



Tema: Materiais cerâmicos, compósitos e poliméricos

CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E COMPORTAMENTO ELÉTRICO DE CERÂMICAS VARISTORAS À BASE DE ZnO-SnO₂*

Juliana Mesquita de Andrade¹

Rodrigo Dias²

José Geraldo de Melo Furtado³

Fernando Cosme Rizzo Assunção⁴

Resumo

Em sistemas cerâmicos policristalinos as homojunções e heterojunções podem apresentar comportamento elétrico desde completamente ôhmico até com elevada característica retificadora, que no limite é a base do comportamento varistor, o qual é o dispositivo de proteção de sistemas e equipamentos eletro-eletrônicos contra sobretensões mais utilizado. Os óxidos de zinco (ZnO) e de estanho (SnO₂) são, individualmente, base dos varistores com melhores comportamentos elétricos. Este trabalho, com base nas caracterizações estruturais por técnicas de microscopia eletrônica de varredura e análises termodilatométricas, e na caracterização elétrica e dielétrica, avalia as propriedades varistoras de cerâmicas à base do sistema misto ZnO-SnO₂. Verifica-se a formação de um sistema polifásico apresentando homojunções e heterojunções com diferentes características morfológicas e graus de densificação, exibindo ainda comportamento eletrotérmico com predomínio de características varistoras em função da dopagem da matriz mista ZnO-SnO₂. Os resultados obtidos evidenciam a tendência da formação de espinélio (Zn₂SnO₄) em presença de grãos de SnO₂ e do estabelecimento de comportamento varistor (coeficiente de não-linearidade > 10), que pode ser aperfeiçoado por dopagem adicional e por tratamentos térmicos, principalmente quanto à redução da corrente de fuga e da ampliação e estabilização da região não-linear da curva tensão x corrente elétrica.

Palavras-chave: Varistores; Cerâmicas varistoras; Cerâmicas eletrônicas; Óxidos metálicos; Caracterização microestrutural; Comportamento elétrico.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTIC AND ELETRIC COMPORTAMENT OF VARISTOR CERAMICS BASED ZnO-SnO₂

Abstract

In polycrystalline ceramic systems the homojunctions and heterojunctions can present electric behavior from completely ohmic until high rectifying characteristic, that the limit is based varistor behavior, which is the protection device of systems and electronic equipments against overvoltages more used. The zinc oxide (ZnO) and of tin (SnO₂) are, individually, basis of varistors with better electrical behaviors. This work, based on structural characterizations by techniques scanning electron microscopy and termodilatométric analyzes, and the electrical and dielectric characterization, evaluating the varistor properties of ceramics based mixed system ZnO-SnO₂. There is the formation of a multiphase system having homojunctions and heterojunctions with different morphological characteristics and densification degree, still showing electrothermal behavior with predominant characteristic varistor function of doping in the mixed matrix ZnO-SnO₂. The results obtained evidence the trend of spinel formation (Zn₂SnO₄) in the presence of SnO₂ grains and the establishment of varistor behavior (coefficient of non-linearity > 10), can be improved by additional doping and heat treatment, mainly on the reduction of leakage current and expansion and stabilization of non-linear region of the curve voltage x current.

Keywords: Varistor; Varistor ceramics; Electronic ceramics; Metal oxides; Microstructural characterizations; Electrical behavior

¹ DSc, Departamento de engenharia de materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Físico, Técnico de laboratório, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³ DSc, Pesquisador, Departamento de Tecnologias Especiais, Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ DSc, Professor titular, Departamento de engenharia de materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

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 e um exemplo recente de aplicação para homojunção foi proposto por Feng *et al.* [1], 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.* [2] mostraram que homojunções p-n de ZnO podem ser utilizadas como sensor de hidrogênio. Já Zhifeng *et al.* [3,4] realizaram um estudo sobre a emissão de luz UV de uma heterojunção de n-ZnO/p-Si com a presença de uma fase intergranular ($Mg_xZn_{1-x}O$) [5]. Dhananjay *et al.* [6,7], mostraram que uma heteroestrutura de $CuInSe_2/ZnO$ apresenta boas propriedades de crescimento e de transporte para aplicação em célula solar fotovoltaica [8]. Já Lee *et al.* [9], desenvolveram a aplicação da heterojunção AlGaAs/GaAs como transistores bipolares. Bihui *et al.* [10], realizaram um estudo sobre uma heterojunção de $Zn_2SnO_4-SnO_2$ e obtiveram excelentes propriedades fotovoltaicas.

Como pôde ser observado, o estudo e a aplicação de homojunções e heterojunções tem sido exaustivamente pesquisado. 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 [11].

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 [12,13]. 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 cristalocímica, 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 [14,15].

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 domínio 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.

O presente trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de sistemas cerâmicos policristalinos à base de ZnO e SnO_2 e para a compreensão dos mecanismos de formação das homojunções e heterojunções formadas nesse sistema material e

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



suas relações com o comportamento varistor. Principalmente no que diz respeito à influência da cinética de sinterização sobre as características elétricas e microestruturais do dispositivo cerâmico. Verificando assim a possibilidade do sistema binário ZnO-SnO₂ se constituir em base de novas cerâmicas varistoras. Os tipos de transporte de carga são estudados, pois a variedade na morfologia microestrutural proporciona várias possibilidades de comportamento eletrotérmico, podendo gerar boas características varistoras (baixa corrente de fuga, mesmo em elevada tensão de chaveamento e elevado coeficiente de não-linearidade para elevadas densidades de corrente elétrica) ou pode não ocorrer formação da dupla barreira de potencial, apresentando características ôhmicas, retificadoras ou isolantes. Dessa forma, a pesquisa considerada se insere na linha de estudo de cerâmicas com características varistoras, procurando investigar as condições de formação de homo e heterojunções, suas características eletrotérmicas e seus aspectos de degradação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As composições utilizadas para o preparo das cerâmicas varistoras podem ser genericamente representadas por (equação 1):



Sendo o percentual molar (100.x, onde x é a fração molar) igual tanto para o ZnO quanto para o SnO₂. Já os dopantes tiveram seus percentuais fixados em: (1%mol) Co₃O₄, (0,5%mol) Pr₆O₁₁ e (0,05%mol) Ta₂O₅. Para cada composição química foi dada a seguinte designação (Tabela 1).

Tabela 1. Nomenclatura dada para cada amostra

| Designação | Composição Química (%Mol) |
|------------|--|
| Zs | 50.Zno + 50.Sno ₂ |
| Zsc | 49,5.Zno+49,5.Sno ₂ +1.Co ₃ O ₄ |
| Zscp | 49,25.Zno+49,25.Sno ₂ +1.Co ₃ O ₄ +0,5.Pr ₆ O ₁₁ |
| Zscpta | 49,225.Zno+49,225.Sno ₂ +1.Co ₃ O ₄ +0,5.Pr ₆ O ₁₁ +0,05.Ta ₂ O ₅ |

A base (ou matriz) composta por ZnO e SnO₂ foi escolhida devido às características varistoras associadas aos dois óxidos metálicos. A literatura mostra bons resultados quando se trata da dopagem com ZnO em matriz de SnO₂ com relação a melhoramentos na densificação e nas propriedades varistoras. E, além disso, este trabalho tem como objetivo a obtenção de uma microestrutura formada por homojunções e heterojunções associadas a essas matrizes, para um estudo a respeito do comportamento do transporte de cargas através delas e suas influências sobre as características varistoras e o respectivo desenvolvimento microestrutural.

Os dopantes utilizados foram escolhidos devido às seguintes características: o Co₃O₄ é responsável pela intensificação da característica não-ôhmica e eleva a densificação do material, sendo usado como dopante tanto em varistores à base de ZnO quanto de SnO₂; o Pr₆O₁₁ devido ao seu bom desempenho na formação de uma estrutura básica mais homogênea (rede de camadas intergranulares) em sistemas à base de ZnO, proporcionando elevada densificação (sendo ele o agente promotor de formação de fase líquida durante a sinterização do sistema ZnO- Pr₆O₁₁); e o Ta₂O₅ que influencia no transporte de carga pelo grão e contorno de grão e na formação da barreira de potencial em sistemas à base de SnO₂.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Para a obtenção das peças cerâmicas (amostras) utilizadas neste estudo foi empregado o método cerâmico convencional, que consiste na mistura das quantidades adequadas dos pós dos óxidos metálicos que entram na composição de cada cerâmica varistora. Primeiramente os óxidos foram pesados e depositados em gral de ágata, onde foram misturados por 30 min no intuito de obter homogeneidade. Após a homogeneização, a mistura foi colocada no moinho de bolas para uma mistura exaustiva de 48 h, com o uso de álcool isopropílico. Para a mistura no moinho de bolas foi utilizada a proporção mássica de 1/10 entre pó cerâmico e corpos moedores. Foram preparadas duas bateladas de 50g cada uma.

Cada mistura (formulação) umidificada obtida na etapa anterior passou pelo processo de secagem em forno tubular (90°C por 2 h). Uma alíquota do pó seco foi levada para análise de DTA (análise térmica diferencial) e TGA (análise termogravimétrica) para ser verificada a temperatura adequada de sinterização. Outra alíquota foi reservada para a dilatometria (realizada a uma taxa de aquecimento constante e igual a 5°C/min), com intuito de obter um maior entendimento sobre os mecanismos de sinterização e de densificação envolvidos no processo. Em seguida, passou pela etapa de calcinação (800 °C por 1h, taxa de aquecimento 5°C/min), para se obter uma composição química adequada para as etapas seguintes de produção da pastilha varistora.

Após esta etapa cada mistura foi cominuída e homogeneizada em gral de ágata e passou por um processo de conformação através da prensagem uniaxial a seco em uma matriz de aço, que consistiu de um ciclo de prensagem lento, com um patamar de repouso (± 30 s) a cada adição de 1 ton na pressão e um tempo maior de repouso (± 2 min) na pressão máxima (4 ton), seguido de uma liberação lenta da pressão. A quantidade de pó usada na conformação de cada pastilha foi de aproximadamente 0,900 g ($\pm 0,005$ g).

A sinterização das pastilhas obtidas após a conformação do pó cerâmico (corpo a verde) foi realizada em forno tipo caixa sob atmosfera normal (ar), com dois patamares de aquecimento: 900°C por 1h e 1340°C por 2h. Alíquotas de cada amostra sinterizada foram analisadas por difração de raios-X (DRX) para identificação das fases formadas durante a sinterização. As pastilhas obtidas e utilizadas na caracterização elétrica e microestrutural possuem uma espessura média de 1,6 mm, um diâmetro médio de 12,6 mm e uma área de seção reta média de 1,25 cm².

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Microestrutural

Na primeira etapa do processamento cerâmico os óxidos foram misturados com intuito de se obter uma mistura homogênea de pós cerâmicos. Para a melhor compreensão do comportamento da mistura durante a sinterização foi realizada análise térmica (ATG e ATD) para cada composição estudada.

Como pode ser observado na Figura 1 há inicialmente um decréscimo de massa associado à perda de umidade, porém a partir de 1200°C ocorre outra perda considerável associada à volatilização do ZnO [16]. Já na observação da Figura 1 (a) pode-se inferir que ocorre a formação de uma fase espinélio (Zn₂SnO₄) entre o ZnO e SnO₂ denotada pelo evento endotérmico um pouco acima dos 1300°C [17]. Quando adicionado Co₃O₄ na composição química, nota-se em todas as composições uma pequena redução de massa por volta da temperatura de 950°C.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Essa redução ocorre devido à decomposição do Co_3O_4 em CoO e Co_2O_3 , como pode ser observado na Figura 1b. Adicionado o Pr_6O_{11} há formação de fase líquida (Figura 1c), o que é de grande importância para o processo de sinterização, pois facilita a distribuição dos dopantes nos contornos de grão e promove o incremento da densificação [18]. Com a composição completa, onde o Ta_2O_5 faz parte da composição química, o comportamento não se altera quando comparado ao da composição ZSCP.

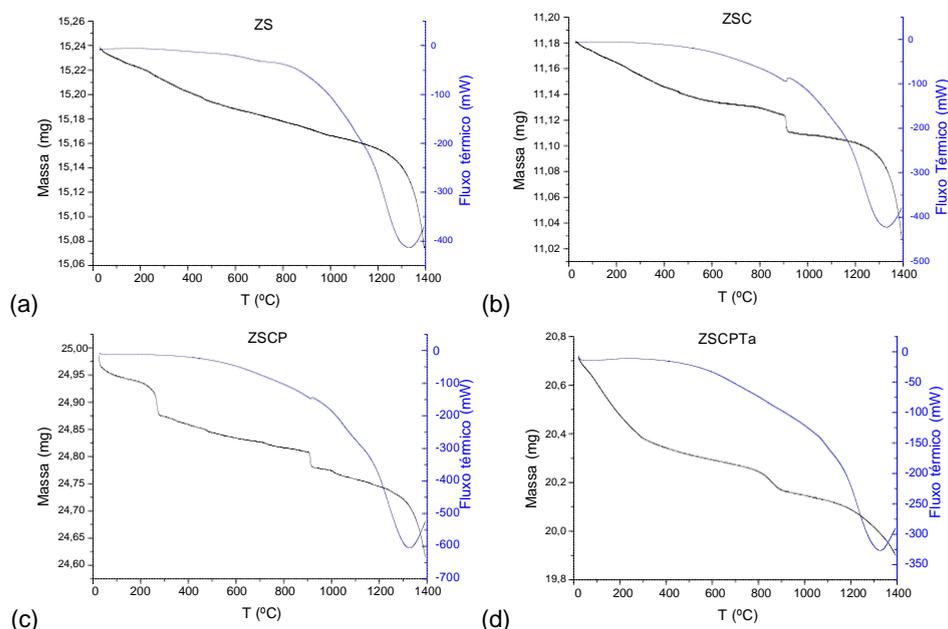


Figura 1. Resultados de análise térmica (ATD e ATG): (a) ZS μm ; (b) ZSC μm ; (c) ZSCP μm ; (d) ZSCEPTa μm (orientação exotérmica para cima).

Para compreender o comportamento da mistura dos óxidos, foi realizada a mistura somente dos óxidos que compõem a matriz e depois a adição gradual dos dopantes, como pode ser verificado na Figura 2. Observa-se que quando ocorre a mistura entre os óxidos que compõem a matriz (ZnO e SnO_2), a amostra apresenta um grau de densificação máximo superior aos dos óxidos separados. Tal resultado está associado, em parte, à dopagem do SnO_2 com o ZnO . O zinco promove a formação de vacâncias de oxigênio que contribui para uma maior densificação [19]. Além disso, pode também ter sido favorecido o rearranjo das partículas com propriedades superficiais diferentes. Quando adicionado o óxido de cobalto, ocorre uma elevação no grau de densificação máximo para aproximadamente 98%. Vários autores estudaram o efeito do óxido de cobalto (CoO) na sinterização do SnO_2 [19] e observaram que a formação de vacâncias de oxigênio pela substituição do íon Sn^{4+} por íons Co^{2+} favorece o processo de difusão e aumenta a densificação. Quando o grau de densificação é superior a 90% observa-se a formação de um patamar, tal patamar é explicado na literatura pelo fato do excesso de cobalto ser segregado nos contornos de grão [14]. Quando é adicionado o óxido de praseodímio, o grau de densificação máximo não foi alterado e se mantém por volta de 98%, porém no estágio inicial a taxa de densificação foi superior a 25 s^{-1} e o grau de densificação foi superior a 80%. Este resultado mostra que com a adição deste óxido, mecanismos que promovem a densificação foram intensificados, daí a elevação da taxa de densificação, bem como ocorreu melhor distribuição do cobalto, uma vez que a transição característica foi amenizada. A literatura mostra que, para a matriz ZnO , o

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

uso de óxidos de terras-raras promove a sinterização em presença de fase líquida o que contribui para a densificação e distribuição homogênea dos dopantes pelos contornos de grão [20]. Com adição do óxido de tântalo não ocorreram mudanças significativas no resultado de dilatométrica, assim como havia ocorrido com os resultados de análise térmica, o que condiz com a literatura, pois este óxido tem como função fundamental elevar as características não-lineares de sistemas à base de SnO₂ [19].

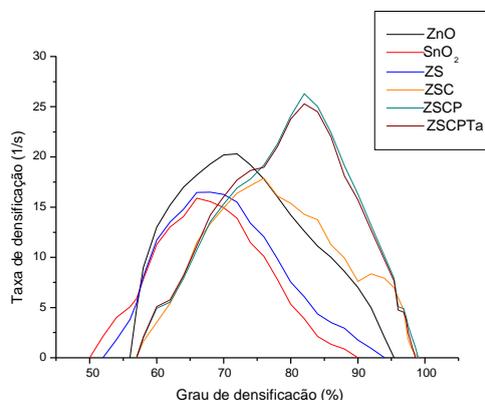


Figura 2. Resultados de análise de dilatométrica: ZS; ZSCP; ZSCPta.

Depois do estudo a respeito do comportamento da mistura dos óxidos com relação à densificação e ao tratamento térmico, foi realizada a análise de MEV e EDS para verificação da microestrutura e composição química elementar. Através do resultado da análise térmica da amostra ZSCPta foi determinada a temperatura de sinterização. Ocorre um evento endotérmico um pouco acima dos 1300°C que está associado à formação de uma fase espinélio (Zn₂SnO₄) entre o ZnO e SnO₂, portanto a amostra foi sinterizada a 1340°C. A Figura 3 mostra o resultado da análise de MEV para a amostra ZSCPta e a Figura 4 mostra os resultados de EDS e DRX.

Nas Figuras 3a e 3b é possível verificar a formação de homojunções e heterojunções, porém esta microestrutura é rodeada por uma matriz porosa constituída por uma única fase (Figura 3c). Comparando este resultado com de um varistor comercial, observa-se que os varistores comerciais apresentam uma microestrutura mais complexa (Figura 3d), tal microestrutura é composta por grãos de ricos em zinco, uma fase espinélio entre zinco e bismuto nas junções e dependendo do dopante, como por exemplo, o antimônio, há presença de maclas. Já o varistor apresentado neste trabalho apresentou uma microestrutura diferenciada do usual, favorecendo a formação de regiões com grãos com composições químicas diferentes que deram origem a homojunções e heterojunções na microestrutura.

Para compreender a formação das diferentes regiões foi realizado o EDS pontual, como mostra a Figura 4. Na matriz porosa (região mais clara) há predominância do Sn (Figura 4c), nas regiões mais escuras há indicação da formação de uma fase composta por Zn e Sn. Este resultado condiz com o resultado análise térmica desta amostra (Figura 1d), onde se observa uma transição exotérmica para temperaturas em torno de 1300 °C, tal transição está associada à fase espinélio formada entre o óxido de estanho e o óxido de zinco e pode ser comprovado na literatura [17]. Para confirmar a presença de uma fase espinélio foi realizada a análise de difração de raios-X (Figura 4d), e como pode ser observada tal fase foi formada.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

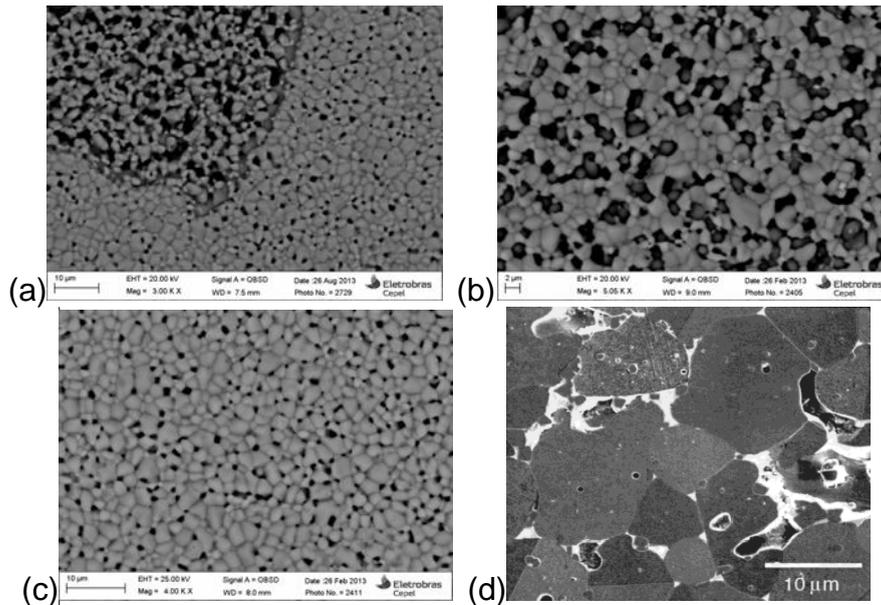


Figura 3. Fotomicrografias (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa: (a) Presença de uma matriz porosa e uma região formada por heterojunções; (b) Região com presença de heterojunções; (c) Matriz porosa; (d) Varistor comercial.

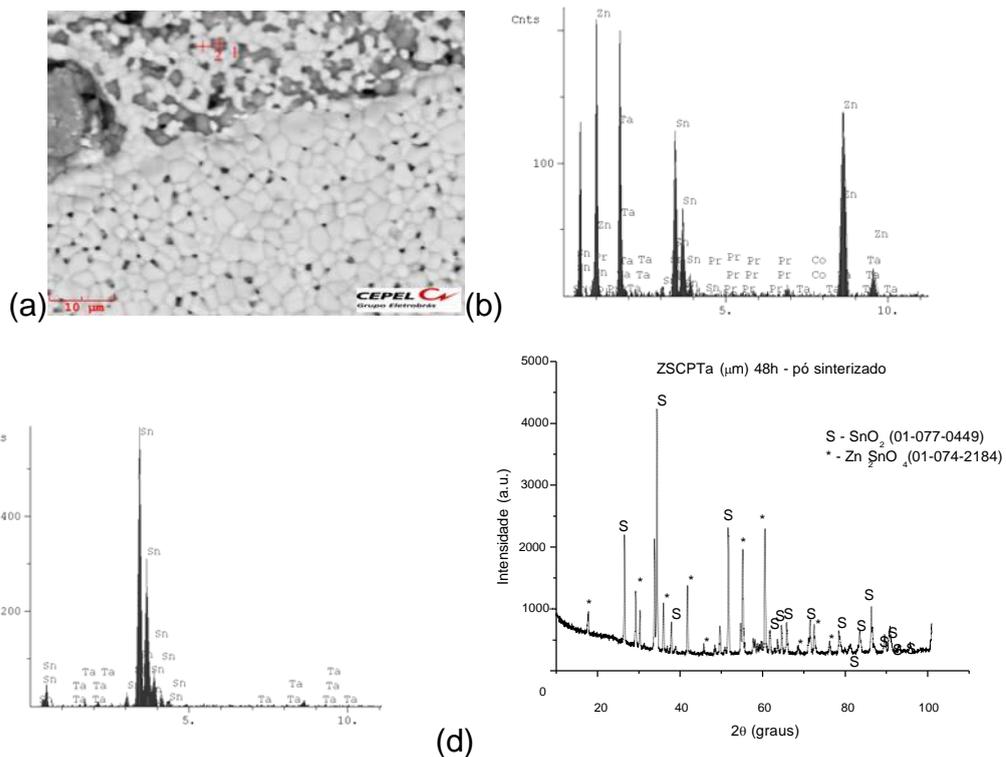


Figura 4. (a) Fotomicrografia (MEV) da superfície polida da amostra ZSCPTa; (b) Espectro EDS característico da região escura; (c) Espectro EDS característico da região mais clara; (d) Difração de raios-X.

3.2 Caracterização Elétrica

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

Para verificar o comportamento de transporte de carga da amostra foram obtidas as curvas capacitância e de tensão versus corrente. Na curva de capacitância (Figura 5a), nota-se que a amostra apresentou comportamento próximo do semiconductor. Para a compreensão destas curvas foi utilizada a análise de Mott-Schottky, onde quanto mais contínua for a curva maior caráter semiconductor a amostra irá apresentar. Observa-se que a partir de 20 V as curvas de 25°C e 100°C começam a se distanciar, este fato está associado à emissão termiônica mostrada na literatura [21].

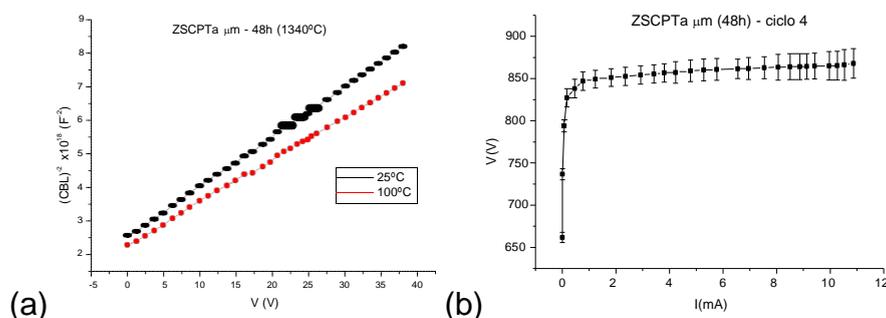


Figura 5. (a) Curva $V \times I$ característica; (b) Curvas de capacitância contra tensão.

Tabela 2. Parâmetros varistores

| Amostras | Parâmetros | | |
|----------|----------------|--------------|-----------------------------------|
| | α | E_R (V/cm) | J_F ($\mu\text{A}/\text{cm}$) |
| ZS | $1,3 \pm 0,3$ | NFM | $98,9 \pm 9,2$ |
| ZSC | $3,9 \pm 2,2$ | 482 ± 25 | $94,8 \pm 8,5$ |
| ZSCP | $8,9 \pm 2,4$ | 523 ± 18 | $72,0 \pm 5,4$ |
| ZSCPTa | $16,7 \pm 1,4$ | 198 ± 23 | $56,1 \pm 4,9$ |

Analisando um pouco melhor a Figura 5b nota-se um comportamento típico varistor, distante do comportamento ôhmico e com coeficiente de não-linearidade superior a 10 e baixa corrente de fuga (Tabela 2). A microestrutura desta amostra é formada por uma matriz de heterojunções, tais junções acontecem devido a contatos entre grãos ricos em estanho e grãos de uma fase espinélio (Zn_2SnO_4) entre o estanho e o zinco. Tal microestrutura apresenta comportamento não-linear e estável para elevadas tensões. Logo a adição do óxido de tântalo favorece a estabilidade em elevadas tensões assim como a combinação do cobalto na questão do favorecimento da formação da camada de depleção (diferença entre grão e cerne do grão) e no aumento do grau de densificação. Como observado na análise de dilatométrica, ocorre uma transição quando o grau de densificação está em torno de 95%, que corresponde à segregação do cobalto no contorno de grão favorecendo o papel deste dopante na formação da camada de depleção.

* Contribuição técnica ao 69^o Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14^o ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

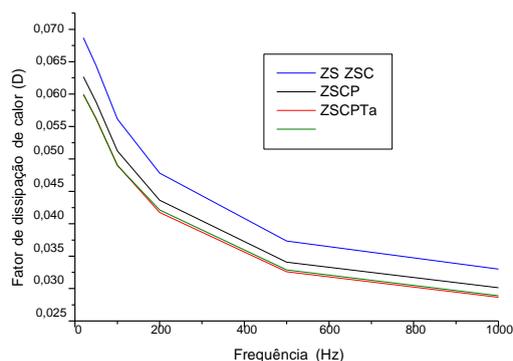


Figura 6. Fator de dissipação de calor versus frequência da corrente alternada para as amostras ZS, ZSC, ZSCP, ZSCPTa.

Tabela 3. Características da camada de depleção (inferidas a partir de medições de capacitância contra tensão)

| Amostras | Parâmetros | | |
|----------|--|-----------------|-----------------|
| | N_D ($\times 10^{22}$) (m^{-3}) | | |
| | 25°C | 100°C | 150°C |
| ZC | 6,94 \pm 0,45 | NFM | NFM |
| ZS | 4,23 \pm 0,18 | 5,97 \pm 0,26 | 7,75 \pm 0,32 |
| ZSC | 2,79 \pm 0,15 | 3,87 \pm 0,18 | 4,83 \pm 0,28 |
| ZSCP | 0,87 \pm 0,14 | 1,07 \pm 0,18 | 1,27 \pm 0,22 |
| ZSCPTa | 0,23 \pm 0,04 | 0,26 \pm 0,05 | 0,32 \pm 0,05 |
| Amostras | N_{ES} ($\times 10^{16}$) (m^{-2}) | | |
| ZS | 4,79 \pm 0,35 | 5,03 \pm 0,28 | 5,14 \pm 0,56 |
| ZSC | 1,03 \pm 0,12 | 1,26 \pm 0,15 | 1,49 \pm 0,18 |
| ZSCP | 1,67 \pm 0,18 | 1,84 \pm 0,18 | 2,17 \pm 0,20 |
| ZSCPTa | 2,36 \pm 0,18 | 2,58 \pm 0,23 | 3,19 \pm 0,26 |

Já para as curvas apresentadas na Figura 6, nota-se que o fator de qualidade aumenta à medida que os dopantes vão sendo adicionados. Tal resultado está associado aos apresentados na Tabela 3, que mostra a redução da concentração de doadores e um aumento na concentração de estados interfaciais para a adição destes dopantes. Como mencionado, a redução da concentração de doadores diminui a corrente de fuga e o aumento da concentração de estados interfaciais eleva o comportamento semicondutor; e todos estes fatores levam a melhora do fator de qualidade.

4 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento desta pesquisa pode-se concluir que no estudo a respeito do desenvolvimento microestrutural das homojunções e heterojunções, verificou-se que a temperatura de sinterização adequada é de 1340°C. Nestas condições a volatilização do ZnO associada ao caráter catalítico do SnO₂ foi inibida. Para amostra submetida a este ciclo, grãos ricos em estanho formaram heterojunções ao se conectarem a grãos de uma fase espinélio (Zn₂SnO₄). Com relação à caracterização elétrica a amostra ZSCPTa apresentou caráter não-ôhmico. Este comportamento pode ser comprovado pela curva V x I que apresentou as três regiões típicas (pré-ruptura, ruptura e retorno) bem definidas, assim como pela curva C x V que mostrou comportamento semicondutor. O fator de qualidade foi

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



satisfatório. A redução da concentração de doadores diminui a corrente de fuga e o aumento da concentração de estados interfaciais eleva o comportamento semicondutor; e todos estes fatores levam a melhora do fator de qualidade.

Agradecimentos

Agradeço à PUC-Rio e ao CEPEL (Centro de Pesquisa de Energia Elétrica) que proporcionaram os recursos necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Feng S, Chong XS, Shuang PW, Bing HL, Zhen ZZ. Ultraviolet photodetectors fabricated from ZnO p-i-n homojunction structures. *Materials Chemistry and Physics*. 2011;129:27-29.
- 2 Hazra SK, Basu S. Hydrogen sensitivity of ZnO p-n homojunctions. *Sensors and Actuators B*. 2006;117:177-182.
- 3 Zhifeng S, Long Z, Xiaochuan X, Wang Z, Hui W, Jin W, Xin D. Effect of MgZnO barrier layer on the UV emission of n-ZnO/p-Si. *Journal of Luminescence*. 2011;131:1645-48.
- 4 Shu TY, Min HH, Yang ML. Fabrication of transparent p-NiO/n-ZnO heterojunction devices for ultraviolet photodetectors. *Solid-State Electronics*. 2011;63(1):37-41.
- 5 Masuko K, Ashida A, Yoshimura T, Fujimura N. Electron transport properties of Zn_{0,88}Mn_{0,12}O/ZnO modulation-doped heterostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2009; 27.
- 6 Dhananjay J, Nagaraju SB, Krupanidhi. Growth and transport properties of CuInSe₂/ZnO heterostructure solar cell. *Materials Science and Engineering B*. 2006;127:12-16.
- 7 Dhananjay J, Nagaraju SB, Krupanidhi. Temperature dependent transport properties of CuInSe₂/ZnO heterostructure solar cell. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006;67:1636-42.
- 8 Nikale VM, Shinde SS, Babar AR, Bhosale CH, Rajpure KY. The n-CdIn₂Se₄/p-CdTe heterojunction solar cells. *Solar Energy*. 2011;85:1336-42.
- 9 Lee JG, Oh TK, Kim B, Kang BK. Emitter structure of power heterojunction bipolar transistor for enhancement of thermal stability. *Solid-State Electronics*. 2001;45:27-33.
- 10 Bihui L, Lijuan L, Ting X, Xiaoyan H, Lu L, Jianbo W, Yiwen T. Zn₂SnO₄-SnO₂ heterojunction nanocomposites for dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011;509:2186-91.
- 11 Alferov ZI, Kroemer H, Kilby SJ. The Nobel Prize in Physics. 2000.
- 12 Einzinger R. Grain junction properties of ZnO varistors. *Applications of Surface Science*. 1979;3:390-408.
- 13 Einzinger R. Metal oxide varistor action – a homojunction breakdown mechanism. *Applications of Surface Science*. 1978;1:329-340.
- 14 Furtado JGM. Correlações entre fenômenos de grão e de contornos de grão e o desempenho de cerâmicas varistoras. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2005.
- 15 Furtado JGM, Saléha LA, Serrab ET. Microstructural evaluation of rare-earth-zinc oxide-based varistor ceramics. *Materials Research*. 2005;8(4):425-429.
- 16 Gupta TK. Application of zinc oxide varistors. *Journal of American Ceramic Society*. 1990;73(7):1817-40.
- 17 Mihaiu S, Atkinson I, Mocioiu O, Toader A, Tenea E, Zaharescu M. Phase formation mechanism in the ZnO-SnO₂ binary system. *Revue Roumaine de Chimie*. 2011;56(5):465-472.
- 18 Lee Y-S, Liao K-S, Tseng T-Y. Microstructure and Crystal Phase of Praseodymium Oxide in Zinc Oxide Varistor Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996;79(9):2379-84.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



- 19 Li CP, Wang JF, Su WB, Chen HC, Wang WX, Zang GZ, Xu L. Nonlinear electrical properties of $\text{SnO}_2\text{-Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$ varistors. *Ceramics International*. 2002;28(5):521-526.
- 20 Kazuo M, Kouichi T, Ikuo N. Non-ohmic properties of ZnO-rare earth metal oxide- Co_3O_4 ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1977;16:1361-68.
- 21 Clarke DR. Varistor Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*. 1999;82(3):485-502.

* *Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.*