

Varistores à base de WO_3 – revisão WO_3 -based varistors – a review

Marcelo Moizinho Oliveira², Pedro Alberto Pavão Pessoa¹,
Ronilson Lopes Brito¹, José Hilton Gomes Rangel²,
Jomar Sales Vasconcelos², Elson Longo³

¹IFMA – Campus Caxias, R. Gil Macieira s/n, km 2, Centro, Caxias, MA 65607-000
e-mail: pedro.pessoa@ifma.edu.br, ronilsonbrito@hotmail.com

²IFMA – DAQ – PPGEM, Av. Getúlio Vargas 04, S. Luís, MA 65030-005
e-mail: marcelo@ifma.edu.br, hiltonrangel@ifma.edu.br, jomar@ifma.edu.br

³CMDMC, LIEC, Instituto de Química, UNESP, C.P. 355, Araraquara, SP 14801-907
e-mail: elson@iq.unesp.br

RESUMO

Varistores são elementos que fazem parte do sistema de transmissão e distribuição de energia elétrica ou de instalações elétricas especiais. Estes dispositivos são amplamente produzidos variando a escala, dependendo de sua aplicação, como dispositivos de baixa voltagem, com poucos grãos, exibindo ruptura de alguns volts, a vários kilovolts como usado em para-raios em rede de distribuição de energia. A física de operação dos varistores tem sido amplamente estudada e tem elementos comuns como barreiras Schottky formado na junção metal/semicondutor. Vários estudos têm sido desenvolvidos a fim de obter cerâmicas varistoras para aplicação em alta e baixa tensão. Dentre esses estudos encontram-se os varistores a base de ZnO, SnO₂, TiO₂ e mais recentemente os de WO₃. Diferente das três composições citadas, os a base de WO₃ apresentam comportamento varistor intrínseco devido a presença das fases monoclinica e triclinica. A adição de dopantes doadores e aceitadores de elétrons e o tratamento térmico em diferentes atmosferas também alteram as propriedades não lineares desses sistemas, uma vez que influencia na formação da barreira Schottky. Neste estudo foi realizada uma revisão sobre trabalhos relacionados a nova composição de cerâmica varistora a base de óxido de tungstênio (WO₃).

Palavras-chave: propriedades elétricas, WO₃, varistores.

ABSTRACT

Varistors are elements that are part of electric power transmission and distribution systems or of special electrical installations. Varistors are manufactured in a wide variety of types, depending on their application, such as low-voltage devices with a layer of a few grains of thickness and low breakdown voltage, to varistors with a breakdown voltage of several kilovolts, such as those used in the lightning arresters of electric power distribution networks. Varistors, whose physical operation has been extensively studied, share common elements such as metal-semiconductor Schottky barrier junctions. Several studies have focused on the development of varistor ceramics for high and low voltage applications, including ZnO, SnO₂, TiO₂, and more recently, WO₃-based ceramics. Unlike the first three compositions, WO₃-based ceramics present an intrinsic varistor behavior because they contain monoclinic and triclinic phases. The addition of electron donor and acceptor dopants and heat treatments in different atmospheres also alter the non-linear properties of these systems, since they affect the formation of the Schottky barrier. This paper offers a review of the literature on the new varistor ceramic composition based on tungsten oxide (WO₃).

Keywords: electrical properties, WO₃, varistors.

1. INTRODUÇÃO

Varistores, resistores não ôhmicos ou ainda resistores variáveis, são elementos que fazem parte do sistema de transmissão e distribuição de energia elétrica ou de instalações elétricas especiais. Tais dispositivos atuam na proteção contra defeitos causados por sobretensões elétricas, que quando não amortecidas, colocam em perigo a integridade e funcionamento de uma instalação elétrica ao atingirem o isolamento das máquinas e aparelhos em geral.

Estes dispositivos são amplamente produzidos variando a escala, dependendo de sua aplicação, como dispositivos de baixa voltagem, com poucos grãos, exibindo ruptura de alguns volts, a vários kilovolts como usado em para-raios em rede de distribuição de energia.

O conceito básico essencial da ação de um varistor é que a característica corrente – tensão é controlada pela existência de uma barreira eletrostática no contorno de grão. O contorno de grão é assumido consistir de um mesmo material semiconductor, porém contendo defeitos e dopantes.

Os defeitos doadores dominantes estão na camada de depleção e os defeitos aceitadores dominantes estão no contorno de grão. As espécies de defeitos dominantes são: V_M' , V_M'' , V_O' , V_O'' , M_i' , M_i'' , D_M' e D_i' , onde M é metal e D_M' , D_i' são todos átomos doadores e aceitadores incorporados externamente, respectivamente. É também conhecido que as reações de oxidação do contorno de grão durante a pós-sinterização, ciclo de resfriamento, representa um fenômeno importante na ativação do contorno de grão.

O domínio tecnológico na obtenção de varistores à base de óxidos metálicos, depende muito do conhecimento da influência dos vários dopantes na microestrutura do óxido básico, para se obter as propriedades elétricas desejadas. Deste modo, o estudo deste dispositivo protetor, que compreende a microestrutura, o mecanismo de formação das fases cerâmicas, o mecanismo de condução elétrica e de degradação das propriedades, é fundamental para o avanço desta tecnologia.

Até a década de 30 os dispositivos utilizados na proteção de equipamentos contra sobretensões eram os retificadores de Selênio, empregados na proteção de sistemas telefônicos. Com a evolução tecnológica, surgiram novas aplicações para este dispositivo como, supressores de onda, em equipamentos de informática e na eletrônica, automobilística, telecomunicações e como maior aplicação nas linhas de transmissão e de distribuição de energia elétrica, como varistores nos para-raios.

Dispositivos eletrônicos modernos necessitam de sistemas não lineares com tensão nominal da ordem de 100 V ou inferiores, para proteção contra sobrecarga de tensão. Sendo assim o estudo de novas composições varistoras para aplicação em sistemas eletroeletrônicos que necessitem de um circuito de proteção com baixa tensão nominal vem sendo desenvolvidos.

Objetivou-se com este trabalho realizar uma revisão bibliográfica com respeito aos varistores à base de WO_3 verificando como as propriedades estruturais e elétricas desses sistemas variam com e sem dopagem de óxidos metálicos, bem como o tipo de tratamento térmico utilizado e a atmosfera em que o material foi sinterizado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O levantamento bibliográfico foi realizado por meio do site <https://apps.webofknowledge.com>, do período da primeira publicação em 1994 à 2015, bem como para as demais referências deste trabalho. Contudo as referências nas quais o WO_3 é a composição maioritária dos varistores foram publicadas até 2011. As palavras chaves utilizadas foram “varistors”, “varistor”, “ WO_3 ” e “tungsten oxide”. Nos artigos pesquisados avaliaram-se os coeficientes de não linearidade, campo elétrico de ruptura e fases presentes de cada sistema estudado pelos autores, verificando qual a influência dos dopantes nas propriedades varistoras. Por fim os dados foram agrupados em uma tabela em que é possível ver a influência dos dopantes nessas propriedades.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos anos 30, os retificadores foram substituídos por varistores à base de carbeto de Silício (SiC). Nesse período, foi publicado pela primeira vez um trabalho sobre o óxido de zinco e óxido de titânio (ZnO - TiO_2) que possuía propriedades não ôhmicas [1], culminando em 1969 com o desenvolvimento de varistores à base de ZnO [2], hoje o dispositivo mais usado comercialmente, cujo o funcionamento é semelhante ao diodo Zener “back-to-back”.

Com esta descoberta, vários estudos têm sido desenvolvidos com intuito de obter varistores mais eficientes e de baixo custo. Dentre os óxidos estudados encontram-se o Óxido de Zinco (ZnO) [2-4], Óxido de Estanho (SnO_2) [5-7], Titanato de Estrôncio ($SrTiO_3$) [8], Óxido de Titânio (TiO_2) [7-10] e varistores à base de Óxido de Tungstênio (WO_3) [11-16], cujos coeficientes de não linearidade (α) são comparáveis aos dos óxidos a base de $SrTiO_3$ e TiO_2 que estão na faixa de $2 \leq \alpha \leq 12$.

O WO_3 é um semiconductor do tipo n e sua estrutura cristalina depende da temperatura de processamento. Possui uma estrutura tetragonal (α - WO_3) a temperatura maior que 720 °C, entre 320 °C e 720 °C sua estrutura é ortorrômbica (β - WO_3), monoclinica (γ - WO_3) entre 17 °C e 320 °C, triclinica (δ - WO_3) entre - 40 °C e 17 °C e novamente monoclinica (ϵ - WO_3) abaixo de - 40 °C [17]. Tais dados são importantes, pois

em todos os trabalhos relacionados ao WO_3 , várias fases são mostradas por meio da difração de raios X, as quais afetam diretamente nas propriedades elétricas desse material. Esse óxido tem várias aplicações industriais, tais como em eletrocromismo, fotocromismos, sensores químicos e catalizadores [18-25]. Os materiais cerâmicos à base de WO_3 apresentam propriedades não-Ôhmicas, com características de varistores de baixa-tensão [11].

As adições de Na_2O e MnO_2 ao WO_3 conferiram características não lineares de tensão-corrente [11]. Nesse primeiro estudo os autores verificaram as propriedades elétricas e microestruturais do sistema WO_3 -0,5mol% Na_2O -x MnO_2 , fixaram o Na_2O e variaram o MnO_2 em: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 e 4,0 mol%. A adição de 1,5 mol% MnO_2 promoveu um decréscimo no valor do coeficiente de não linearidade (α) e a partir de 2,0 mol%, houve um aumento no α obtendo um valor em torno de 7. Os valores do campo elétrico de ruptura foram na faixa de $6 V.mm^{-1}$ a $10 V.mm^{-1}$, região de baixa tensão. Os autores também observaram que havia a presença de uma fase intergranular (secundária) tungstanato de manganês, $MnWO_4$, e tungstanato de sódio, Na_xWO_3 , este último responsável pela formação de uma fase líquida no contorno de grão, durante a sinterização.

Nesse primeiro trabalho não foi discutido o efeito da adição dos dopantes nos tipos de junções p-n e nem de outros mecanismos que podem levar as propriedades não ôhmicas destes materiais. Porém numa análise desse trabalho por meio da notação Kröger-Vink, é possível observar que a adição de sódio e manganês geram defeitos negativos e vacâncias de oxigênio, que são os responsáveis pela característica varistora e auxiliam na sinterização do material respectivamente. As equações (1) e (2) mostram a formação desses defeitos.



A Figura 1 ilustra esses defeitos gerados segundo o modelo proposto por Gupta [3] os quais podem ser adaptados às equações (1) e (2).

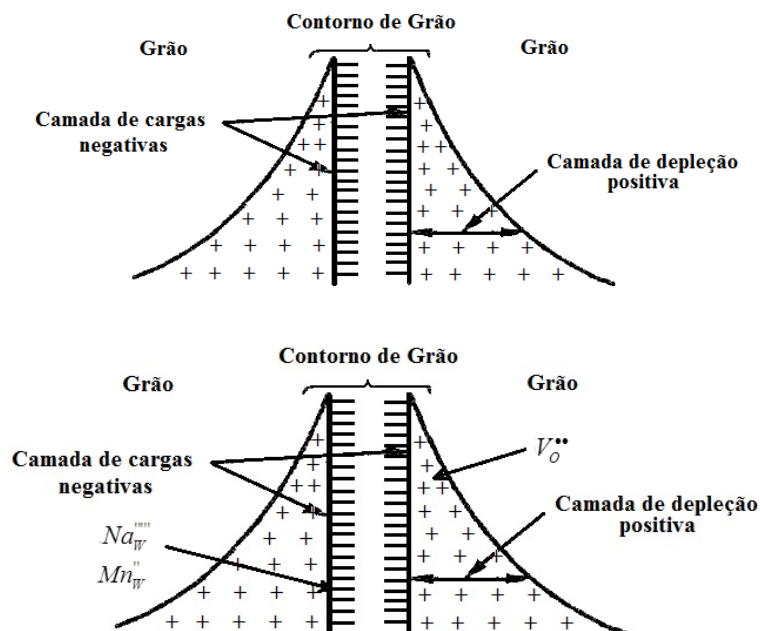


Figura 1: Modelo de Schottky para barreira de potencial em varistores a base de ZnO, adaptado de [3].

Os autores também verificaram a adição de Al_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 e Na_2O em WO_3 e observaram que esses dopantes melhoram a densificação do sistema, mas o coeficiente não linear obtido foi no máximo 4 para o sistema WO_3 - Na_2O . Neste sistema os autores encontraram a fase de tungstanato de sódio Na_xWO_3 , mas não discutem as demais composições sintetizadas no trabalho [12].

Ao analisar o efeito dos dopantes Na₂O, MnO₂ e Al₂O₃ nas propriedades microestruturais e elétricas dos varistores à base de WO₃, Makarov e Trontelj [13] observaram que o óxido de alumínio adicionado ao sistema, diminuía a corrente de fuga na região ôhmica e aumentava o campo elétrico de ruptura. Ainda nesse trabalho, os autores verificaram que os coeficientes de não linearidade e as características tensão-corrente aumentavam com a temperatura de sinterização até um valor máximo de 1250 °C. Neste trabalho não é discutido o efeito dos dopantes nas propriedades elétricas, nem a análise das fases presentes após a sinterização desse material. Contudo avaliando os resultados desses autores, foi possível verificar um aumento do coeficiente de não linearidade para os sistemas, uma vez que para o sistema puro de WO₃, o valor encontrado ficou próximo de 2,0 e para os sistemas estudados, obtiveram um valor médio de 5,6, indicando que esses dopantes são importantes na geração de defeitos no grão e contorno de grão, responsáveis pelo comportamento varistor.

Em outro estudo foi avaliado o efeito dos dopantes Bi₂O₃, Co₂O₃ e Al₂O₃, comumente usados em composições varistoras, bem como o comportamento não linear em diferentes temperaturas, no sistema varistor WO₃-Na₂CO₃-MnO₂ (WNM) [14]. Nesse estudo os autores afirmaram que a adição do Bi₂O₃ não melhorou as propriedades não lineares do WO₃. O coeficiente não linear obtido do sistema dopado com 1 mol% de Co₂O₃, foi em torno de 6 e o campo elétrico de ruptura 5 V.mm⁻¹. Para o sistema dopado com 0,5 mol% de Al₂O₃, houve uma melhora significativa da não linearidade a 200 °C, segundo os autores. Contudo, observando o único dado do artigo que é uma figura da tensão versus a corrente no qual é representado pelas curvas de duas temperaturas, uma a 180 °C e a outra a 200 °C, observa-se que esse valor passa de 1 para 2,1. Além disso, não foi avaliado o efeito da temperatura para os outros sistemas estudados. Tal comportamento não é observado para outros sistemas varistores. Nesse trabalho os autores assumem que a não linearidade é função das propriedades do grão e do contorno de grão e que as fases WO₃, MnWO₄ e Na_xWO₃, afetam diretamente as propriedades não lineares do sistema estudado, sendo que a fase Na_xWO₃ poderia apresentar uma condutividade iônica e que influenciaria nas propriedades elétricas desses sistemas. No entanto, os autores não detalham tal observação.

Wang, Yao e Liu [15] estudaram as propriedades elétricas não ôhmicas do WO₃ puro, a fim de explicar o comportamento varistor por meio da dupla barreira Schottky. Os autores observaram que o decaimento da corrente em relação ao tempo é bem mais acentuado em tensão contínua que em tensão alternada. Os autores afirmam ainda que a carga espacial, os defeitos e a polização nas amostras de WO₃ no processo de transporte dos portadores de carga devem ser considerado para analisar as propriedades não ôhmicas, e afirmam ainda que a presença das fases monoclinica e triclinica do WO₃ está relacionada às propriedades não ôhmicas desse sistema.

Os estudos em sistemas a base de WO₃ realizados por Zang et al. [16] mostraram que as espécies de oxigênios são essenciais para formação da barreira tipo Schottky, responsável pela característica varistora e que a substituição do tungstênio pelo bismuto geram vacâncias de oxigênio que explica o aumento da não linearidade.

Wang, Aburas e Kailun [26] observaram que ao aumentar a temperatura, o α aumentava. A 35 °C era abaixo de 1,5 e a 200 °C em torno de 2,0, o que não é comum em varistores a base de SnO₂ e ZnO, pois sabe-se que com o aumento da temperatura ocorre o fenômeno conhecido como avalanche térmica nesses materiais. A curva a 180 °C era similar a de 35 °C. Essa implicação foi afirmada que a não linearidade não é influenciada pelos portadores criados pela excitação térmica. Entretanto a variação da tensão em diferentes temperaturas foi muito pequena, mas houve uma considerável variação da corrente que passou de 10² μ A para 10³ e até 10⁴ μ A. Estes autores analisaram também as características do WO₃ quando dopado e encontraram um $\alpha = 4,0$ com a adição de 4,0% mol de Bi₂O₃ e, na substituição do óxido de bismuto por 1,0 %mol de Co₂O₃, $\alpha = 5,5$ [14]. Assim observou-se que estes dopantes trivalentes elevam o valor do coeficiente de não linearidade correspondendo ao que acontece com os varistores a base de SnO₂ [27,28] como pode ser observado pela equação geral (3).



Outros estudos demonstram a ação dos dopantes nas propriedades elétricas e microestruturais de sistemas à base de WO₃. Yang et al. [29], estudaram o efeito do CeO₂ na microestrutura e propriedades elétricas do varistor a base de WO₃. Ao analisarem a adição do óxido de Cério nessas propriedades, os autores observaram que na adição de 0,2 %mol de CeO₂, foi possível obter um α igual a 6,83 e um campo elétrico de ruptura (E_r) de 5,09 V.mm⁻¹. Segundo estes autores, a influência do CeO₂ nas características não lineares poderia ser explicada pela presença da dupla barreira Schottky de forma análoga ao que ocorre com os varistores a base de ZnO [3]. E de acordo com as análises por difração de raios X, a única fase presente foi

a monoclinica, diferente do que ocorre com o óxido de tungstênio não dopado e de outros sistemas que são mostrados neste trabalho.

A influência do óxido de gadolínio, Gd_2O_3 , foi avaliada, variando sua concentração em 0,2; 2,0; 5,0 (mol%) [30]. Os autores observaram que a adição de 2,0 e 5,0 mol%, promovia o crescimento do grão. Contudo, os coeficientes de não linearidade para os sistemas estudados ficaram próximo dos 2,5 e o campo elétrico de ruptura diminuiu à medida que se aumentava a concentração do dopante. No trabalho, a adição do Gd_2O_3 inibiu a fase triclinica ($\delta-WO_3$) que só apareceu no WO_3 puro, e associaram o baixo valor de α devido à ausência de outras fases nos sistemas dopados.

Wang et al. [31] estudaram a adição de Li_2CO_3 ao WO_3 com respeito a sua influência nas propriedades microestruturais e não lineares. A característica corrente – tensão foi medida em várias temperaturas e todas as curvas mostraram comportamento não ôhmico com o fenômeno de resistência negativa. A adequação de alguns modelos em relação às características negativas de resistência é discutida com respeito à analogia com o óxido de zinco, por meio dos estudos de Nakamura et al. [32], Dearnaley et al. [33], Lee et al. [34] e Philipp et al. [35]. As análises por difração de raios X indicaram a coexistência de duas fases, as quais dependiam da quantidade de lítio. As fases triclinica e monoclinica foram identificadas para composição de 0,5 mol% Li_2CO_3 , enquanto que para a composição com 5 mol%, observaram a coexistência das fases ortorrômbica e monoclinica. Por meio das análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), verificou-se que o lítio influenciava fortemente no crescimento de grãos durante o processo de sinterização. Os autores tentam dar uma explicação para o comportamento elétrico do efeito do Li no WO_3 , mostrando que o íon Li^+ se combina com os defeitos do contorno de grão degradando a barreira de potencial e assim diminuindo o valor do α . Mas deixam claro que estudo mais detalhado sobre esse comportamento deveriam ser realizados.

A adição de Tb_4O_7 ao WO_3 para verificar seu comportamento elétrico sob a influência da temperatura foi estudada por Wang et al. [36], os quais observaram que com o aumento da temperatura a linearidade diminuía e, na temperatura acima de 300 °C, o comportamento varistor reaparecia. Os autores atribuíram esse comportamento a presença de duas fases do WO_3 a 300 °C, a monoclinica ($\gamma-WO_3$) e a ortorrômbica ($\beta-WO_3$).

Liu, Yang e Wang [37] estudaram as propriedades elétricas e a evolução da microestrutura das cerâmicas à base de WO_3 dopadas com V_2O_5 a 0,5; 3,5, 5, 8 e 15 mol%. A adição do vanádio promoveu o decréscimo do diâmetro médio de grão e melhorou a densificação do material. As análises por EDS mostraram que o vanádio se encontrava no contorno de grão. As propriedades elétricas foram medidas com diferentes eletrodos e em diferentes temperaturas. Os autores verificaram que o coeficiente não linear variava conforme o eletrodo utilizado. Alguns poucos significativos, como por exemplo, para 0,5 mol%, $\alpha(In-Ga) = 1,00$ e $\alpha(Ag) = 0,99$, e outros significativos, como a 8 mol% $\alpha(In-Ga) = 0,99$ e $\alpha(Ag) = 2,1$. Para concentração de 0,5 mol%, observou-se um comportamento anormal em que a não linearidade aparecia a 350 °C e desaparecia em temperaturas abaixo e acima desta. Os valores obtidos indicaram que esse sistema poderia ser aplicado em varistores de alta temperatura. O modelo da dupla barreira Schottky foi adotado para explicar o comportamento varistor desse sistema.

O sistema $WO_3.Na_2CO_3.CuO/CdO/Bi_2O_3/Sb_2O_3$ foi estudado, a fim de verificar o comportamento elétrico não linear [38]. Para isso os autores sintetizaram os sistemas $WO_3:Na_2CO_3:X = 96,5:0,5:3$, em que $X = CuO, CdO$ e $WO_3:Na_2CO_3:Y = 98:0,5:1,5$, em que $Y = Bi_2O_3, Sb_2O_3$. As medidas elétricas mostraram que o sistema com maior coeficiente não linear foi o dopado com 1,5 mol% de Bi_2O_3 , $\alpha = 4$, e um campo elétrico de ruptura de 4,1 $V.mm^{-1}$. Eles atribuíram o comportamento não linear à formação de vacâncias de oxigênio e às espécies de oxigênio O' e O'' e que os defeitos gerados são responsáveis pela formação da barreira Schottky.

O sistema $WO_3:Bi_2O_3:TiO_2 = 1:1:3$ foi estudado por Chen et al. [39]. Os autores observaram o comportamento não linear da cerâmica $Bi_2WTi_3O_{12}$, a partir de 350 °C e que os valores de α obtidos ficaram em torno de 1,4. Mais uma vez a análise do comportamento não linear em altas temperaturas foi explicada em função das fases formadas no sistema. Da faixa de 50 °C – 300 °C, devido à coexistência das fases triclinica e monoclinica do WO_3 e acima de 300 °C a existência de uma única fase, levando a um comportamento elétrico estável. Também observaram as fases, Bi_2WO_6 e $Bi_4Ti_3O_{12}$ que poderiam ter influenciado nas medidas elétricas.

A dopagem com disprósio (Dy) e lantânio (La) e seus efeitos na microestrutura e nas propriedades elétricas nos varistores à base de WO_3 foram avaliadas por Yang et al. [40]. Eles encontraram materiais porosos para as amostras dopadas com Dy e La, respectivamente. A presença da fase monoclinica ($\gamma-WO_3$) é observada para o sistema puro e quando adicionados Dy, uma nova fase foi formada ($Dy_{10}W_2O_{21}$) e para as dopadas com La, a fase $La_{14}W_8O_{45}$. Os coeficientes não lineares também encontrados foram baixos, de 2,0 a 2,8 para as amostras dopadas com Dy e de 1,0 a 1,9 para as dopadas com La. Os valores de campo elétrico de

ruptura variaram de 0,36 a 0,71 V.mm⁻¹ para os sistemas WO₃-Dy e apenas o dopado com 0,1 mol% de lantânio apresentou um valor de 0,29 V.mm⁻¹. Para as demais composições não foram possíveis obter esses parâmetros, pois as curvas de corrente - tensão eram praticamente lineares, ou seja, não tendo comportamento varistor. Os autores acreditam que a morfologia dos grãos das amostras dopadas com Dy provocou uma baixa condutividade na formação da barreira Schottky. As amostras dopadas com La apresentaram características corrente – tensão lineares e, embora esse sistema tenha apresentado outras fases, o comportamento varistor não foi melhorado.

O estudo da composição Gd₂O₃-WO₃ com respeito às características elétricas e propriedades dielétricas em várias temperaturas foi estudado por Dong, Wang e Zhao [41]. A análise por DRX mostrou a presença de Gd₂W₂O₉ como fase majoritária e Gd₂O₃ como segunda fase. O comportamento não linear das amostras só foi possível observar a partir da temperatura de 200 °C. Abaixo dessa temperatura o sistema não se comportava como varistor. Segundo os autores, o mecanismo de transporte elétrico difere do modelo da dupla barreira Schottky. Os autores propõem que as propriedades elétricas das cerâmicas Gd₂O₃-WO₃ são explicadas por meio das transições de fases do WO₃ e afirmaram que abaixo de 300 °C, a instabilidade elétrica se deve à coexistência das fases monoclinicas (γ-WO₃) e triclinica (δ-WO₃) no sistema Gd₂O₃-WO₃ e acima de 300 °C, a existência de apenas uma fase, e conseqüentemente um comportamento elétrico mais estável.

Em 2010 pela primeira vez foi estudado o comportamento não linear em diferentes atmosferas para o sistema a base de WO₃. Esse estudo foi evidenciado por Hongwang et al. [42], quando o sistema à base de WO₃ puro, foi tratado em atmosfera de argônio e em oxigênio a 900 °C. Quando as amostras foram submetidas ao tratamento térmico em atmosfera de argônio, a não linearidade apresentou-se menor do que as amostras tratadas em atmosfera de oxigênio. Quando as amostras tratadas em argônio foram submetidas à atmosfera de oxigênio o comportamento não linear foi restaurado. O coeficiente não linear quando as cerâmicas foram sinterizadas em atmosfera ambiente apresentou um valor de 4,8 e quando tratado com argônio o valor encontrado foi 1 e após o tratamento em atmosfera rica em oxigênio, o valor de α foi para 4. Concluíram então que as espécies de oxigênio são importantes na formação da barreira do tipo Schottky. Este resultado corrobora com os já discutidos para o SnO₂ [43-45], [no qual](#) as espécies de oxigênios adsorvidas no contorno de grão são importantes para as propriedades varistoras.

Hua et al. [46] estudando o sistema WO₃ puro, afirmaram que o comportamento não ôhmico surgia no processo de resfriamento da cerâmica, pois ela é muito sensível ao tratamento térmico independente da atmosfera. Eles afirmaram que comparados com os varistores à base de SnO₂ [47-48], os varistores de WO₃ adsorve espécies de oxigênio mais rapidamente, formando barreiras no contorno de grão responsáveis pelo comportamento varistor.

A Tabela I ilustra os valores encontrados de α e E_r para os sistemas estudados pelos autores nesta revisão e discutidos anteriormente, além de outros parâmetros observados nestes estudos.

Tabela 1: Temperatura de sinterização, tempo de sinterização, tamanho médio de grão e parâmetros elétricos dos varistores a base de WO₃ estudados.

SISTEMA VARISTOR	x (mol%)	T _{sint} (°C)	TS (min)	\bar{d} (µm)	α	E _r (V.mm ⁻¹)	FASES PRESENTES	Ref.
WO ₃ ,0,5mol%Na ₂ O.xmol%MnO ₂	0,5	1100	120	10 - 20	5,0	9,0	WO ₃ WMnO ₄ Na _x WO ₃	[11]
	1,0				3,5	6,0		
	1,5				2,5	6,1		
	2,0				5,8	10,5		
	3,0				7,0	9,4		
WO ₃ ,0,5mol%Na ₂ O	-	1250	120	30	5,5	9	ND	[13]
WO ₃ ,0,5mol%Na ₂ O,0,5mol%Al ₂ O ₃				6	5,3	27		
WO ₃ ,0,5mol%Na ₂ O,0,5mol%MnO ₂				ND	5,8	6,5		
WO ₃ ,0,5mol%Na ₂ O,0,5mol%MnO ₂ ,0,5 mol%Al ₂ O ₃					5,3	27		
WO ₃ ,0,5mol%Na ₂ O,3,0mol%MnO ₂ ,0,5 Al ₂ O ₃					6,0	17		
WO ₃ puro	-	1000	ND	1 - 5	1,7	3,7	ND	
		1050			1,8	3,7		
		1100			1,9	21,0		
		1150			2,1	64,8		
		1180			1,9	5,2		
WO ₃ ,0,5mol%Na ₂ CO ₃ ,3,0mol%.MnO ₂ .x Co ₂ O ₃	0,5	1150	ND	1 - 60	2,7	ND	ND	
	1,0				5,5		WO ₃ WMnO ₄	

	2,0				4,7		Na _x WO ₃	[14]			
	3,0				3,5		ND				
	5,0				2,1						
	6,0				2,1						
	8,0				1,8						
WO ₃ .0,5mol%Na ₂ CO ₃ .3,0mol%.MnO ₂ .x Bi ₂ O ₃	0,5	1100	ND	ND	1,12	ND					
	1,5				1,12						
	4,0				1,15						
95mol%WO ₃ .3mol%Na ₂ CO ₃ .0,5mol% MnO ₂ .1,0mol%Co ₂ O ₃ .0,5mol%Al ₂ O ₃	-	1150	ND	ND	2,5 (200°C)	ND	triclínica (δ-WO ₃) monoclínica (γ-WO ₃)	[15]			
WO ₃ (puro)		1100	ND	10	3,5 (0,01 mA a 0,1 mA)	ND	triclínica (δ-WO ₃) monoclínica (γ-WO ₃)	[15]			
(100-x)mol%WO ₃ .xmol% CeO ₂	0,0	1100	120	10,1	3,04	21,3	triclínica (δ-WO ₃) monoclínica (γ-WO ₃)	[29]			
	0,2						7,5		6,83	50,9	monoclínica (γ-WO ₃)
	0,5						9,3		3,03	14,1	
	2,0						13,8		1,89	3,1	
	5,0						12,5		3,56	11,2	
WO ₃ .xmol%Gd ₂ O ₃	0,2	1100	120	7,24	2,56	10,3	monoclínica (γ-WO ₃)	[30]			
	2,0								10,3	2,41	4,9
	5,0								12,1	2,54	5,5
	0,0								1100	120	30 - 50
WO ₃ .xmol%Li ₂ CO ₃ α calculado em 0,1 mA – I _{max}	0,5	5,3									
		3,7									
	0,7	2,2									
	1,0	2,7									
	3,0	3,6									
	5,0	2,0									
WO ₃ .5mol%Tb ₄ O ₇	-	1100	120	ND	< 1 (100°C) ~2 (400 °C) ≥ 4 (500 °C)	ND	ortorrômbica (β-WO ₃) monoclínica (γ-WO ₃) Tb ₂ W ₃ O ₁₂	[36]			
(100-x)mol%WO ₃ .xmol%V ₂ O ₅ α calculado em 0,1 mA – I _{max}	0,5	1000	120	ND	0,99 3,44 2,3 2,1 1,1	ND	triclínica (δ-WO ₃) monoclínica (γ-WO ₃) V ₂ WO ₆ (900 °C)	[37]			
	3,5										
	5,0										
	8,0										
	15										
(100-x) mol%.WO ₃ .x mol% Dy ₂ O ₃	0,1	1100	120	13,0	2,0	5,0	monoclínica (γ-WO ₃)	[40]			
	0,25						15,8		2,8	7,1	
	1,0						19,1		2,6	5,6	
	2,5						19,4		2,0	3,6	
(100-x) mol%.WO ₃ .x mol% La ₂ O ₃	0,1	1100	120	10,1	1,9	2,9	monoclínica (γ-WO ₃)	[41]			
	0,25						11,6		1,1	-	
	1,0						18,0		1,0	-	
WO ₃ – Gd ₂ O ₃	Razão 1:2	900	120	0,2	2,6 (450 °C)	-	Gd ₂ O ₃ Gd ₂ W ₂ O ₉	[41]			
WO ₃ puro	-	1100	120		4,8 Ambient e Argônio	50,13	triclínica (δ-WO ₃) monoclínica (γ-WO ₃)	[42]			
					1,0	0,23					
					4,0 O ₂	30,36					

x – percentagem de dopante adicionado ao sistema, T_{sint} – temperatura de sinterização, TS – tempo de sinterização, \bar{d} – diâmetro médio de grão, α – coeficiente de não linearidade, E_r – campo elétrico de ruptura, ND – não divulgado.

4. CONCLUSÃO

Diferentes dos varistores a base de SnO_2 , ZnO e TiO_2 , o varistor a base de WO_3 apresenta comportamento não linear quando puro devido as fases formadas durante a sinterização. Tais fases também são responsáveis pela não linearidade dos sistemas dopados, chegando a apresentar um comportamento anormal de resistência negativa. Observou-se também que o mecanismo de não linearidade dos varistores de WO_3 pode ser explicado pela presença de defeitos responsáveis pela formação da barreira de potencial do tipo Schottky e por espécies de oxigênios adsorvidas no contorno de grão. Os coeficientes de não linearidade obtidos em todos os sistemas estudados ainda são baixos, embora os campos elétricos de ruptura indiquem uma aplicação em baixa tensão.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] VALEE, K. S., MASHIKOVICH, K., “Nonlinear semiconductors based on ZnO-TiO_2 ”, *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, v. 27, n. 8, pp. 1649-1671, 1933.
- [2] MATSUOKA, M., “Nonhomic properties of zinc oxide ceramics”, *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 10, n. 6, pp. 736-746, June. 1971.
- [3] GUPTA, T. K., “Application of Zinc Oxide Varistors”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n.7, pp. 1817-1840, 1990.
- [4] COSTA, A. C. F. M., “Características elétricas do sistema varistor $\text{ZnO.Bi}_2\text{O}_3.\text{Co}_2\text{O}_3.\text{MnO}_2$ dopado com Ni_2O_3 ”, *Cerâmica*, v. 44, n. 287-288, pp. 118-129, May/June/July/Aug. 1998.
- [5] PIANARO, S. A., BUENO, P. R., OLIVI, P., LONGO, E., VARELA, J. A., “Electrical properties of the SnO_2 -based varistor”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 9, n. 2, pp. 159-165, 1998.
- [6] BUENO, P. R., OLIVEIRA, M. M., CÁSSIA-SANTOS, M. R., *et al.*, “Varistores à base de SnO_2 : estado da arte e perspectivas”, *Cerâmica*, v. 46, n. 299, pp. 124-130, 2000.
- [7] CASSIA-SANTOS, M. R., SOUSA, V. C., OLIVEIRA, M. M., BUENO, P. R., BACELAR, W. K., *et al.*, “Cerâmicas Eletrônicas à base de SnO_2 e TiO_2 ”, *Cerâmica*, v. 47, n. 303, pp. 136-143, 2001.
- [8] LI, J., LI, S., LIU, F., *et al.*, “The origin of varistor property of SrTiO_3 -based ceramics”, *Journal Materials Science: Materials in Electronics*, v. 14, n. 8, pp. 483-486, 2003.
- [9] YAN, M. F., RHODES, W.W. “Preparation and properties of TiO_2 varistors”, *Applied Physic Letters*, v. 40, pp. 536-537, 1982.
- [10] BUENO, P. R., CAMARGO, E., LONGO, E., *et al.*, “Effect of Cr_2O_3 in the varistor behavior of TiO_2 ”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 15, n. 23, pp. 2048-2050, 1996.
- [11] MAKAROV, V., TRONTELJ, M., “Novel varistor material based on Tungsten oxide”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 13, n. 13, pp. 937-939, 1994.
- [12] MAKAROV, V., TRONTELJ, M., “Sintering and electrical conductivity of doped WO_3 ”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 16, n.7, pp. 791-794, 1996.
- [13] MAKAROV, V., TRONTELJ, M., “Effect of Al_2O_3 on the microstructure and electrical properties of WO_3 -based varistor ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 6, pp. 747-749, 2000.
- [14] WANG, Y., ABURAS, Z., YAO, K. L., *et al.*, “Effects of doping and temperature on nonlinearity of WO_3 varistor”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 58, n. 1, pp. 51-54, 1999.
- [15] WANG, Y., YAO, K. L., LIU, Z. L., “Novel nonlinear current-voltage characteristics of sintered tungsten oxide”, *Journal of Materials Science Letters*, v. 20, n. 18, pp. 1741-1743, 2001.
- [16] ZANG, G. Z., WANG, J. F., CHEN, H. C., *et al.*, “Nonlinear electrical behavior of the WO_3 -based system”, *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 13, pp. 4373-4374, 2004.
- [17] PINTÉR, Z., SASSI, Z., ORNELY, S. K., *et al.*, “Thermal behavior of WO_3 and WO_3/TiO_2 materials”. *Thin Solid Films*, v. 391, n. 2, pp. 243-246, 2001.
- [18] ZHENG, H., QU, J. Z., STRANO, M. S., *et al.*, “Nanostructured Tungsten Oxide – Properties, Synthesis, and Applications”, *Advanced Functional Materials*, v. 21, n. 12, pp. 2175-2196, May. 2011.

- [19] CORA, F., PATEL, A., HARRISON, D., “An ab Initio Hartree-Fock Study of the Cubic and Tetragonal Phases of Bulk Tungsten Trioxide”, *Journal of the American Chemical Society*, v.118, n. 48. pp. 12174-12182, Dec. 1996.
- [20] RAMANA, C. V., UTSUNOMIYA, S., EWING, R. C., *et al.*, “Structural Stability and Phase Transitions in WO₃ Thin Films”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 21, pp. 10430-10435, Jun. 2006.
- [21] RADECKA, M., SOBAS, P., WIERZBICKA, M., REKAS, M., “Photoelectrochemical properties of undoped and Ti-doped WO₃”, *Physica B: Condensed Matter*, v. 364, n. 1-4, pp. 85-92, July. 2005.
- [22] WALKINGSHAW, A. D., SPALDIN, N. A., ARTACHO, E., “Density-functional study of charge doping in WO₃”, *Physical Review B*, v. 70, n. 18, pp. 165110-1-165110-7, Oct. 2004.
- [23] HUDA, M. N., YAN, Y. F., MOON, S. H., *et al.*, “Density-functional theory study of the effects of atomic impurity on the band edges of monoclinic WO₃”, *Physical Review B*, v. 77, n. 19, pp. 195102-1-195102-13, May. 2008.
- [24] GILLET, M., MAS’EK, K., GILLET, E., “Structure of tungsten oxide nanoclusters”, *Surface Science*, v. 566-568, pp. 383-389, Sept. 2004.
- [25] JIN, R., XIA, X., DAI, W., *et al.*, “An effective heterogeneous WO₃/TiO₂-SiO₂ catalyst for selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by H₂O₂”, v. 62, n. 2-4, pp. 201-207, Sept.-Oct. 1999.
- [26] WANG, Y., ABURAS, Z., KAILUN, Y., “Anomalous temperature effect of nonlinearity WO₃ varistor doped with Al₂O₃”, *Chinese Science Bulletin*, v. 44, n. 7, pp- 671-672, Apr. 1999.
- [27] PIANARO, S. A., BUENO, P. R., OLIVI, P., *et al.*, “Electrical properties of the SnO₂-based varistor”. *Journal of Materials Science: Materials in electronics*, v. 9, pp. 159-165, Mar. 1998.
- [28] OLIVEIRA, M. M., RANGEL, J. H. G., SOUSA, V. C., *et al.*, “Revisão - Efeito dos metais doadores nas propriedades elétricas e microestruturais dos varistores cerâmicos à base de SnO₂”, *Cerâmica*, n. 54, n. 331, pp. 296-302, July/Sept. 2008.
- [29] YANG, X. S., WANG, Y., DONG, L., *et al.*, “Effect of CeO₂ on the microstructure and electrical properties of WO₃ capacitor-varistor ceramics”, *Materials Science Engineering B*, v.110, pp. 6-10, June. 2004.
- [30] YANG, X. S., WANG, Y., DONG, L., “WO₃-based capacitor-varistor doped with Gd₂O₃”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 86, pp. 253-257, Aug. 2004.
- [31] WANG, Y., YANG, X. S., LI, Z. Q., *et al.*, “Current-voltage characteristics and grain growth of Li₂CO₃-doped tungsten trioxide ceramics”, *Materials Research Bulletin*, v. 39, pp. 1459-1467, Aug. 2004.
- [32] NAKAMURA, Y., HARADA, T., KURIBARA, H., *et al.*, “Nonlinear Current-Voltage Characteristics with Negative Resistance Observed at ZnO-ZnO Single-Contacts”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 11, pp. 3069-3074, Nov. 1999.
- [33] DEARNALEY, G., MORGAN, D. V., STONEHAM, A. M., “A model for filament growth and switching in amorphous oxide films”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 4, pp. 593-612. Apr. 1970.
- [34] LEE, J. J., O’BRIEN, J. K., COOPER, M. S.,” Second-breakdown characteristics of metal-oxide varistors”, *Journal of Applied Physics*, v. 48, n. 3, pp. 1252-1257, Mar. 1977.
- [35] PHILIPP, H. R., LEVINSON, M.,”High-temperature behavior of ZnO-based ceramic varistors”, *Journal of Applied Physics*, v. 50, n. 1, pp. 383, Jan. 1979.
- [36] WANG, Y., YANG, X. S., LIU, Z. L., *et al.*, “Varistor effect of WO₃-based ceramics at high temperatures”, *Materials Letters*, v. 58, pp. 1017- 1019, Feb. 2004.
- [37] ZU-LI, L., LIN-FENG, Y., YU, W., *et al.*, “Nonlinear current-voltage characteristics of sintered tungsten-vanadium oxide”, *Chinese Physics*, v. 13, n. 4, pp. 522-528, Apr. 2004.
- [38] ZANG, G. Z., WANG, J. F., CHEN, H. C., *et al.*, “Nonlinear electrical behavior of the WO₃-based system”, *Journal of Materials Science*, v. 39, pp. 4373-4374, July. 2004.
- [39] CHEN, M., LIU, Z., WANG, C., WANG, Y., YANG, X., YAO. K., “Temperature characteristics of electrical behavior of W-Bi-Ti-O ceramics at low field”, *Chinese Science Bulletin*, v. 49, n. 4, pp. 313-316, Feb. 2004.
- [40] YANG, X.-S., WANG, Y., ZHAO, Y., “Effect of Dy₂O₃ and La₂O₃ on the microstructure and electrical properties of WO₃ ceramics”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 98, pp. 225-230, Aug. 2006.

- [41] DONG, L., WANG, Y., ZHAO, Y., “The study on electrical behavior of Gd_2O_3 – WO_3 complex ceramics at high temperature”, *Materials Letters*, v. 61, pp. 2105–2108, Apr. 2007.
- [42] HONGWANG, Z., ZHONGQIU, H., TONGYE, L., YU, W., YONG, Z., “Origin of varistor properties of tungsten trioxide (WO_3) ceramics”, *Journal of Semiconductors*, v. 31, n. 2, pp. 023001-1- 023001-4, Feb. 2010.
- [43] SANTOS, M. R. C., BUENO, P. R., LONGO, E., VARELA, J. A.,” Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO_2 -based varistors”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 2, pp. 161-167, Feb. 2001.
- [44] OLIVEIRA, M. M., BUENO, P. R., CASSIA-SANTOS, M. R., LONGO, E., VARELA, J. A., “Sensitivity of SnO_2 non-ohmic behavior to the sintering process and to the addition of La_2O_3 ”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 9, pp. 1179-1185, Sept. 2001.
- [45] SIMÕES, L. G. P., CÁSSIA-SANTOS, M. R., OLIVEIRA, M. M., LONGO, E., VARELA, J. A., “Effect of La_2O_3 addition and O_2 atmosphere on the electric properties of SnO_2 TiO_2 ”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 90, n.7, pp. 234–238, Apr. 2005.
- [46] HUA, Z., DONG, L., WANG, H., PENG, S., WANG, Y., “Varistor behavior study in undoped tungsten trioxide ceramic”, *Physica B*, v. 406, pp. 2807-2810, 2011.
- [47] BUENO, P. R., LEITE, E. R., OLIVEIRA, M. M., ORLANDI, M. O., LONGO, E., “Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism”, *Applied Physics Letters*, v. 79, pp. 48-50, July. 2001.
- [48] BACELAR, W. K., BUENO, P. R., LEITE, E. R., LONGO, E., VARELA, J. A., “How Cr_2O_3 influences the microstructure and nonohmic features of the $SnO_2(Co_x, Mn_{1-x})O$ -based varistor system”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, n. 7, pp. 1221-1229, 2006.