

PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO SISTEMA VARISTOR $\text{ZnO.Li}_2\text{O.BaO}$

ELECTRICAL PROPERTIES OF THE $\text{ZnO.Li}_2\text{O.BaO}$ VARISTOR SYSTEM

Tiago Hoffman de Souza¹, Alfredo José Zara², Sidnei Antonio Pianaro³

- ¹ Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Departamento de Engenharia de Materiais/Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos, PIBIC/ CNPq/UEPG.
- ² Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Departamento de Engenharia de Materiais/Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos, Campus em Uvaranas, Ponta Grossa, PR
- ³ Autor para contato: Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Departamento de Engenharia de Materiais/Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos, Campus em Uvaranas, Ponta Grossa, PR, Brasil; (42) 3220-3057; e-mail: sap@uepg.br

Recebido para publicação em 14/02/2006

Aceito para publicação em 18/10/2006

RESUMO

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo n amplamente utilizado na fabricação de sensores de gás, sensores de umidade e varistores. Dependendo da natureza e/ou concentração de dopantes na rede cristalina do ZnO, pode-se aumentar ou diminuir sua resistividade elétrica ou conferir a este óxido características não-ôhmicas. Neste trabalho foram estudadas as propriedades elétricas resultantes da adição de 0,5% em mol de BaO ao sistema binário básico ZnO-Li₂O. As amostras foram caracterizadas por análise de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medidas elétricas em corrente contínua. Os resultados obtidos indicaram a existência, apenas, de uma fase cristalina (Zincite), com tamanhos heterogêneos de grão e com poros aprisionados em seu interior. Dependendo do sistema, diferentes comportamentos elétricos foram observados. O sistema ZnO-Li₂O apresentou comportamento ôhmico enquanto que o sistema ZnO – Li₂O – BaO apresentou comportamento não-ôhmico, com expoente de não-linearidade igual a 12, campo elétrico de ruptura de 598 V/cm e altura de barreira de potencial igual a 0,95 eV.

Palavras-chave: ZnO, varistor, microestrutura, propriedades elétricas.

ABSTRACT

The zinc oxide is an n-type semiconductor widely used in the manufacturing of gas sensors, humidity sensors and varistors. Depending on the nature and/or concentration of dopants in the ZnO crystalline lattice, its electric resistivity can be increased or diminished or nonohmic characteristics can be conferred to this oxide. In this work we studied the electrical properties resulting of the addition of 0.5 BaO mol% to the ZnO-Li₂O binary system. The samples were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and DC electrical measurements. The results obtained evinced the existence of only one crystalline phase (Zincite), with heterogeneous grain sizes and pores trapped in the bulk. Depending on the system, different electric behaviours were observed. The ZnO-Li₂O system presented ohmic behaviour while the ZnO-Li₂O-BaO system presented nonohmic behaviour, with a nonlinear exponent of 12, a breakdown electric field of 598 V/cm and an energy gap of 0.95 eV.

Key words: ZnO, varistor, microstructure, electrical properties.

Introdução

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo-n com inúmeras aplicações em dispositivos eletroeletrônicos de estado sólido em que se destacam os sensores e os varistores (Clark, 1999). Os varistores são materiais eletrônicos que apresentam comportamento não-ôhmico, ou seja, sua resistência varia sob ação de um campo elétrico. Estes materiais são obtidos quando o óxido de zinco (ZnO) é combinado com pequenas adições de Bi₂O₃, Sb₂O₃, MnO₂, Cr₂O₃ e CoO e sinterizados em altas temperaturas. Estes dopantes formam solução sólida e fases secundárias com o ZnO. A composição, bem como a fração volumétrica das fases secundárias ricas em bismuto, espinélio e pirocloro, dependem da formulação, tempo, temperatura de sinterização e velocidades de aquecimento e resfriamento (Olsson, Dunlop e Osterlund, 1989). Entretanto, as fases ricas em bismuto são de particular importância, pois as características varistoras estão relacionadas com a natureza e distribuição destas fases pela microestrutura (Olsson e Dunlop, 1989). Os aditivos óxido de praseodímio (Pr₆O₁₁) (Nahm, 2003) e BaO (Freer e Fan, 1997) desempenham o mesmo papel que o Bi₂O₃ sobre a formação da microestrutura varistora devido a presen-

ça de fase líquida durante a sinterização. Desta maneira, este trabalho tem como objetivo estudar as características elétricas e microestruturais resultantes da adição de 0,5% em mol de BaO ao sistema binário básico ZnO – Li₂O.

Materiais e métodos

As matérias-primas empregadas neste trabalho, bem como sua procedência foram as seguintes: óxido de zinco (ZnO), Rióxido, carbonato de lítio (Li₂CO₃), Carlo Erba e carbonato de bário (BaCO₃), Riedel. As composições químicas com proporções dadas em porcentagem em mol foram: 99,5% ZnO + 0,5% Li₂CO₃ e 99,0% ZnO + 0,5% Li₂CO₃ + 0,5% BaCO₃, denominadas respectivamente por (VZLS) e (VZLBaS). Os óxidos foram homogeneizados num moinho de alta energia, à seco, por 1 hora, com cilindros de zircônia como agentes de moagem. Foram conformados compactos cerâmicos em formato cilíndrico (13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura), sob pressão de 75 MPa. Estes compactos foram sinterizados num forno tubular com resistências de carbeto de silício, a 1350°C por 1 hora, em atmosfera ambiente. As amostras sinterizadas

foram preparadas para caracterização elétrica pela deposição de eletrodos de prata nas suas faces. Para a consolidação dos eletrodos, estas foram tratadas termicamente a 700°C durante 30 minutos. As medidas elétricas foram realizadas com o auxílio de fontes de tensão estabilizada (TECTROL TCA 600 e MCE 1051) e multímetros digitais (HP 974A e HP 34401). Os dados coletados foram tratados matematicamente para a visualização do comportamento elétrico por intermédio das curvas $\ln E - \ln J$, sendo E o campo elétrico aplicado e J a densidade de corrente. Medidas elétricas em função da temperatura foram realizadas utilizando um forno elétrico (EDG 1800) e um porta-amostra especial que permite a leitura precisa da temperatura na amostra. Foram feitas análises de difração de raios X (SHIMADZU D 6000), utilizando rad. Cu $K\alpha$ e velocidade de varredura de 2° por minuto para a verificação das fases existentes. As amostras foram preparadas para microscopia eletrônica (MEV PHILLIPS) pelo lixamento até 1200 mesh e polimento em suspensão de alumina 1,0 μm e 0,3 μm . Após o polimento, as amostras foram tratadas termicamente para revelação microestrutural, por 30 minutos, em temperatura 50°C abaixo da temperatura de sinterização.

Resultados e discussão

As amostras do sistema VZLS apresentaram densidade média de compactação à verde igual a 3,16 g/cm^3 e, após sinterização, igual a 5,28 g/cm^3 . A média da densidade de compactação a verde do sistema VZLBS foi de 2,87 g/cm^3 e após sinterização foi de 5,01 g/cm^3 . Curvas representativas da resposta elétrica destes sistemas são apresentadas na Figura 1.

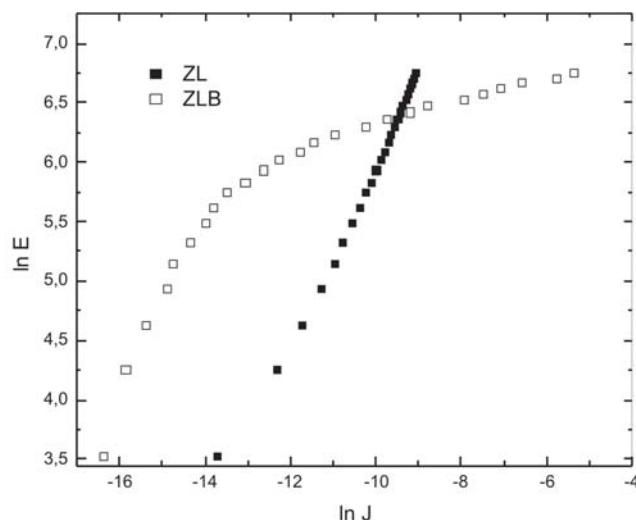


Figura 1- Campo elétrico x densidade de corrente dos sistemas VZLS e VZLBS.

O sistema VZLS apresentou comportamento ôhmico e com resistividade igual a $6,9 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, comprovando-se que a adição de apenas 0,5% em mol de Li_2O é altamente efetiva no aumento da resistividade elétrica do ZnO. Por outro lado, a adição de BaO a composição ZnO – Li_2O (VZLBS), produziu uma cerâmica com comportamento não-linear com coeficiente de não linearidade, α , de 13 e campo elétrico de ruptura, E_r de 598 V/cm. A resistividade elétrica da cerâmica aumentou em uma ordem de magnitude, ou seja, $1,4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, com a adição de BaO. Este aumento da resistividade proporcionou baixa corrente de fuga às cerâmicas, sendo esta propriedade altamente desejável em varistores de ZnO para proteção de circuitos eletrônicos contra sobretensões (Clark, 1999).

Nas Figuras 2 (a) e (b) são apresentados os difratogramas de raios – X dos sistemas VZLS e VZLBS.

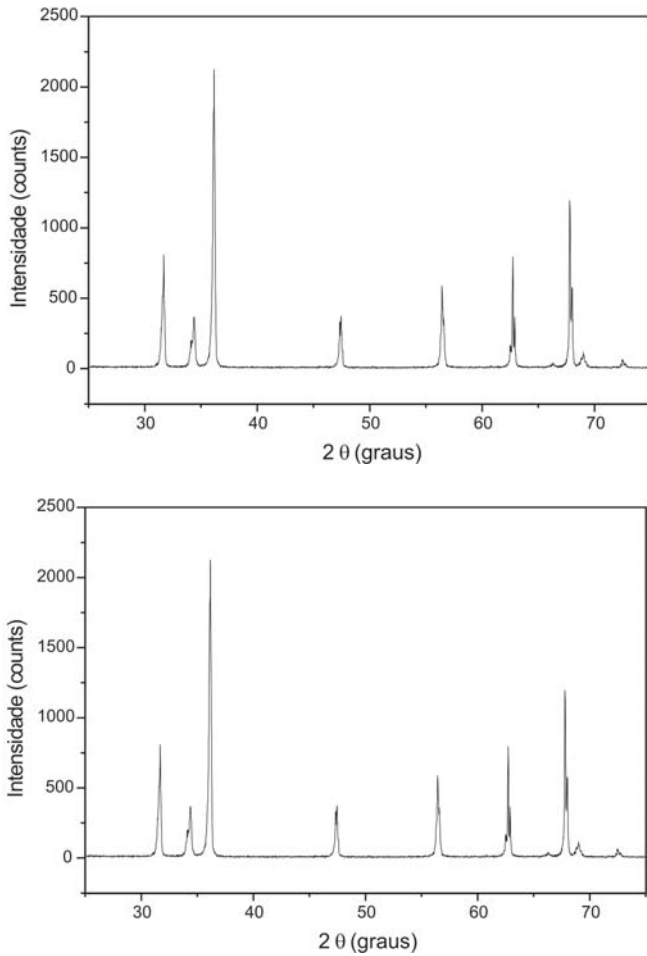


Figura 2 - Difração de raios X dos sistemas: (a) VZLS e (b) VZLBaS.

Pelos difratogramas obtidos, foi caracterizada apenas a fase Zincite, contudo, não se pode descartar a existência de outras fases secundárias minoritárias, as quais fogem do limite de detecção do equipamento utilizado, entretanto, apesar dos espectros de raios X não mostrarem fases relativas ao bário, esta fase pode segregar na superfície dos grãos de ZnO (Freer e Fan, 1997) dando origem a formação de uma barreira de potencial de elevada resistividade em oposição a natureza condutora do interior dos grãos. Comparando-se os raios iônicos aproximados do lítio (Li^{+1}) e do zinco (Zn^{+2}), que são respectivamente de 0,78 e 0,83 Å (Van Vlack, 1994), pode ser considerado a formação de solução sólida substitucional extensiva do Li_2O na rede do ZnO, desde que o balanceamento de cargas elétricas e de massa seja mantido. Por outro lado, a formação de solução sólida substitucional do BaO na rede do ZnO é pouco provável devido a grande diferença

entre seus raios iônicos, considerando que o raio iônico do bário (Ba^{+2}) é de, aproximadamente, 1,43 Å (Van Vlack, 1994).

Nas Figuras 3 (a) e (b) são apresentadas as micrografias dos sistemas VZLS e VZLBaS.

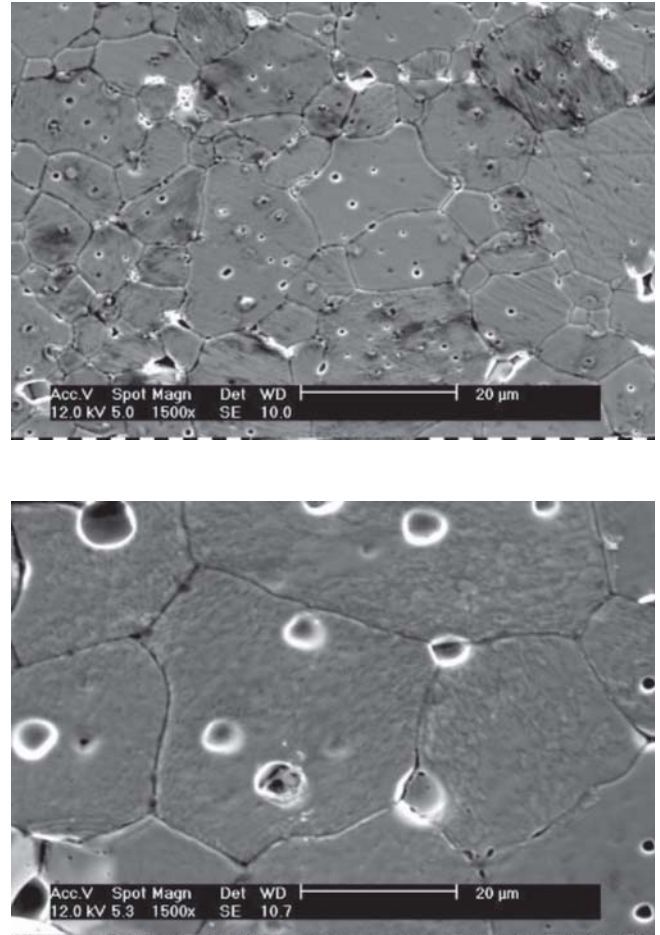


Figura 3 - Microestruturas características dos sistemas: (a) VZLS e (b) VZLBaS.

Embora o tamanho dos grãos sejam diferentes, ambas microestruturas apresentam em comum poros aprisionados no interior. Esta porosidade intragranular é característica de sistemas que apresentam uma faixa estreita e rápida taxa de sinterização que é característica de sistemas com sinterização via fase vítrea (Kingery, Bowen e Uhlmann, 1975).

Como discutido anteriormente, tanto o Li_2O quanto o BaO, contribuem para o aumento da resistividade elétrica do ZnO, embora o comportamento varistor tenha sido caracterizado somente no siste-

ma ternário VZL BaS. Portanto, para avançar na discussão, devem ser considerados tanto os defeitos intrínsecos como os extrínsecos gerados nos sistemas em estudo (Pianaro, 1990). No caso da condutividade intrínseca, que resulta da excitação dos elétrons na banda de condução e simultaneamente na banda de valência, onde uma quantidade igual de buracos eletrônicos formam-se no cristal, a condutividade (ou resistividade) é a soma das duas contribuições e depende da concentração de elétrons (n) e de buracos (p), sendo dada por:

$$n.p = (N_c \cdot N_v) \exp\left[-(E_c - E_v)/kT\right] \quad (1)$$

em que N_v e E_v são, respectivamente, a densidade de estados disponíveis de buracos eletrônicos e a energia na banda de valência. A densidade de estados disponíveis de elétrons e a energia na banda de condução são N_c e E_c , respectivamente, k é a constante de Boltzman e T a temperatura. Em termos de resistividade (ρ), tem-se que:

$$\rho = \rho_o \exp(-\phi_B / kT) \quad (2)$$

Toda impureza introduzida aumentará n ou p , dependendo se o sistema é doador ou receptor de elétrons. Se a energia de ionização for da mesma ordem de kT ($kT = 0,025$ eV) a probabilidade de ionização é alta. Impurezas com energia de ionização menor ou igual a 0,05 eV são consideradas doadoras superficiais sendo efetivas em aumentar a concentração de transportadores eletrônicos (Sukkar e Tuller, 1983). Na Tabela I são apresentadas as energias de ionização de defeitos para o ZnO puro, em temperaturas próximas a da ambiente. Pela estimativa dos valores das energias de ionização, pode-se concluir que a baixa resistividade elétrica verificada no ZnO puro, à temperatura ambiente, seja devido a ionização dos íons zinco em posições intersticiais, os quais são responsáveis pela não-estequiometria deste óxido (Sukkar e Tuller, 1983), ou seja:

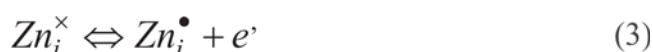
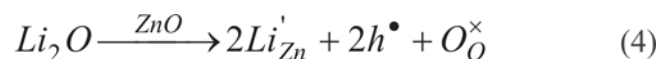


Tabela 1 - Energias de ionização de defeitos no ZnO em temperaturas próximas a da ambiente (Sukkar e Tuller, 1983).

Defeito*	Energia de ionização (eV)
Zn_i^{\bullet}	0,05
$Zn_i^{\bullet\bullet}$	0,20
V_{Zn}^{\prime}	~ 0,9 a 1,0
$V_{Zn}^{\prime\prime}$	> 2,0
V_O^{\bullet}	0,50
$V_O^{\bullet\bullet}$	~ 2

* Notação Kröger - Vink

A formação de solução sólida substitucional do Li_2O com o ZnO aumentou a resistividade elétrica da cerâmica em, aproximadamente, seis ordens de grandeza, ou seja, o óxido de lítio introduziu defeitos eletrônicos (receptores eletrônicos) na banda de energia do ZnO, os quais podem ser descritos pela reação:



A criação de buracos eletrônicos, devido a sua carga elétrica positiva, neutraliza os transportadores de carga negativos, explicando o grande aumento da resistividade elétrica do material quando o ZnO foi dopado com Li_2O . Embora o Li_2O tenha sido o responsável pelo aumento da resistividade elétrica da cerâmica, a curva característica apresentada na Figura 1, mostrou que sua resposta elétrica é linear, ou seja, o material apresentou comportamento ôhmico. O comportamento varistor só foi conseguido com a adição de BaO ao sistema, entretanto, como discutido ante-

riormente, as grandes diferenças existentes entre os raios iônicos do zinco e do bário impossibilitam a formação de solução sólida.

O efeito da temperatura sobre o comportamento elétrico do sistema VZL BaS é apresentado Figura 4, em escala ln, para melhor visualização das curvas.

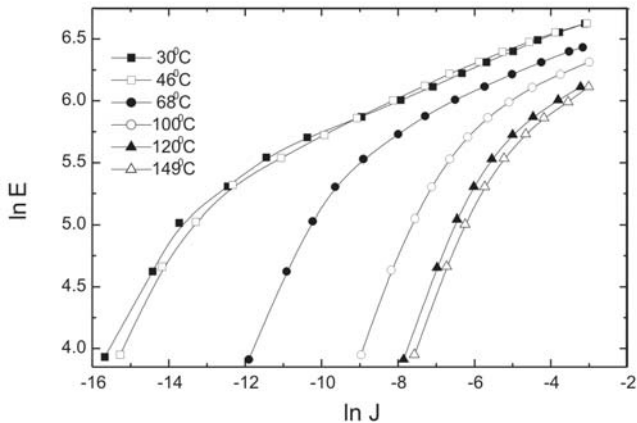


Figura 4 - Efeito da temperatura sobre o comportamento elétrico do sistema varistor VZL BaS.

Verifica-se uma forte dependência da condutividade elétrica com o aumento da temperatura, para baixos valores do campo elétrico (região ôhmica). Esta dependência diminuiu à medida que o campo elétrico aumentou. Portanto, a condutividade elétrica da cerâmica, na região linear da curva característica, pode ser associada à emissão termiônica do tipo Schottky (Sze, 1981), sendo dada por:

$$J_s = A^* \cdot T^2 \exp \frac{-(\phi_b - \beta \sqrt{E})}{kT} \quad (5)$$

em que A^* é a constante de Richardson, ϕ_b é a altura da barreira de potencial formada na região de interface, E é o campo elétrico, β é uma constante relacionada com a largura da barreira de potencial, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin. Para a o cálculo de ϕ_b foram construídas curvas de $\ln J$ em função de $E^{1/2}$. Pelos valores das densidades de corrente obtidas em diferentes temperaturas e pela extrapolação das retas para valores de $E = 0$, construiu-se o gráfico de $\ln J \times 1/T$, que é mostrado na Figura 5. Desta forma, pelo coeficiente angular da reta, calculou-se a energia de ativação para o transporte eletrônico, ϕ_b ,

sendo igual a 0,95 eV.

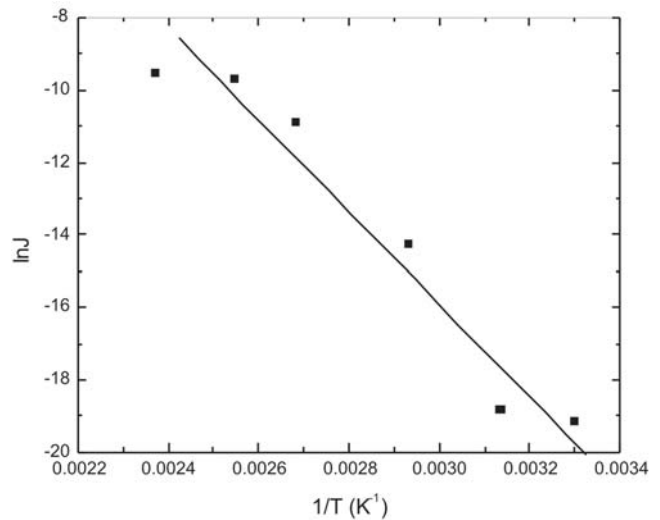


Figura 5 - Curva característica $\ln J \times 1/T$ do sistema VZL BaS.

Este valor é compatível com os obtidos em varistores tradicionais de ZnO multicomponentes (Clark, 1999) e representa a energia de ativação que deve ser fornecida para o transporte eletrônico através das barreiras de potencial formadas nos contornos de grão do material..

Conclusões

- A formação de solução sólida substitucional extensiva entre o Li_2O e o ZnO, aumentou a resistividade elétrica do ZnO de $1,0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ para $1,2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Os buracos eletrônicos, de carga positiva, gerados na banda de valência, aniquilam os transportadores de carga negativos próximos a banda de condução.

- A adição de BaO ao sistema ZnO – Li_2O foi responsável pelo comportamento elétrico não-linear da cerâmica, com $\alpha = 12$ e $E_r = 598 \text{ V/cm}$, sendo caracterizado como varistor de baixa tensão.

- Para baixos valores do campo elétrico aplicado, a dependência da condutividade elétrica com a temperatura pode ser associada a emissão termiônica do tipo Schottky, com um valor de energia de ativação para o transporte eletrônico igual a 0,95 eV.

• Os resultados de DRX e MEV mostraram que os sistemas estudados são monofásicos.

Agradecimentos

A Fundação Araucária, Paraná Tecnologia e ao PIBIC/CNPq.

REFERÊNCIAS

1. CLARK, D.R. Varistor ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n.3, p. 485-502, 1999.
2. FREER, R.; FAN, J. Varistor properties and microstructure of ZnO–BaO ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 32 p. 415-419, 1997.
3. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R., **Introduction to Ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1975, 154 p.
4. NAHM, C. H. Electrical properties and stability of praseodymium oxide-based ZnO varistor ceramics doped with Er_2O_3 . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 1345-1353, 2003.
5. OLSSON, E.; DUNLOP, G. L.; OSTERLUND, R. Development of interfacial microstructure during cooling of a ZnO varistor material. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 10, p. 5073-5077, 1989.
6. OLSSON, E.; DUNLOP, G. L. The effect of Bi_2O_3 content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials. **Journal of Applied Physics**, v. 66 n.9, p. 4317-4324, 1989.
7. PIANARO, S. A. Varistores de ZnO: fatores determinantes em suas propriedades elétricas. São Paulo, 1990. 120 p. **Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais** – Universidade Federal de São Carlos.
8. SUKKAR, M. K.; TULLER, H. L. **Advances in Ceramics, Volume 7**. Columbus: American Ceramic Society, 1983, 171 p.
9. SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**, New York: John Wiley & Sons, 1981. 403 p.
10. VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, São Paulo, Campus, 1994, 220 p.