ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 3 (2010) С. 738-743

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 3 (2010) P. 738-743

УДК 621. 316.8

ISSN 1729-4428

О.В. Гапонов[1], О.Б. Глот[2], О.І. Івон[1], Р. Булпетт[3]

Імпульсні властивості варисторної кераміки на основі SnO_2

[1] Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара,
пр. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, 49010, Україна, E-mail: alexei_gaponov@ukr.net
[2] Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapan de León,
Oaxaca, 69000, México, E-mail: alexglot@mixteco.utm.mx
[3] Experimental Techniques Centre, Brunel University, Uxbridge, Middlesex,
UB8 3PH, UK, e-mail: Robert.Bulpett@brunel.ac.uk

На основі імпульсних вимірювань у варисторній кераміці SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO з домішками CaO, SrO або BaO визначені питомий опір (11-17 Ом·см) та середній розмір (5-6 мкм) зерен SnO_2. В результаті прикладання високої напруги і виникаючого сильного розігріву зразків імпульсним струмом потенціальні бар'єри на межах зерен зменшуються за рахунок делокалізації електронів з поверхневих станів і можливої десорбції кисню, який ці стани утворює. Після впливу імпульсів електричні властивості кераміки з часом частково відновлюються завдяки поступовій адсорбції атмосферного кисню на межах зерен SnO_2.

Ключові слова: SnO_2, варистор, кераміка, межа зерен, неомічна електрична провідність

Стаття поступила до редакції 17.11.2009; прийнята до друку 20.06.2010.

Вступ

Для захисту електричних та електронних кіл від імпульсів перенапруги застосовуються керамічні варистори на основі оксиду цинку (ZnO) [1, 2]. В останні роки також інтенсивно досліджується варисторна кераміка на основі диоксиду олова (SnO_2) з різними домішками, яка за величиною коефіцієнта нелінійності не поступається оксидно-цинковій кераміці [3-5]. Але в багатьох роботах при аналізі її електричних властивостей розглядаються лише вольт-амперні характеристики (ВАХ) на постійному струмі [3-8], хоча як елемент захисту від перенапруги варистор фактично працює в імпульсному режимі [9-11]. Тому вивчення ВАХ кераміки на основі SnO_2 в широкому діапазоні струмів 10^{-9}-10^{3} А·см$^{-2}$ має безперечний інтерес.

В області сильних струмів опір меж зерен наближається до опору самих зерен, що дає можливість оцінити опір і середній розмір зерен з ВАХ кераміки [9]. Кераміка SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO має досить високу нелінійність ВАХ, але дещо підвищену електричну провідність у слабкому електричному полі [12, 13]. Цікаво перевірити, чи можливо зменшити низькопольову провідність SnO_2 кераміки без погіршення її нелінійності шляхом додавання оксидів CaO, SrO і BaO. Метою даної роботи є дослідження електричних властивостей кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO з домішками CaO, SrO та BaO в широкому діапазоні струмів.

I. Методика експерименту

Шихту для кераміки (мол. %) (98,9-x)SnO_2 - 0,5Co_3O_4 - 0,05Nb_2O_5 - 0,05Cr_2O_3 - 0,5CuO - $x$$ACO_3$ (x = 0 або 0,5 мол. %, A = Ca, Sr або Ba) змішували з використанням дистильованої води і після висушування пресували в диски діаметром 12 мм, товщиною близько 0,7 мм під аксіальним тиском 45 МПа. Спресовані диски повільно нагрівали до 1620 К, витримували при цій температурі впродовж 1 год й охолоджували у виключеній печі до кімнатної температури. При нагріванні відбувається розкладання карбонатів Ca, Sr і Ba з виділенням CO_2 і перехід їх у форму оксидів CaO, SrO і BaO.

Усадку зразків g розраховували за формулою $g = (D_0 - D)\cdot D_0^{-1}$, де D_0 і D – діаметри зразка до і після відпалу. Мікроструктуру кераміки вивчали в скануючому електронному мікроскопі Zeiss Supra 35VP. Диференціально-термічний і термогравіметричний аналізи шихти й зразків виконували на дериватографі фірми МОМ системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в діапазоні температур 290 - 1620 К при швидкості нагріву 7,5 К/хв.

Після спікання зразки зберігались 9 місяців в кімнатних умовах для досягнення стабільності електричних властивостей, оскільки протягом перших 6 місяців після відпалу відбувається поступова еволюція електричних параметрів

кераміки [14].

Як електродний матеріал використовували срібло. Електроди створювали на плоскопаралельних поверхнях зразків шляхом спікання пасти, яка містить срібло. Використовували режим спікання, коли зразки повільно нагрівалися до 1070 K з подальшим охолодженням до кімнатної температури у вимкненій печі. Електричні виміри виконували через 1 місяць після нанесення електродів.

ВАХ в області слабких струмів реєстрували шляхом прикладання постійної напруги й вимірювання сталих значень струму. Можливий саморозігрів зразків визначали як збільшення струму при фіксованій напрузі. Результати реєстрували, уникаючи джоулевого розігріву кераміки. Коефіцієнт нелінійності $b = (E/j)(dj/dE)$ оцінювався при густині струму $j = 10^{-3}$ А·см$^{-2}$ як тангенс кута нахилу ВАХ, побудованої в подвійних логарифмічних координатах $\lg j - \lg E$. Напруженість електричного поля E_1 визначали при тій же густині струму.

Для дослідження ВАХ в області сильного струму ($j = 10^{-1}$-10^{3} А·см$^{-2}$) на зразки подавали поодинокі імпульси з фронтом близько 8 мкс і повільним спадом (до половини амплітуди струм спадав приблизно за 20 мкс від початку імпульсу). Такі так звані 8/20-імпульси використовуються при дослідженні варисторів в роботах [9-11, 15]. Інтервал між імпульсами становив 10 хв. Осцилограми струму крізь зразок реєстрували за допомогою запам'ятовуючого осцилографа С8-11. Амплітуду напруги визначали імпульсним вольтметром В4-17. Для побудови ділянки ВАХ, що вимірювалась на імпульсах, використовували значення амплітуд імпульсів струму та напруги.

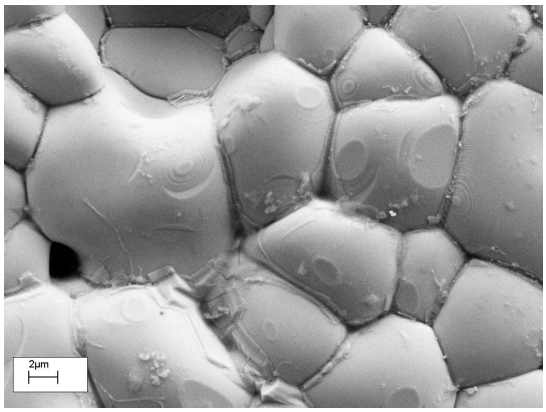
Питомий електричний опір зерен SnO_2 і їх середній розмір оцінювали, використовуючи ВАХ в області сильних електричних струмів $j = 10$-10^{3} А·см$^{-2}$. При цих значеннях j питомий опір розраховували з нахилу лінійної ділянки вольт-амперної залежності, побудованої в координатах $E \sim j$, згідно формули $r_g = \Delta E / \Delta j$ [9,11], де ΔE – приріст напруженості електричного поля, Δj – приріст густини струму.

Для оцінки середнього розміру зерен l_g лінійну ділянку ВАХ в області сильних струмів екстраполювали до перетину з віссю напруженості електричного поля [9,11]. Отримане з перетину значення E_0 використовували для знаходження l_g за формулою $l_g = E_g / E_0$, де $E_g = 3{,}54\ eB$ – ширина забороненої зони для SnO_2 [16].

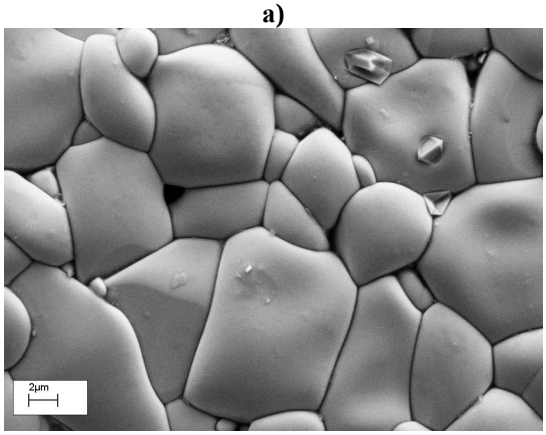
Енергію активації електропровідності кераміки E_s визначали з температурної залежності провідності в області слабких електричних полів на ділянці закону Ома ВАХ. Ємність та електрична провідність на змінному струмі були виміряні на частоті 1 кГц за допомогою LCRG вимірювача Tesla BM 591.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Мікрофотографії поверхні кераміки представлені на рис. 1. В кераміці SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO (рис. 1, а) зерна SnO_2 покриті збагаченою міддю міжзеренною фазою [12]. При додаванні оксиду лужноземельного металу, наприклад CaO (рис. 1, б), не виявлено міжзеренної фази.



а)



б)

Рис. 1. Мікрофотографії поверхні варисторної кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO (а) та SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO-CaO (б).

Це може бути пов'язано з більш однорідним її розподілом у зразку. Радіуси іонів Ca^{2+} (104 пм), Sr^{2+} (120 пм) і Ba^{2+} (138 пм) набагато більші, ніж у Sn^{4+} (67 пм). Тому, ймовірно, такі іони сегрегуються на межах зерен і взаємодіють зі збагаченою міддю фазою.

Лінійна усадка кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO становить g = 11,7 %. При додаванні оксидів лужноземельних металів зі збільшенням іонного радіусу від кальцію до стронцію усадка зразків зменшується (табл. 1). Це свідчить про те, що наявність атомів з великим іонним радіусом призводить до погіршення спікання. Необхідно відмітити, що розмір зерен відповідає усадці зразків: чим вона менша, тим менший розмір зерен. Це виглядає правдоподібно при умові, що погіршення синтезу в присутності атомів з великим іонним радіусом зменшує усадку й не сприяє росту зерен.

Існування рідких фаз під час відпалу

Таблиця 1

Параметри кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO з домішками CaO, SrO і BaO.

Домішка	Лінійна усадка g, %	Середній розмір зерен $l_{g\ мікр}$, мкм	Напруженість електричного поля E_1, В·см$^{-1}$	Коефіцієнт нелінійності b	Енергія активації електропровідності E_s, еВ	Питома електрична провідність s, Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	Діелектрична проникність ε на частоті 1 кГц
–	11,7	8	2590	20	0,59	$1,5 \cdot 10^{-10}$	1265
CaO	11,3	6	2780	36	0,73	$1,8 \cdot 10^{-11}$	725
SrO	10,6	5	6570	15	0,88	$3,5 \cdot 10^{-12}$	64
BaO	11,1	6	3290	23	0,73	$2,0 \cdot 10^{-11}$	727

Таблиця 2

Питомий опір і середній розмір зерен за даними імпульсних досліджень та електронної мікроскопії для кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO з домішками CaO і BaO.

Домішка	Питомий опір зерен ρ_g, Ом · см	Середній розмір зерен (імпульсні вимірювання) $l_{g\ імп}$, мкм	Середній розмір зерен (мікроскопія) $l_{g\ мікр}$, мкм
–	14	5	8
CaO	11	6	6
BaO	17	5	6

підтверджується наявністю ендотермічного піку на кривій диференціально-термічного аналізу при 1365 К [12, 13]. Маса на термогравіметричній кривій досить швидко зменшується при нагріванні шихти з домішками $CaCO_3$ (930 - 1010 К), $SrCO_3$ (1020 - 1270 К) або $BaCO_3$ (1040 - 1290 К). Це пов'язано з виділенням CO_2 при розкладанні карбонатів лужноземельних металів та їх переходом у форму оксидів.

ВАХ варисторної кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO з домішками оксидів CaO, SrO і BaO

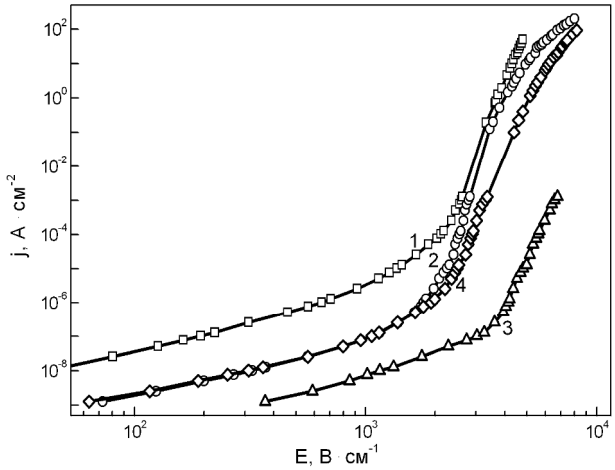


Рис. 2. Залежність густини струму від напруженості електричного поля для кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO без (1) та з домішками CaO (2), SrO (3) і BaO (4).

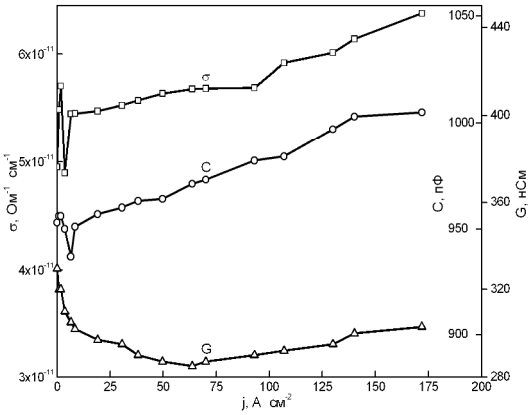
представлені на рис. 2.

Домішки оксидів лужноземельних металів приводять до зменшення електричної провідності у слабкому полі (рис. 2). Найбільше її зниження має місце у випадку додавання SrO (рис. 2, табл. 1). Питома електрична провідність кераміки s безпосередньо зв'язана з висотою потенціальних бар'єрів j_0 в області межі зерен SnO_2: $s = s_0 \exp(-(j_0 + h)/kT) = s_0 \exp(-E_s/kT)$, де h – відстань рівня Фермі від краю зони провідності в глибині зерна. Якщо припустити, згідно [16], що рівень Фермі в зернах SnO_2 знаходиться поблизу краю дна зони провідності, то можна вважати, що висота потенціальних бар'єрів j_0 близька до енергії активації електропровідності E_s. З додаванням оксидів лужноземельних металів енергія активації підвищується (табл. 1), що в свою чергу веде до зменшення питомої електропровідності кераміки.

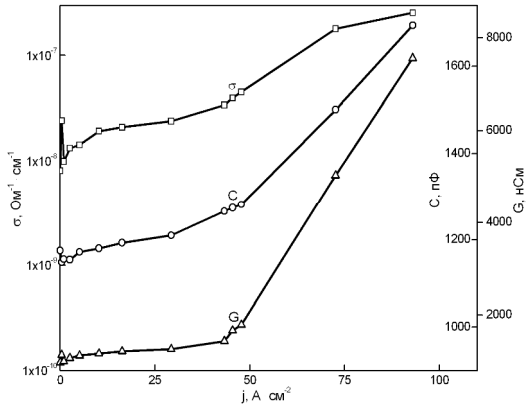
Бар'єрний механізм електропровідності підтверджують координовані зміни E_s і діелектричної проникності e (табл. 1). Менші значення e в зразках з домішками оксидів лужноземельних металів пов'язані з меншим розміром зерен. Відносно низьке значення e = 64 для кераміки з домішкою SrO ймовірно обумовлене достатньою кількістю мілких зерен, які знаходяться в об'ємі зразка і не були враховані при визначенні середнього розміру зерен на його поверхні (табл. 1). В цьому випадку велика кількість ємностей окремих меж зерен виявляється включеною послідовно, до того ж поперечний перетин меж мілких зерен є малим.

Напруженість електричного поля E_1 (при фіксованій густині струму 10^{-3} А·см$^{-2}$) слабо збільшується при додаванні CaO, BaO і сильніше при додаванні SrO (рис. 2, табл. 1). Підвищення E_1 пов'язано зі зменшенням середнього розміру зерен. Незначна різниця в середньому розмірі зерен між зразками з домішками CaO та SrO навряд чи може

пояснити сильну різницю в напруженості електричного поля E_1 (табл. 1). Електричний струм протікає переважно через крупніші зерна, де



а)



б)

Рис. 3. Залежність електричної провідності на постійному струмі σ, ємності C і провідності на змінному струмі G від густини імпульсного струму для кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO з домішками CaO (а) і BaO (б). Параметри виміряно в слабкому постійному (σ) та в слабкому змінному електричному полі на частоті 1 кГц (C, G) через 5 хв після дії імпульсу.

електричний опір менший, бо меншою є кількість меж зерен. Тому напруженість електричного поля E_1 у випадку домішки SrO лише приблизно у два рази перевищує величину цього параметру для зразків з домішками CaO та BaO (табл. 1).

Для кераміки з домішкою SrO для досягнення струмів з густиною більшою за 0,1 А·см$^{-2}$ необхідні надто великі значення напруженості електричного поля, при яких виникає пробій крізь повітря. Тому для цього матеріалу в роботі представлена ВАХ тільки на постійному струмі.

Для кераміки з домішкою CaO порівняно з керамікою SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO нелінійність зростала до 36 (табл. 1). Ріст нелінійності ВАХ відбувається, ймовірно, за рахунок більш різкого зменшення висоти потенціальних бар'єрів на межах зерен при достатньо великих значеннях напруженості електричного поля, як це має місце у кераміці SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO [17].

Як і для варисторів на основі ZnO [9-11], в варисторах на основі SnO_2 в області сильних струмів j = 10-10^3 А·см$^{-2}$ висота потенціальних бар'єрів на межах зерен значно зменшується, а тому електропровідність кераміки контролюється не тільки бар'єрами, а й відносно провідними зернами SnO_2. При цьому середній розмір зерен, оцінений з ВАХ в області сильних струмів, становить 5-6 мкм, що близько до значень, отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопу (табл. 2). Питомий опір зерен SnO_2 становить 11-17 Ом·см, що більше ніж на порядок перевищує величину питомого опору зерен ZnO (0,5-0,7 Ом·см) в оксидно-цинкових варисторах [10, 11]. Це є не дуже сприятливим фактором для використання кераміки на основі SnO_2 як варисторного матеріалу.

Зміну електричних параметрів досліджених матеріалів після подачі імпульсів ілюструє рис. 3. Виявлено, що коли імпульси струму мають не дуже велику густину, порядка декількох одиниць А·см$^{-2}$, електрична провідність на постійному й змінному струмах та ємність зразків зменшується. Можливою причиною такої поведінки є захоплення електронів на поверхневі стани на межах зерен. Захоплення електронів на пастки при подачі постійної напруги підтверджено для кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO в [12]. При подальшому збільшенні густини імпульсного струму ємність і електропровідність на постійному й змінному струмах поступово підвищуються (рис. 3), що свідчить про повільну деградацію зразків кераміки завдяки зменшенню висоти бар'єрів на межах зерен.

Після дії імпульсів електрична провідність в слабкому електричному полі збільшується одночасно з ростом ємності та провідності на змінному струмі (табл. 3). Імовірно, імпульсне навантаження сильними струмами викликає делокалізацію електронів з поверхневих станів на межах зерен SnO_2. Можлива також й десорбція кисню, який утворює поверхневі стани, за рахунок розігріву меж зерен струмом, що протікає крізь зразок.

Виявлено, що значення параметрів кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO і кераміки з домішками оксидів лужноземельних металів, виміряні в слабкому електричному полі (провідність на постійному струмі, ємність і електрична провідність на змінному струмі), після імпульсних досліджень поступово зменшуються з часом і через 10 місяців практично повертаються до значень, які вони мали до дії імпульсів. Причиною цього, імовірно, є захоплення електронів на межі зерен, що веде до відновлення потенціальних бар'єрів, і, як наслідок, зниження струму в слабкому полі. Також можливе часткове відновлення рівноважного розподілу кисню після охолодження зразків і поступове доокислення меж зерен (адсорбція атмосферного кисню) подібно тому, що спостерігалося після відпалу або термообробки кераміки [14].

Таблиця 3

Відношення електричних параметрів, виміряних в слабкому електричному полі, для кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO з домішками CaO і BaO до та після імпульсних досліджень.

Домішка	σ_2/σ_1	C_2/C_1	G_2/G_1
–	1,3	1,5	1,3
CaO	1,4	1,2	1,1
BaO	1,6	1,4	1,2

Електрична провідність на постійному струмі (σ_i), ємність (C_i) й провідність на змінному струмі (G_i) до (i = 1) та через добу після досліджень на імпульсах (i = 2).

При густинах імпульсного струму більших за 100 А·см$^{-2}$ виникав пробій досліджуваних зразків. В області каналу пробою за рахунок сильного розігріву і, як наслідок, плавлення фаз відбувається ріст ниткоподібних кристалів SnO_2. Голкоподібні кристали оксиду олова утворювалися на поверхні кераміки на основі SnO_2 при високій температурі відпалу 1870 К [3].

Зразки з домішкою CaO витримували без пробою імпульсний струм з густиною трохи більшою за 200 А·см$^{-2}$. Така кераміка має більш високе значення коефіцієнта нелінійності 36. Зразки з домішкою BaO з меншим коефіцієнтом нелінійності 23 витримували без пробою дещо менший імпульсний струм до 100 А·см$^{-2}$. Причиною цього, можливо, є більша неоднорідність форми та розмірів зерен в кераміці з домішкою BaO.

Таким чином, зразки на основі SnO_2 зазнають деградацію і електричний пробій під дією сильного імпульсного струму. Проте зразки варисторної кераміки на основі ZnO, виготовлені в аналогічних умовах в нашій лабораторії та на варисторних підприємствах, витримують струми в десятки разів більші. Ймовірно, це пов'язано з більш однорідним розподілом локальних електричних параметрів в кераміці на основі ZnO, який забезпечує при синтезі рідка фаза, що містить Bi_2O_3, і тому добре змочує зерна ZnO. В такій кераміці локальна густина струму не є дуже великою. В кераміці на основі SnO_2 за рахунок більшої неоднорідності локальна густина струму, певно, має великі значення, що призводить до сильного локального розігріву зразків і виникнення електричного пробою при відносно невеликій густині імпульсних струмів.

Висновки

Додавання оксидів лужноземельних металів CaO, SrO або BaO знижує електропровідність кераміки SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO в слабкому електричному полі. Нелінійність вольт-амперної характеристики цієї кераміки збільшується при додаванні CaO. Питомий опір зерен SnO_2, оцінений з вольт-амперних характеристик в області сильних електричних струмів, складає 11-17 Ом·см, а середній розмір зерен 5-6 мкм. Розігрів зразків імпульсним струмом призводить до зменшення висоти потенціальних бар'єрів в області меж зерен SnO_2 за рахунок делокалізації електронів з поверхневих пасток і можливої десорбції кисню, який ці пастки утворює. З часом після дії імпульсів електричні параметри кераміки поступово частково відновлюються. Причиною цього може бути адсорбція атмосферного кисню на межах зерен SnO_2.

Гапонов О.В. – науковий співробітник кафедри радіоелектроніки;
Глот О.Б. – доктор фізико-математичних наук, професор-дослідник;
Івон О.І. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри ЕОМ;
Булпетт Р. – Doctor, Director, ETCbrunel Brunel University.

[1] T.K. Gupta. Application of zinc oxide varistors // *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, pp. 1817-1840 (1990).
[2] D.R. Clarke. Varistor ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, pp. 485-502 (1999).
[3] А.Б. Глот, А.П. Злобин. Неомическая проводимость керамики на основе диоксида олова // *Неорган. материалы*, **25** (2), сс. 322-324 (1989).
[4] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela. A new SnO_2-based varistor system // *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, pp. 692-694 (1995).
[5] P.N. Santosh, H.S. Potdar, S.K. Date. Chemical synthesis of a new tin dioxide based (SnO_2 : Co, Al, Nb) varistor // *J. Mater. Res.*, **12**, pp. 326-328 (1997).
[6] P.R. Bueno, M.R. de Cassia-Santos, E.R. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago. Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO_2 systems displaying nonohmic behavior // *J. Appl. Phys.*, **88** (11), pp. 6545-6548 (2000).
[7] W. Wang, J. Wang, H. Chen, W. Su, G. Zang. Electrical nonlinearity of (Cu, Ni, Nb)-doped SnO_2 varistors system // *Mater. Sci. Eng. B*, **99**, pp. 457-460 (2003).
[8] C. Wang, J. Wang, Y. Zhao, W. Su. Effects of copper oxide on the microstructural morphology and electrical properties of tin oxide-based varistor ceramics // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, pp. 1684-1689 (2006).

[9] A.I. Ivon, A.B. Glot, I.M. Chernenko. Calculation of voltage-current characteristic of ZnO ceramic varistor in a model with parallel conduction paths // *Fourth Euro-Ceramics. Electroceramics*, ed. G. Gusmano, E. Traversa, pp. 475-482 (1995).
[10] A.I. Ivon, A.B. Glot, A.V. Gaponov, S.V. Mazurik. Grain resistivity and grain size in non-Ohmic oxide ceramics // *Key Engineering Materials*, **132-136**, pp. 1289-1292 (1997).
[11] А.И. Ивон. Параметры кристаллитов ZnO в оксидно-цинковой керамике // *Неорган. матер.*, **36** (10), сс. 1272-1276 (2000).
[12] A.B. Glot, A.P. Sandoval-Garcia, A.V. Gaponov, R. Bulpett, B.J. Jones, G. Jimenez-Santana. Electronic properties of SnO_2-based ceramics with double function of varistor and humidity sensor // *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.*, **10** (1), pp. 21-32 (2008).
[13] A.V. Gaponov, A.B. Glot. Electrical properties of SnO_2 based varistor ceramics with CuO addition // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, accepted for publication, doi: 10.1007/s10854-009-9916-1 (2009).
[14] A.V. Gaponov, A.B. Glot, A.I. Ivon, A.M. Chack, G. Jimenez-Santana. Varistor and humidity-sensitive properties of SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3 ceramics with V_2O_5 addition // *Mater. Sci. Eng. B*, **145**, pp. 76-84 (2007).
[15] A.V. Gaponov, A.I. Ivon, A.B. Glot. Effect of Cu_2O additive on the electrical properties of SnO_2-based varistor ceramics // *1-а Міжнародна науково-практична конференція "Електромагнітна сумісність на залізничному транспорті" (EMC-R 2007).* Тези доповідей. Україна, Дніпропетровськ, 24-26 травня 2007р., с. 19.
[16] Z.M. Jarzebski, J.P. Marton. Physical properties of SnO_2 materials. II. Electrical properties // *J. Electrochem. Soc.*, **123** (9), pp. 299C-310C (1976).
[17] A.B. Glot, A.V. Gaponov, A.P. Sandoval-García. Electrical conduction in SnO_2 varistors // *Physica B: Physics of Condensed Matter.*, accepted for publication, doi: 10.1016/j.physb.2009.09.091 (2009).

A.V. Gaponov[1], A.B. Glot[2], A.I. Ivon[1], R. Bulpett[3]

Pulse Properties of SnO_2-Based Varistor Ceramics

[1] Oles' Gonchar Dnipropetrovs'k National University, 72 Gagarin Ave., 49010, Dnipropetrovs'k, Ukraine, E-mail: alexei_gaponov@ukr.net
[2] Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapan de León, Oaxaca, 69000, México, E-mail: alexglot@mixteco.utm.mx
[3] Experimental Techniques Centre, Brunel University, Uxbridge, Middlesex, UB8 3PH, UK, E-mail: Robert.Bulpett@brunel.ac.uk

The specific resistance (11-17 Ohm·cm) and the average size (5-6 mm) of SnO_2 grains have been estimated from high-current pulse measurements of varistor ceramics based on SnO_2-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3-CuO with the addition of CaO, SrO or BaO. The potential barriers at the grain boundaries are decreased during the pulse due to the application of high voltage and resultant Joule heating of the sample, followed by a delocalization of electrons from the surface states and possible desorption of oxygen which is responsible for the formation of these states. After the pulse stress the electrical properties of the ceramics are partially restored due to the gradual adsorption of atmospheric oxygen at the grain boundaries of tin dioxide.