precursores poliméricos (LUSTOSA et al., 2016; STOJANOVIC et al., 2001) consiste na formação de um quelato entre os cátions metálicos com ácido carboxílico (geralmente solução aquosa de ácido cítrico) e posterior adição de etilenoglicol, mantendo sob agitação e aquecimento a 130 °C para promover a poliesterificação. A imobilização dos íons metálicos na forma de complexo reduz consideravelmente o grau de segregação dos metais durante pirólise do material orgânico, assegurando a homogeneidade composicional.

Para cada íon de interesse foi preparada uma solução utilizando a razão molar de 1:4:16 (metal:ácido cítrico:etilenoglicol). A partir da mistura de quantidades estequiométricas das soluções poliméricas dos metais, dois sistemas (soluções matrizes) foram preparados:

A - (Zn,Nb)-SnO₂ - 98,95 %mol de SnO₂, 1 %mol de Zn²⁺, 0,05 %mol de Nb⁵⁺

B - (Co,Nb)-SnO₂ - 98,95 %mol de SnO₂, 1 %mol de Co²⁺, 0,05 %mol de Nb⁵⁺

A mistura estequiométrica das soluções, correspondentes a cada sistema foi mantida em aquecimento a 130 °C e agitação constante por 1 hora. A temperatura foi então elevada para 250 °C e mantida até poliesterificação do material, que foi posteriormente levado à calcinação parcial em forno tipo mufla a 400 °C por 2 horas, seguido por uma etapa de moagem em meio etílico a uma velocidade de 500 rpm durante 1 hora em moinho Szegvari Attritor Tipo 01HD para transformar o resíduo polimérico pré-calcinado (puff) em um pó fino que retornou para calcinação final em forno tipo mufla a 600 °C por 2 horas. O pó obtido após calcinação foi moído novamente a 500 rpm durante 1 hora em meio etílico e posteriormente levado para secagem.

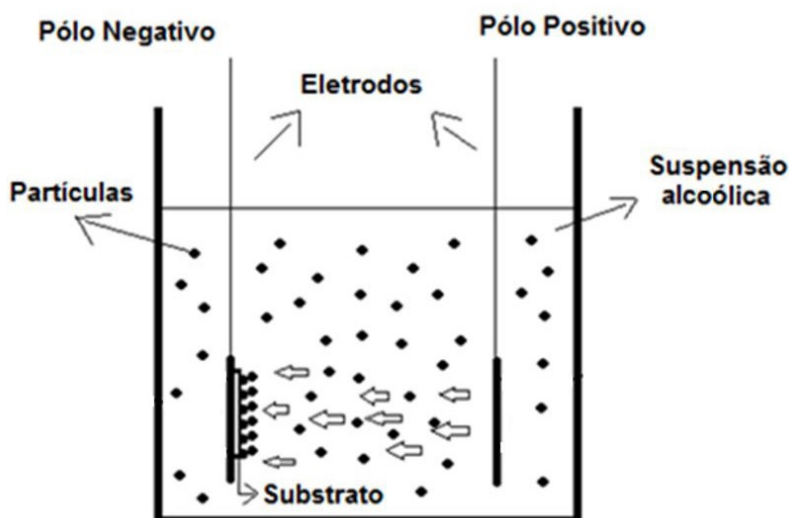
2.2 DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA E SINTERIZAÇÃO

O pó dos sistemas foi utilizado para obtenção do filme através da técnica de deposição por eletroforese (EPD), um processamento de filmes de baixo custo que apresenta facilidade de controle da espessura, de forma uniforme e em um curto período de tempo. Para que ocorra a deposição é necessário que as partículas tenham carga superficial para serem atraídas pela corrente elétrica que é gerada a partir da aplicação de um campo elétrico na célula de deposição (BESRA; LIU, 2007; CAPRONI; MUCILLO, 2012; CORNI; RYAN; BOCCACCINI, 2008). Para melhor deposição dos filmes os solventes orgânicos são mais indicados para tal uso pois são mais viscosos (auxiliando na suspensão das partículas) e também evitam eletrólise, que gera desprendimento de

gases nos eletrodos e prejudica na formação de filmes densos e de espessura regular (HARBACH, 1998a; HARBACH 1998b).

Foram utilizadas 20 mg do pó em 20 ml de álcool isopropílico para preparar a suspensão, como mostrado na Figura 5. Foi utilizada uma fonte de alta tensão FUG DC Power Suply, a tensão aplicada foi de 2 kV durante diferentes tempos. O substrato para a deposição das partículas e formação do filme foi acoplado no pólo negativo.

Figura 5 – Sistema de deposição por eletroforese para obtenção dos filmes.



Fonte: o autor.

Os filmes obtidos foram então levados para sinterização em forno microondas de 750 W, adaptado pelo próprio grupo de pesquisa, e realizados testes com variação de temperatura e de tempo: 900 e 1000 °C por 30 e 40 minutos com o intuito de promover o crescimento dos grãos. O uso de microondas é uma tecnologia recente com vantagens em relação à sinterização convencional: (1) aquecimento rápido e homogêneo da amostra que promove difusão de massa e (2) menor tempo e temperatura de sinterização que minimiza o crescimento de grãos e o aparecimento de formas irregulares, reduzindo custos energéticos do processo (MENEZES et al., 2007; SANTOS et al., 2006).

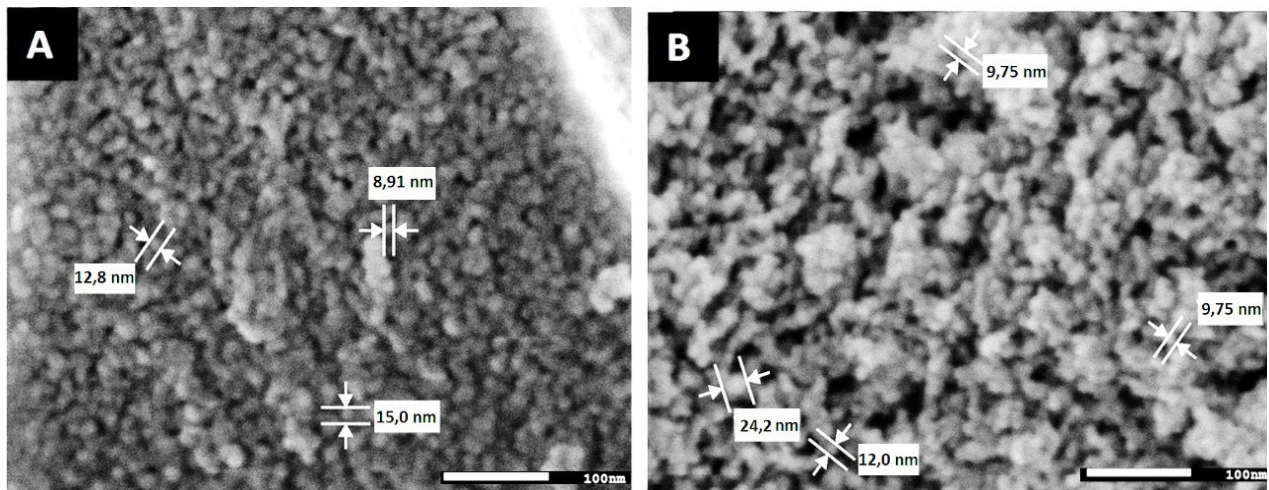
Após a etapa de sinterização, cátions cromo foram depositados na superfície dos filmes, visto que a ação deste íon é na região de contorno de grão, a aplicação direta na superfície do material reduz tempo e temperatura de tratamento térmico para a difusão destes íons para a região do contorno de grão caso fossem introduzidos na matriz cerâmica durante a etapa de síntese. Os filmes sinterizados foram levados novamente ao sistema de deposição por eletroforese (Figura 5), acoplado no pólo negativo e imerso em 20 mL de uma solução de Cr^{3+} 0,3 M, com tensão aplicada de 2 kV durante 3 min. Após a retirada do substrato, os filmes foram levados para secagem em estufa e posteriormente a tratamento térmico (1000 °C/15 minutos) em forno microondas para promover a difusão dos íons Cr^{3+} e modificar a barreira de potencial que se forma na região do contorno de grão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

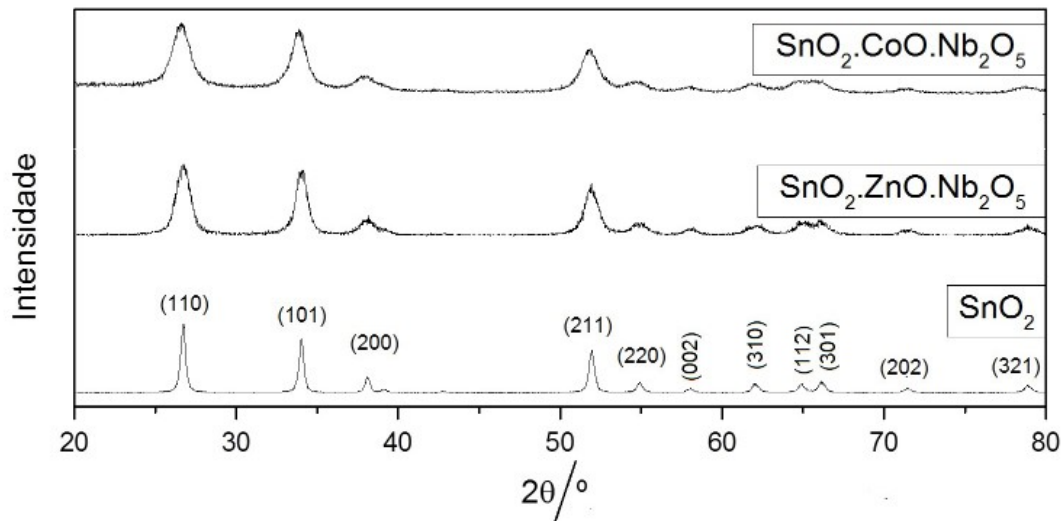
Os pós sintetizados (Zn,Nb)-SnO₂ e (Co,Nb)-SnO₂ foram caracterizados estrutural e morfologicamente. A partir da microscopia eletrônica foi possível observar partículas esféricas de tamanho nanométrico. Utilizando a base de dados JCPDS-ICDD para analisar os picos cristalinos apresentados na Figura 7, foi possível atribuir a fase cristalina rutilo do dióxido de estanho (JCDPS n° 41-1445). Não foram observados picos referentes à formação de fases secundárias, indicando a obtenção uma solução sólida homogênea. A partir dos dados obtidos nas análises de DRX foi realizado refinamento através do método de Rietveld para obtenção de informações sobre a composição cristalina e sobre as distorções de rede geradas pela adição dos agentes modificadores à rede cristalina do SnO₂, dados apresentados na Tabela 1.

Figura 6 - MEV_FEG dos pós (a) (Zn,Nb)-SnO₂ e (b) (Co,Nb)-SnO₂.



Fonte: o autor.

Figura 7 - Difratomogramas de Raios-X dos pós calcinados a 600 °C por 2 horas.



Fonte: o autor.

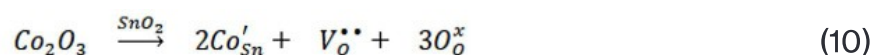
Tabela 1 - Parâmetros a, b e c (Å), volume da célula unitária (Å³) e densidade (g/cm³).

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume da célula (Å ³)	Densidade (g/cm ³)
*SnO ₂	4,7397	4,7397	3,1877	71.610	6.990
SZN	4.7550 ±0.0005	4.7542 ±0.0005	3.1983 ±0.0004	72.291 ±0.024	6.923
SCN	4,7350 ±0.0008	4,7350 ±0.0008	3,1865 ±0.0006	71.445 ±0.034	7.005

*cif. 92552 ICSD (YAMANAKA; KURASHIMA; MIMAKI, 2000).

No GSAS é fornecido o fator R_F^2 para avaliar a qualidade geral dos refinamentos, sendo obtidos os valores de 3,61% para o SZN e 2,51% para o SCN, mostrando que as curvas se ajustaram àquelas que serviram para originar o padrão de difração. O fator de perfil ponderado (R_{wp}) foi de 9,47% para SZN e 8,02% para SCN, dentro do limite de 10% para consideração de um refinamento otimizado. Outro indicador de qualidade do ajuste é o χ^2 , e os valores observados foram de 1,312 e 1,005 respectivamente para os sistemas SZN e SCN, indicando coerência dos dados obtidos e analisados, visto que valores acima de 1,5 para χ^2 indicam modelo inadequado.

A Tabela 1 indica os parâmetros de rede, bem como o volume da célula unitária e de sua densidade teórica, de acordo com a natureza do agente modificador utilizado durante a síntese que indica a ocorrência da dopagem/substituição desses íons nos sítios do Sn⁴⁺ (raio iônico: 0,69 Å; raio covalente: 1,4 Å) na rede da matriz cerâmica. Observa-se que o sistema dopado com íon Zn²⁺ (raio iônico: 0,74 Å; raio covalente: 1,3 Å) há um aumento dos parâmetros de rede, evidenciado pelo aumento do volume da célula unitária e diminuição de sua densidade. Já para o sistema dopado com cobalto observa-se uma retração da célula unitária do estanho e consequentemente um aumento de sua densidade teórica, sugerindo que o cobalto se encontra no estado de oxidação 3+ (raio iônico: 0,64 Å), já que o mesmo é pertinente à faixa de temperatura de 300-680 °C (CERRI et al., 1996) gerando vacâncias de oxigênio, proporcionando o aumento do coeficiente de difusão dos íons e promovendo a sinterização, de acordo com a Equação 10, sendo que acima dessa faixa de temperatura o estado de oxidação é +2 (raio iônico: 0,74 Å). Embora haja a modificação dos parâmetros de rede não foi observada mudança na estrutura cristalina da matriz do SnO₂.



Para o estudo da propriedade varistora os filmes foram depositados por EPD em substratos de Si (100)/SiO₂ (10000 Å°)/Ti (200 Å°)/Pt (1500 Å°) com a aplicação

de 2 kV durante 1, 2, 3, 4 e 5 minutos em uma célula contendo uma suspensão alcóolica com 20 mg do pó suspenso, como mostrado na Figura 13. A sinterização no forno microondas ocorreu a 1000 °C para os filmes de (Zn,Nb)-SnO₂ e 900 °C para as amostras de (Co,Nb)-SnO₂, pois ocorreu que estas se fundiram quando submetidas à maior temperatura.

As micrografias de MEV, apresentadas nas Figuras 8 e 9, foram obtidas para verificar a espessura dos filmes depositados e a presença qualitativa de poros na amostra sintetizada com o dopante zinco. É possível observar que a deposição por eletroforese permite a obtenção de filmes mais espessos para a amostra sintetizada com o dopante cobalto.

Para os filmes de (Zn,Nb)-SnO₂ sinterizados em atmosfera de ar ambiente. Observa-se os efeitos da sinterização como o crescimento dos grãos com tamanhos maiores que 100 nm e formação dos pescoços entre os grãos. Também ocorre o aumento da espessura com o tempo de deposição utilizado na eletroforese: 11,8 µm (1 minuto), 12,9 µm (2 minutos), 24,5 µm (3 minutos), 27,2 µm (4 minutos) e 30 µm (5 minutos). Observou-se que os filmes sinterizados em atmosfera rica de oxigênio apresentaram espessuras similares de acordo com o tempo de deposição: 11,4 µm (1 minuto), 12,7 µm (2 minutos), 27,5 µm (3 minutos), 29,5 µm (4 minutos) e 31,8 µm (5 minutos).

Para os filmes de (Co,Nb)-SnO₂ foram determinadas as espessuras de 68,6 e 78,8 µm para os filmes sinterizados em atmosfera ambiente depositados por 30 e 40 segundos, respectivamente; e quando sinterizados em atmosfera rica em oxigênio temos a espessura de 69,2 e 77,4 µm para os filmes depositados por 30 e 40 segundos, respectivamente.

Figura 8 - MEV_FEG do filme SZN depositado com 2 kV durante 1 minuto e sinterizado em forno microondas a 1000 °C por 40 minutos. (a) vista da superfície; (b) vista transversal.

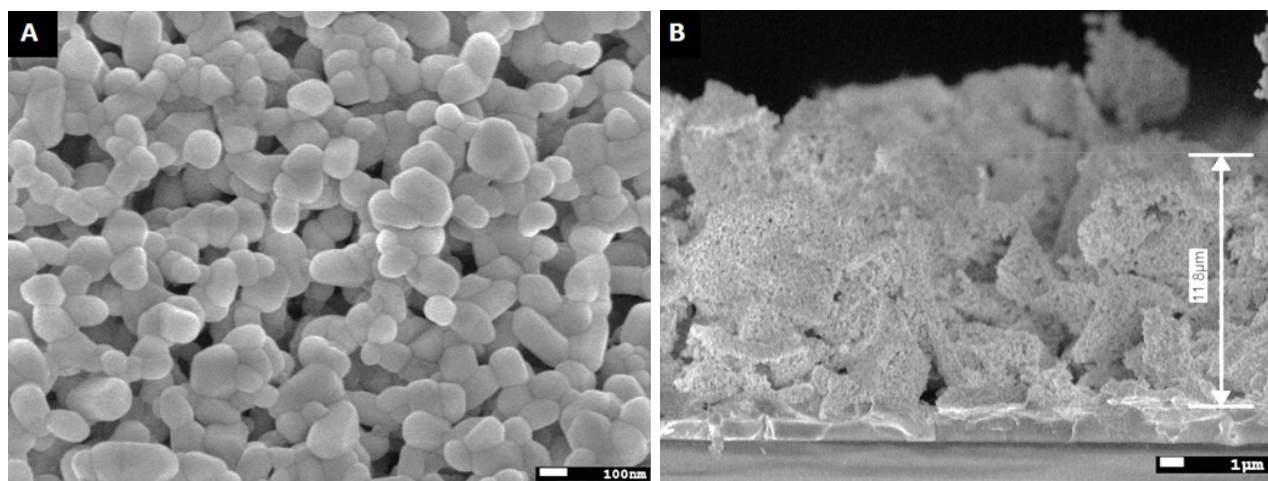
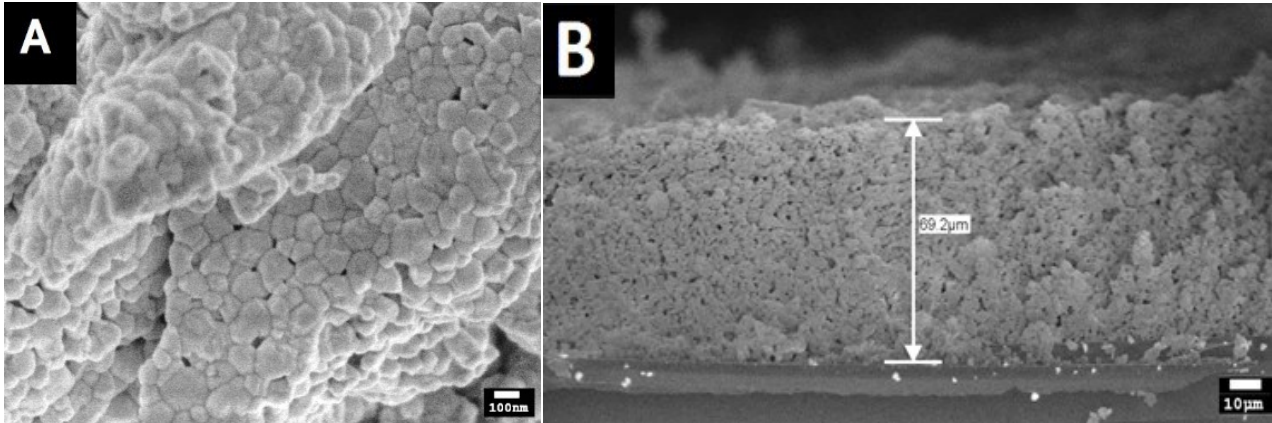
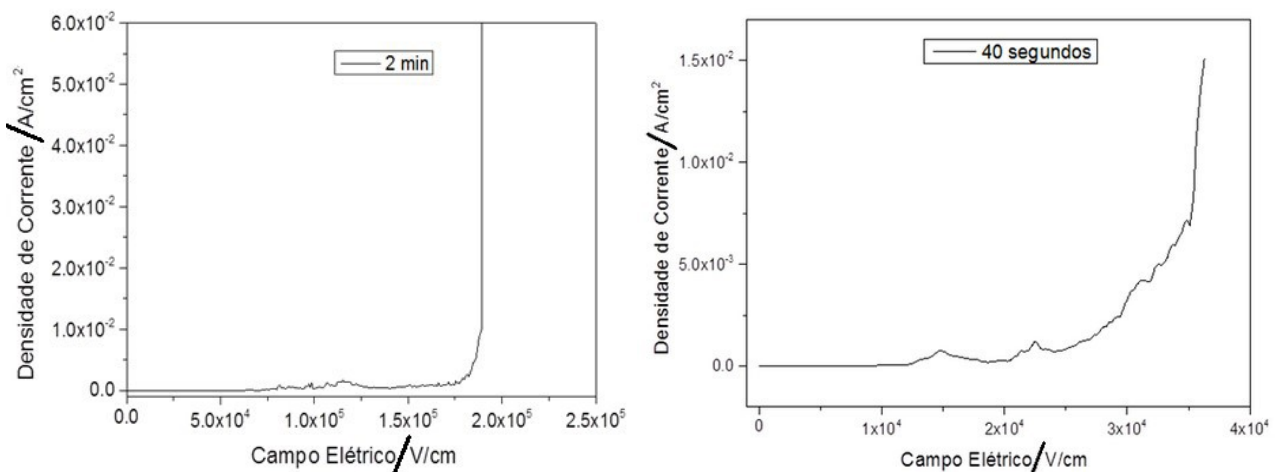


Figura 9 - Filmes de (Co,Nb)-SnO₂ depositados a 2 kV durante 40 segundos e sinterizados em forno microondas a 900 °C por 30 minutos. (a) vista da superfície; (b) vista transversal.



Após a sinterização, os filmes foram levados para o sistema de eletroforese para a deposição de íons cromo na superfície dos filmes, seguidos por secagem a 100 °C e posterior aplicação de tratamento térmico para difusão do cromo, e por fim foram levados para caracterização elétrica por Tensão vs Corrente. Nas amostras representadas na Figura 10 é possível observar a curva característica de um varistor: um caráter resistivo inicial mantido até um momento em que ocorre uma pequena variação de tensão em função de uma variação significativa da corrente, ou seja, o filme adquire caráter condutivo.

Figura 10 - Gráficos de Densidade de Corrente vs Campo Elétrico para: (A) filme (Zn,Nb)-SnO₂ depositado com 2 kV durante 2 minutos, sinterizados a 1000 °C por 40 min; (B) filme (Co,Nb)-SnO₂ depositados com 2 kV durante 40 segundos, sinterizados a 900 °C/40 min.



Para todas as amostras preparadas e caracterizadas, diferentes de acordo com os parâmetros de processamento de deposição e sinterização, os dados obtidos foram tratados e então calculados os parâmetros de coeficiente de não linearidade (α), campo elétrico (E_R), voltagem de ruptura (V_R), corrente de fuga (I_F). Os resultados são apresentados nas Tabelas 2 e 3. A tensão nominal de um varistor é proporcional à quantidade de barreiras e o campo elétrico de ruptura (E_R) é equivalente ao campo

quando a densidade de corrente for de 1 mA/cm², a corrente de fuga (I_F) é equivalente à corrente quando a tensão for 70% da tensão de ruptura. A barreira de potencial é formada pelos dopantes e depende da quantidade e do tipo de defeito induzido pelos dopantes na região de contorno de grãos.

Tabela 2 - Propriedades elétricas calculadas para os filmes de (Zn,Nb)-SnO₂.

Filmes	Deposição	α	$E_R / \text{kV.cm}^{-1}$	V_R / Volts	$I_F / \text{A.cm}^{-2}$
(Zn,Nb)-SnO ₂ (Atmosfera de ar)	2 kV/1 min	6,8	95	114	$1,2 \times 10^{-4}$
	2 kV/2 min	22	170,7	222	$1,3 \times 10^{-4}$
	2 kV/3 min	19	100,8	242	$1,3 \times 10^{-4}$
	2 kV/4 min	3,8	5,6	15	$1,5 \times 10^{-4}$
	2 kV/5 min	4	28	84	$2,9 \times 10^{-4}$
(Zn,Nb)-SnO ₂ (Atmosfera de O ₂)	2 kV/1 min	11,1	119,2	143	$1,5 \times 10^{-5}$
	2 kV/2 min	8,3	175,7	228	$2,8 \times 10^{-4}$
	2 kV/3 min	9,1	104,6	251	$4,6 \times 10^{-5}$
	2 kV/4 min	9,8	94,8	255	$1,6 \times 10^{-5}$
	2 kV/5 min	1,7	33	99	$4,9 \times 10^{-4}$

Tabela 3 - Propriedades elétricas calculadas para os filmes de (Co,Nb)-SnO₂.

Filmes	Deposição	α	$E_R / \text{kV.cm}^{-1}$	V_R / Volts	$I_F / \text{A.cm}^{-2}$
(Co,Nb)-SnO ₂ (Atmosfera de ar)	2 kV/30 seg	4,7	20,9	143,5	$5,75 \times 10^{-7}$
	2 kV/40 seg	7,2	26,1	204,9	$2,44 \times 10^{-7}$
(Co,Nb)-SnO ₂ (Atmosfera de O ₂)	2 kV/30 seg	11,4	33,4	220,7	$1,15 \times 10^{-8}$
	2 kV/40 seg	15,1	32,1	248,4	$1,14 \times 10^{-8}$

Após o tratamento dos dados da caracterização elétrica dos filmes (Zn,Nb)-SnO₂, foi possível calcular os parâmetros e verificou-se que os filmes depositados pelos tempos de 1, 2, 3 e 4 minutos e sinterizados em atmosfera rica em oxigênio apresentaram valor do coeficiente de não-linearidade (α) mais regulares, e todos os filmes apresentaram voltagem de ruptura (V_R) menor que 260 Volts e baixa corrente de fuga ($10^{-4} \text{ A} < I_F < 10^{-5} \text{ A}$), corroborando com o comportamento da curva varistora.

Os filmes de (Co,Nb)-SnO₂ depositados por 30 e 40 segundos e sinterizados em atmosfera de O₂ apresentaram maiores coeficiente de não-linearidade (α) 11,4 e 15 respectivamente, enquanto os filmes depositados a 30 e 40 segundos e sinterizados em atmosfera ambiente apresentaram menor coeficiente de não linearidade de 4,7 e 7,2 respectivamente. Nas duas condições atmosféricas de sinterização foram obtidas voltagem de ruptura (V_R) menor que 250 Volts e baixa corrente de fuga ($10^{-7} \text{ A} < I_F < 10^{-8} \text{ A}$).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O maior valor de coeficiente de não-linearidade (α) observado para as amostras sinterizadas com atmosfera rica em oxigênio está relacionado à formação de defeitos no contorno de grão que induzem o transporte de massa e favorecem diretamente a uma maior densificação das amostras. A densificação gera contorno de grão, aumentando o número de barreiras de potencial que são responsáveis por oferecer resistência à passagem de corrente elétrica, que é armazenada no interior do grão até atingir a capacidade máxima, ocorrendo então a “ruptura” do material em uma determinada tensão chamada de “tensão de ruptura”. A formação de maior número de barreira de potencial efetiva dificulta a passagem de corrente elétrica e pode ser constatada pelo aumento da tensão de ruptura, indicando o acréscimo da capacidade de bloqueio da corrente elétrica.

É possível também observar que os filmes sinterizados em fluxo de oxigênio apresentaram valores de corrente de fuga (I_F) menor que dos filmes sinterizados em atmosfera ambiente. Sendo assim, os valores calculados para a I_F corroboram com os dados que indicam maior quantidade de barreira de potencial, aumentando a capacidade de bloquear a passagem de corrente elétrica, diminuindo assim a perda de corrente (I_F).

Para a análise da aplicação como varistor os filmes sinterizados em atmosfera de O_2 apresentaram melhor resultado, para os filmes de (Zn,Nb)- SnO_2 foram obtidos coeficiente α na faixa de 8,5 a 11 e para os filmes de (Co,Nb)- SnO_2 coeficiente de não-linearidade de 11,4 e 15,1 respectivamente, para os filme depositado por 30 e 40 segundos. A atmosfera rica em O_2 promove regular crescimento dos grãos, e defeitos que geram transporte de massa que diminuem a porosidade dos materiais. Os filmes dopados com cobalto apresentaram menor corrente de fuga que os filmes dopados com zinco, $\sim 10^{-8}$ A/cm² e $\sim 10^{-5}$ A/cm² respectivamente. Ambos os sistemas apresentam potencialidade para aplicação varistor, apresentando uma tensão de ruptura menor que 250 Volts.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências de fomento pelo suporte financeiro deste projeto de pesquisa FAPESP 2014/11314-9, CNPq, CEPID/CDMF-FAPESP 2013/07296-2.

REFERÊNCIAS

BESRA, L.; LIU, M. **A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)**. Progress in Materials Science, v. 52, n. 1, p. 1-61, 2007.

BRANKOVIC, G.; BRANKOVIC, Z.; DAVOLOS, M. R.; CILENSE, M.; VARELA, J. A. **Influence of the common varistor dopants (CoO, Cr₂O₃ and Nb₂O₅) on the structural properties of SnO₂ ceramics**. Materials Characterization, v. 52, n. 4/5, p. 243-251, 2004.

BUENO, P. R.; PIANARO, S. A.; PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy.** Journal of Applied Physics, v. 84, n. 7, p. 3700-3705, 1998.

CAPRONI, E.; MUCILLO, R. **Aplicação da técnica de deposição eletroforética para a obtenção de tubos cerâmicos de zircônia-ítria.** Cerâmica, v. 58, p. 131-136, 2012.

CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; GOUVÊA, D.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide.** Journal of the American Ceramic Society, v. 79, n. 5, p. 799-804, 1996.

CORNI, I.; RYAN, M. P.; BOCCACCINI, A. R. **Electrophoretic deposition: from traditional ceramics to nanotechnology.** Journal of the European Ceramic Society, v. 28, n. 7, p. 1353-1367, 2008.

CLARKE, D. R. **Varistor ceramics.** Journal of the American Ceramic Society, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.

CHOI, S. W.; KATOCH, A.; ZHANG, J.; KIM, S. S. **Electrospun nanofibers of CuO-SnO₂ nanocomposite as semiconductor gas sensors for H₂S detection.** Sensors and Actuators, B: Chemical, v. 176, p. 585-591, 2013.

DHAGE, S. R.; RAVI, V.; YANG, O. B. **Varistor property of SnO₂-CoO-Ta₂O₅ ceramic modified by barium and strontium.** Journal of Alloys and Compounds, v. 466, n. 1/2, p. 483-487, 2008.

FENG, H.; PENG, Z.; FU, X.; FU, Z.; WANG, C.; QUI, L.; WAO, H. **Effect of SnO₂ doping on microstructural and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁ based varistor ceramics.** Journal of Alloys and Compounds, v. 509, n. 25, p. 7175-7180, 2011.

FURTADO, J. G. M. **Correlações entre fenômenos de grão e de contornos de grão e o desempenho de cerâmicas varistoras.** 2005. 225 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

GAPONOV, A. V.; GLOT, A. B.; IVON, A. I.; CHACK, A. M.; JIMENEZ-SANTANA, G. **Varistor and humidity-sensitive properties of SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃ ceramics with V₂O₅ addition.** Materials Science and Engineering B, v. 145, n. 1/3, p. 76-84, 2007.

GUPTA, T. K. **Application of zinc oxide varistors.** Journal of the American Ceramic Society, v. 73, n. 7, p. 1817-1840, 1990.

HARBACH, F.; NIENBURG, H. **Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions-I. Basic concepts and application to zirconia.** Journal of the European Ceramic Society, v. 18, n. 6, p. 675-683, 1998a.

HARBACH, F.; NIENBURG, H. **Homogeneous functional ceramic components through electrophoretic deposition from stable colloidal suspensions – II. Beta-alumina and concepts for industrial production.** Journal of the European Ceramic Society, v. 18, n. 6, p. 685-692, 1998b.

LEE, H. J.; KIM, C. D.; KANG, S. H.; KIM, W.; LEE, J. S.; CHUNG, G. S. **Influence of sintering temperature on conduction behaviors for CoO- and ZnO- doped SnO₂ varistor ceramics.** Journal of the Korean Physical Society, v. 49, n. 6, p. 2423-27, 2006.

LEITE, D. R.; CILENSE, M.; ORLANDI, M. O.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. **The effect of TiO₂ on the microstructural and electrical properties of low voltage varistor based on (Sn,Ti)O₂ ceramics.** Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science, v. 207, n. 2, p. 457-461, 2010.