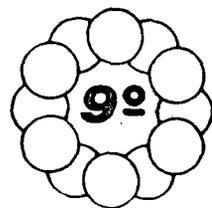




## INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ALUMINA NAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DE VARISTORES DE ZnO



cbecimat



S.M. de L.S. Ramos\*; E.G. da Costa\*; Ana H.A. Bressiani\*\* e R.H.G. Kiminami\*\*\*

\* UFPB-DEE - Campina Grande - PB

\*\* IPEN-CNEN/SP - Caixa Postal 11049 - São Paulo - SP

\*\*\* UFSCar-DEMA - Caixa Postal 676 - São Carlos - SP

*O efeito da adição de alumina (0,005 mol%) nas características elétricas varistoras dos sistemas  $ZnO.Bi_2O_3.Co_3O_4$  e  $ZnO.Bi_2O_3.Co_3O_4.MnO_2$  foi analisado em amostras sinterizadas a 1100°C. Para o primeiro sistema observou-se a queda nas características elétricas, causada provavelmente pela inibição do crescimento dos grãos pelos íons  $Al^{3+}$  em excesso. O segundo sistema apresentou uma considerável melhoria no comportamento não ôhmico, possivelmente pelo aumento da resistividade nos contornos de grão.*

### INTRODUÇÃO

Os varistores a base de óxido de zinco (ZnO) são materiais eletro-cerâmicos que apresentam alta não linearidade na curva tensão-corrente ( $V \times I$ ), baixa corrente de fuga e alta absorção de energia [1]. A absorção de energia ocorre essencialmente nos contornos de grãos distribuídos pelo seu volume, conferindo-lhes assim excelentes características elétricas. Essas características estão diretamente relacionadas com a distribuição dos aditivos, tamanho, ligação e distribuição dos grãos de óxido de zinco [2,3]. A tensão de trabalho, bem como a tensão de ruptura são grandezas essenciais na escolha do varistor adequado. Estas grandezas podem ser avaliadas tanto do ponto de vista macroscópico, através da curva característica  $V \times I$ , como também do ponto de vista microscópico, através da determinação da tensão por barreira. O valor da tensão por barreira (camada intergranular) é convencionalmente calculada com o valor do campo elétrico na densidade de corrente de 1 mA/cm<sup>2</sup> [4].

A sensibilidade das características elétricas varistoras à adição de pequenas quantidades de aditivos tem motivado o desenvolvimento de muitas pesquisas no sentido de determinar os parâmetros microestruturais que maximizam a performance dos varistores.

O objetivo deste trabalho é avaliar as características elétricas e microestruturais em dos sistemas:  $ZnO.Bi_2O_3.Co_3O_4$  e  $ZnO.Bi_2O_3.Co_3O_4.MnO_2$ , sinterizados a 1100°C e quando da adição de 0.005 mol% de alumina. Para o estudo das fases intergranulares foram realizadas análises de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

### MATERIAIS E MÉTODOS

Partindo-se de pós de elevada pureza (>99%) as amostras foram preparadas segundo as composições desejadas. Os sistemas estudados foram:  $ZnO.Bi_2O_3.Co_3O_4$  e  $ZnO.Bi_2O_3.Co_3O_4.MnO_2$ , com as composições de 3 mol% de  $Bi_2O_3$  e 1 mol% de  $Co_3O_4$ , para ambas e de 1 mol% de  $MnO_2$  somente para o último; a adição de alumina foi de 0.005 mol%. Os pós foram misturados em solução aquosa com ligante orgânico, secos e prensados em forma de discos com 26,5mm de diâmetro e 2,5mm de espessura. Os discos foram sinterizados ao ar, durante 4,5h à 1100°C. Após a sinterização, as duas faces dos discos foram poli-

das e metalizadas.

Medidas das características elétricas, tensão versus corrente (campo elétrico x densidade de corrente), foram realizadas utilizando-se uma tensão constante de 10V eficaz e monitoração da temperatura. Através do divisor de potencial capacitivo e da resistência shunt as formas de onda da tensão e da corrente foram observadas.

Difratometria de raios-X foi utilizada para identificação das principais fases existentes. A determinação do tamanho médio dos grãos de ZnO foi realizada pelo método de TGZ e Mini-Mop em micrografias eletrônicas de varredura de amostras polidas e atacadas quimicamente (NaOH, -1min). Lâminas finas foram obtidas pelo método convencional de desbaste iônico e observadas em microscópio eletrônico de transmissão com tensão aceleradora de 200 kV.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por difratometria de raios-X foram detectadas apenas as fases ZnO e  $\beta.Bi_2O_3$ . A microestrutura típica é apresentada na Figura 1, sendo constituída de grãos de ZnO e fase intergranular  $\beta.Bi_2O_3$ . Os grãos de ZnO possuem distribuição de tamanho homogêneo em toda a extensão da amostra, e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 1.  $\beta.Bi_2O_3$  é encontrado nos pontos tripos, prolongando-se pelos contornos de grãos de ZnO, geralmente com espessura reduzida, mas podendo também formar uma fase intergranular de poucos micrometros de espessura. O sistema 3 foi o que apresentou a fase intergranular melhor distribuída nos contornos de grão, sem localização preferencialmente nos pontos tripos. Em todas as amostras, as fraturas possuem aspecto basicamente intergranular. As técnicas de MET, de defocalização e campo escuro de elétrons espalhados difusivamente, não possibilitaram a observação de fase amorfa, permitindo concluir que, se esta existe, possui dimensões bastante reduzidas ( $\leq 20nm$ ) (Figuras 2 e 3).

As características elétricas dos sistemas estudados são apresentadas na Tabela 1. Observa-se que no sistema 2 houve uma queda drástica no valor do campo de ruptura ( $E_r$ ) e do coeficiente não linear ( $\alpha$ ), em relação ao sistema 1. A adição de 0.005 mol% de alumina neste caso foi excessiva, atuando como inibidor do crescimento do grão e provavelmente os íons  $Al^{3+}$  em excesso aumentam a condutividade nos contornos de grãos. Isso provoca consequentemente a

**TABELA 1** - Tamanho médio dos grãos de ZnO ( $\bar{D}$ ), coeficiente não linear ( $\alpha$ ), campo de ruptura ( $E_r$ ) e tensão por barreira ( $v_z$ ) dos sistemas sinterizados à 1100°C.

Sistema	$\bar{D}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha$	$E_r$ (v/cm)	( $v_z$ ) (V/barreira)
1. ZnO.Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,8	13,0	1571,50	0,69
2. ZnO.Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	3,5	265,50	0,12
3. ZnO.Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .MnO <sub>2</sub>	2,5	8,2	2681,21	-
4. ZnO.Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .MnO <sub>2</sub> .Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2	16,0	1658,90	1,08

queda nas características elétricas [5,6]. No sistema 4 entretanto, a adição de 0.005 mol% de alumina melhorou fortemente o comportamento não ôhmico do varistor. O aumento da resistividade nos contornos de grão pelas cargas doadoras de elétrons foi certamente fornecido pela alumina absorvida pelo óxido de manganês [7,8]. Diante destes resultados pode se concluir que a adição de 0.005 mol% de alumina tende a favorecer o comportamento não-ôhmico do varistor dependendo do sistema empregado. No caso do sistema 4 (ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.MnO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as características elétricas foram fortemente melhoradas, principalmente pela presença conjunta dos óxidos de manganês e de alumina. A melhor tensão por barreira calculada foi conseqüentemente para o sistema 4, de 1,08V/barreira (Tabela 1).

A figura 4 mostra o efeito da tensão x corrente, quando do início do processo de ruptura, medido no sistema 1. Neste caso a corrente que flui pelo varistor é predominantemente capacitiva. A Figura 5, mostra a curva tensão x corrente para o mesmo sistema. Neste caso a corrente que flui pelo varistor é tipicamente resistiva, estando em fase com a tensão e dentro da região de ruptura da curva V x I. O sistema 4, apresentou comportamento semelhante ao do sistema 1, tanto para a região de baixa tensão como de alta tensão como pode ser observado nas Figuras 6 e 7.

#### CONCLUSÕES

O efeito de 0.005 mol% de alumina nas características elétricas dos sistemas ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.MnO<sub>2</sub> foi diferente para cada sistema. Observou-se no sistema ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> um excesso de ions de Al<sup>3+</sup> que inibiu o crescimento de grão, causando aumento da condutividade nos contornos de grãos e conseqüentemente causando a queda nas características elétricas. No sistema ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.MnO<sub>2</sub>, a alumina melhorou consideravelmente o comportamento não-ôhmico devido provavelmente ao aumento da resistividade dos contornos de grãos, pelas cargas doadoras de elétrons fornecidas pela alumina (Al<sup>3+</sup>) absorvidas pelo óxido de manganês. As fases detetadas através de difratometria de raios-X foram ZnO e  $\beta$ .Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as quais se apresentam distribuídas homogeneamente.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e RHAPE pela concessão do Auxílio de Pesquisa e Bolsas de Estudos que viabilizaram o desenvolvimento deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

[1] L.M. Levinson, M.R.Philipp."The Properties of Metal-Oxide Varistors". *J.Appl.Phys.*, V. 47, 1976, pp. 1117.

[2] M.Matsouka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxides Ceramics". *Jpn.J. Appl.Phys.*, V.10 [6], 1971, pp. 736-746.

[3] J. Wong and W. G. Morris."Microstructure and Phases in Nonohmic ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics". *Am.Ceram.Soc.Bull.*, V.53[11],1974, pp.816-820.

[4] L.M. Levinson and H.R. Philipp."Zinc Oxide Varistors - A Review". *Am.Ceram.Soc.Bull.*, V.65[4], 1986, pp. 639-646.

[5] Hu Shouxiang, W. Shiliang, Yu Yuchum and Li Singgião. "Effect of Aluminium Doping on the Eletrical Properties of ZnO Varistors".

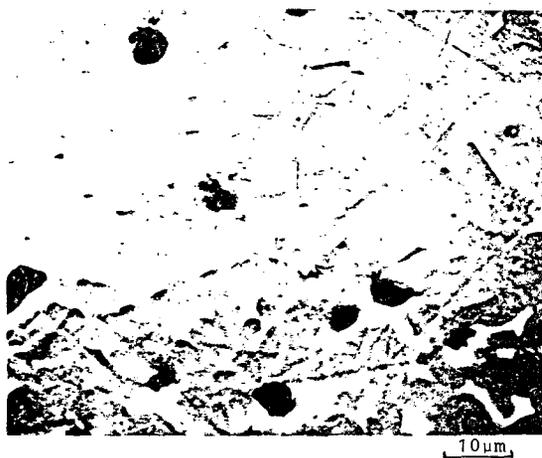
[6] Y.L. Tsai, C.L.Huang, C.C. Wei. "Improvement of Nonlinearity in a ZnO Varistor by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doping". *J.Mat.Sc.Letter*, V.4, 1985, pp. 1305-1307.

[7] J. M. Drier, J.P. Guertin, T. O. Sokoly and L.B. Hackney. "Effect of Dopant Valence State on the Microstructure of ZnO Varistors". *Advances in Ceram.*, Vol.7, ed. by Van E.M. and Heuer, A.H.The Amer.Cer. Soc. Inc. Columbus, Ohio, (1983).

[8] E. A. Zucherato, E.Longo e J. A. Varela. "Análise Crítica da Influência da Alumina em Varistores". *Anais do 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica.V.[1]*, 1989,pp.13-28.

#### SUMMARY

The effect of 0.005 mol% alumina addition on the varistor characteristics of ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.MnO<sub>2</sub> systems has been analysed in 1100°C sintered specimens. The former system showed degradation in the electrical behavior probably related to grain growth inhibition due to excess of Al<sup>3+</sup> ions, while the latter had an enhancement on the non-ohmic behavior almost certainly due to an increase in grain boundary resistivity.



**FIGURA 1** - Micrografia eletrônica de varredura de amostras do sistema 4 (ZnO.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.MnO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

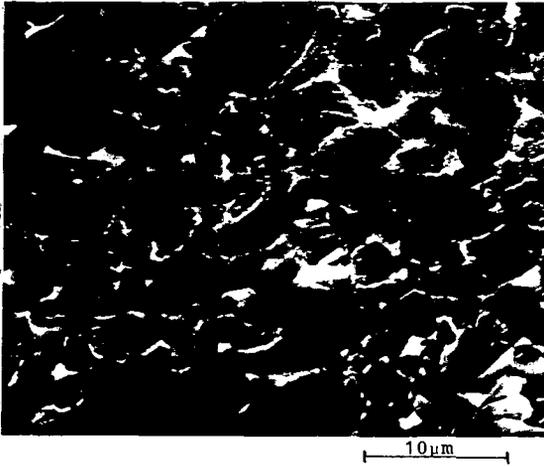


FIGURA 2 - Micrografia eletrônica de varredura de amostra do sistema 3 ( $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ ).



FIGURA 3 - Campo claro de amostra do sistema 3 ( $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_4$ ) apresentando espessa fase intergranular.

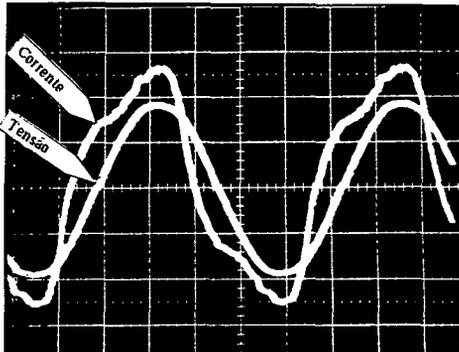


FIGURA 4 - Corrente capacitiva que flui no sistema 1, no início da região de ruptura.

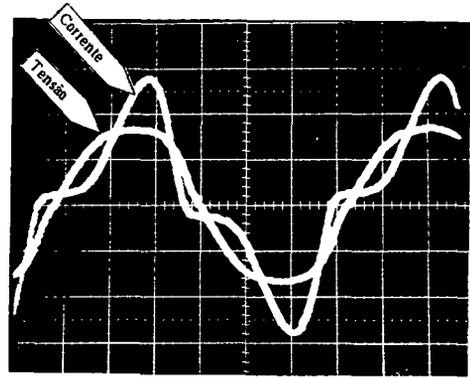


FIGURA 5 - Corrente resistiva no sistema 1, em fase com a tensão, dentro da região de ruptura.

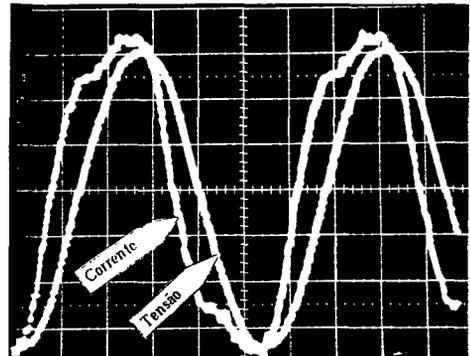


FIGURA 6 - Corrente capacitiva que flui no sistema 4, no início da região de ruptura.

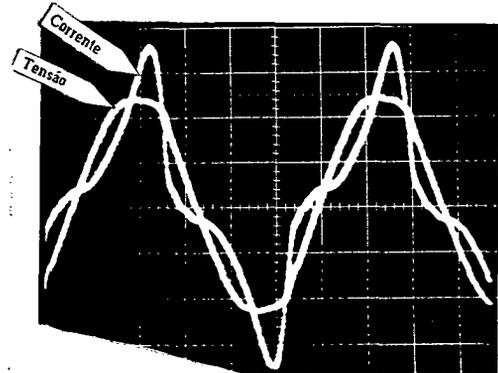


FIGURA 7 - Corrente resistiva em fase com a tensão, dentro da região de ruptura. Sistema 4.