

Efeitos de eletrodos na medida de resistividade elétrica em alumina.

Electrode effects in the determination of the electrical resistivity in alumina.

R. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C. P. 11049-Pinheiros-CEP 05499
S. Paulo, S.P.

ABSTRACT

Electrical resistivity measurements have been performed in alumina ceramic specimens in the temperature range 400 °C-1000 °C using four different metallic electrodes: stainless steel, nichromal, Pt wire and sputtered Pt. The results show agreement between the values obtained using stainless steel and nichromal and that the higher the temperature, the lower is the mean deviation between values using both electrodes. Agreement also is found using Pt electrodes either in the wire or in the sputtered set ups. The use of sputtering reduces the scattering of the measured values. Sequential measurements lead to an increase of the resistivity values irrespective of the temperature of measurement. This is due probably to formation of oxide layers between the electrode and the specimen. In order to check the reliability of the measurement system and procedure, resistivity measurements have been performed in Pt-sputtered KBr single crystals, yielding results in good agreement with the published ones.

(CNPq, FINEP, NGK)

I. Introdução

Alumina (óxido de alumínio - Al_2O_3) é certamente um dos mais importantes materiais cerâmicos, com amplas aplicações como cerâmica estrutural e também como cerâmica elétrica. Neste trabalho estaremos interessados em suas propriedades elétricas, ou, mais precisamente, nos valores de resistividade elétrica na faixa de temperaturas entre 400 °C e 1000 °C. Essa faixa foi escolhida porque cobre o limite superior de sua utilização como isolante elétrico em velas de ignição para motores de combustão interna. A resistividade elétrica da alumina é uma de suas mais importantes propriedades, sendo o seu estudo considerado a chave para o entendimento da estrutura de defeitos do material [1].

As medidas de resistividade elétrica em materiais cerâmicos podem ser feitas pelas técnicas dc ou ac. Ambas apresentam vantagens e desvantagens que, com adequação da montagem experimental incluindo tipo e arranjo de eletrodos, permitem a determinação de valores confiáveis de resistividade elétrica em função da temperatura, fixada a atmosfera de medida.

Os principais resultados em alumina mostram que a) há uma grande variação entre os valores publicados tanto para resistividade quanto para a energia de ativação associada ao processo, devidos provavelmente aos diferentes arranjos experimentais e diferentes teores de pureza das aluminas estudadas; b) a resistividade elétrica da alumina policristalina e a energia de ativação são menores que os correspondentes valores em amostras monocristalinas; c) a condução iônica a temperaturas acima de 1000 °C é devida à difusão de íons de alumínio formados pela introdução de impurezas aliovalentes; d) a resistividade elétrica aumenta com o aumento do tamanho médio de grão, evidenciando que o contorno de grão é uma região de aumento da condutividade elétrica; e) o mecanismo principal de condução elétrica é o de buracos (h) como portadores de carga via contornos de grão.

II. Experimental

O material de partida foi a alumina do tipo A-16. Foram preparadas várias amostras por meio de seleção mecânica do pó, compactação isostática e sinterização a 1580 °C seguida de retificação e polimento.

Monocristais de brometo de potássio (KBr) da Harshaw Chem. Co. foram clivados nas dimensões 10 mm x 10 mm x 2 mm.

As medidas de resistividade elétrica foram feitas em atmosfera ambiente em um forno tubular com controlador de temperatura permitindo a estabilização de temperatura dentro de 0,5 °C durante o tempo suficiente para se efetuar a medida de resistência elétrica. Para essa medida, a amostra cerâmica de alumina, na forma de disco, é inserida em uma câmara porta-amostra construída com tubos de alumina e terminais elétricos de platina, que é, por sua vez, montada dentro do forno tubular. Um termopar de cromel-alumel com a junção localizada próxima à amostra é usado para se monitorar a temperatura de medida. Na figura 1 abaixo é mostrado um diagrama de blocos do sistema de medidas de resistividade elétrica. A resistência é medida por meio de um eletrômetro digital Keithley modelo 616, enquanto que a temperatura é determinada pela força eletromotriz do termopar por meio de um multímetro Fluke B050A.

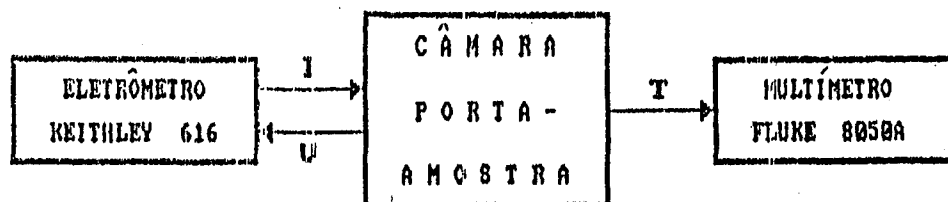


Fig. 1: Diagrama de blocos simplificado do sistema de medidas de resistividade elétrica em materiais cerâmicos.

Os eletrodos usados foram malhas de aço inox, folhas de nicrotal 80, espirais de fios de platina de diâmetro 0,3 mm e platina depositada por meio da técnica de sputtering em plasma de argônio. Os monocristais de KBr tiveram sobre suas duas maiores faces paralelas colocados eletrodos de platina, também pela técnica de sputtering.

As medidas de resistividade são feitas estabilizando-se a amostra a uma temperatura (T), injetando-se uma corrente dc (I), determinando-se o valor da voltagem nos eletrodos (V), e calculando-se

$$R_o (T) = (V/I) \cdot (S/t), \text{ onde}$$

R_o é a resistividade, T a temperatura absoluta (K), V a voltagem, I a corrente elétrica, S a área seccional da amostra em contato com o eletrodo metálico e t a espessura da amostra.

A dependência da resistividade elétrica com a temperatura absoluta é expressa por meio da equação de Arrhenius

$$R_o(T) = R_{o0} \cdot \exp [-H/(k_B T)], \text{ onde}$$

R_{o0} é uma constante, H é a entalpia associada à condutividade elétrica, k_B é a constante de Boltzmann ($0,8617 \times 10^{-4}$ eV/K) e T a temperatura absoluta. A dependência da resistividade elétrica com a temperatura absoluta é geralmente mostrada pelo gráfico de Arrhenius, do logaritmo da resistividade em função do recíproco da temperatura absoluta. A inclinação da reta resultante permite a determinação da entalpia H, possibilitando uma avaliação do(s) mecanismo(s) atuador(es) no processo de condutividade elétrica na cerâmica.

III. Resultados e Discussão

Nas figuras 2, 3, 4 e 5 são mostrados os gráficos de Arrhenius da resistividade elétrica em amostras cerâmicas de alumina com eletrodos de aço inox, nicrotal, espiral de platina e platina depositada por sputtering. As várias retas traçadas são obtidas por meio de melhor ajuste pelo método dos mínimos quadrados linearizando-se a função transcendental que relaciona $R_o(T)$ com T. O coeficiente de regressão obtido nesse método permite se avaliar o grau de espalhamento dos valores de resistividade elétrica. Conforme se pode observar,

as medidas sequenciais de resistividade mostram um aumento nesses valores, sugerindo a formação de camadas resistivas entre os eletrodos metálicos e a amostra cerâmica. Esse resultado mostra claramente a necessidade de se controlar a atmosfera de medida. Convém também salientar que os valores de resistividade elétrica das ordenadas dessas figuras não são absolutos, porque a determinação pelo método das duas pontas de prova, usadas neste trabalho, não permite essa determinação. Entretanto, os valores podem ser comparados entre si porque o arranjo experimental é o mesmo e as condições de medida são reproduzíveis. Na Fig.4 o espalhamento dos resultados é amplo devido à geometria do eletrodo que não permite uma injeção uniforme de corrente elétrica na cerâmica. Na Fig.5 pode-se verificar que esse efeito é minimizado e mesmo otimizado pela aposição de platina pela técnica de sputtering que evidentemente coloca uma camada de platina em contato íntimo com a cerâmica. Duas últimas considerações com respeito às quatro primeiras figuras são 1) que os valores de resistividade, para uma temperatura fixa, se encontram na mesma ordem de grandeza e 2) que com eletrodos de platina depositados por sputtering é maior a inclinação da reta de Arrhenius e, conseqüentemente, maior é a entalpia associada ao processo de condução elétrica.

Na Fig.6 é mostrado o gráfico de Arrhenius obtido para uma amostra monocristalina de KBr puro. Nesse caso, os portadores de carga são vacâncias de potássio criadas termicamente na rede cristalina (vacâncias termodinâmicas resultantes da formação de defeitos Schottky), a resistividade é várias ordens de grandeza menor que a da alumina e a inclinação da curva também maior porque a entalpia associada à condutividade iônica do brometo de potássio é bem maior que a entalpia associada à condutividade elétrica nesse alto isolante elétrico que é a cerâmica policristalina de alumina [1,2]. Os três últimos valores na temperatura mais alta de medida não foram considerados para efeito de cálculo de melhor ajuste porque nessa temperatura já se dá a fusão do KBr.

Na tabela 1 abaixo mostramos os valores calculados de H (entalpia associada ao processo de condução elétrica) e de r^m (coeficiente de regressão do ajuste pelo método dos mínimos quadrados) para os vários eletrodos usados:

	aço inox	níquel crotal	espiral de Platina	sputter de Platina	KBr
H (eV)	0,61	0,75	0,80	1,05	2,05
r^m	0,92	0,97	0,85	0,98	0,92

Tab.1: Valores de entalpia para condução elétrica (H) e do coeficiente de correlação do ajuste de valores por mínimos quadrados (r^m) das medidas de resistividade elétrica em alumina com diferentes eletrodos metálicos; na última coluna, valores para KBr com eletrodos de Pt.

Os valores crescentes de entalpia na tabela 1 mostram a melhoria na adaptação dos eletrodos metálicos nessa ordem. Esses valores são relativos, servindo para uma comparação entre as várias montagens utilizadas. Os valores de H para alumina policristalina são tabelados para medidas feitas para temperaturas superiores a 1000 °C, onde torna-se efetiva a contribuição de portadores de carga intrínsecos tais como íons de alumínio e vacâncias de oxigênio. Na faixa de temperaturas estudadas no presente trabalho, a contribuição deve ser principalmente extrínseca, devida à presença de impurezas na alumina.

IV. Conclusões

Foram feitas medidas de resistividade elétrica pela técnica dc das duas pontas de prova em cerâmicas de alumina, afim de se estudar o efeito de vários tipos de eletrodos metálicos. Para fins de calibração do sistema de medidas, foram realizados experimentos com amostras monocristalinas de KBr puro. Os principais resultados mostram que:

1. Quaisquer que sejam os eletrodos metálicos utilizados, a primeira medida de resistividade elétrica se situa na mesma ordem de grandeza.

2. Os eletrodos de platina aplicados pela técnica de sputtering em plasma de argônio fornecem os melhores resultados do ponto de vista de espalhamento dos resultados.

3. Na faixa de temperaturas abaixo de 1000 °C a entalpia de ativação associada ao processo de condução na alumina está em torno de 1 eV.

Estão em andamento as montagens experimentais para se estudar a variação dos valores de resistividade elétrica com a pressão parcial de oxigênio na câmara de medidas e as medidas em atmosfera inerte.

Agradecimentos: Aos bolsistas Cláudia M. Harada e Edvaldo C. Maia, aos técnicos Yone V. França e Donis Perini pela colaboração e a Eliana N. S. Muccillo pelos comentários. Este trabalho somente se tornou possível graças ao Convênio Amplo de Cooperação Técnica IPEN-NGK do Brasil.

Referências

- [1] Alumina, E. Dörre e H. Hübner (Springer-Verlag) 1984.
- [2] S. Chandra e J. Rolfe, Can. J. Phys. 49, 16(1971)209

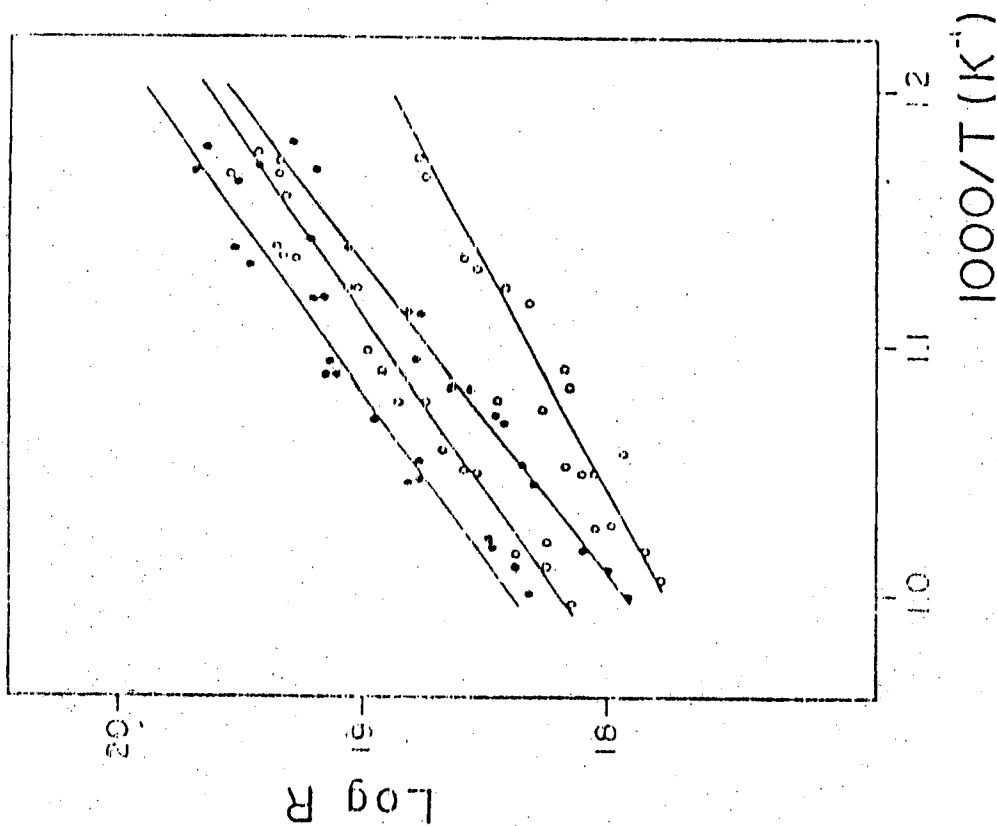


Fig.3: Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de alumina com eletrodos de nicrotal.

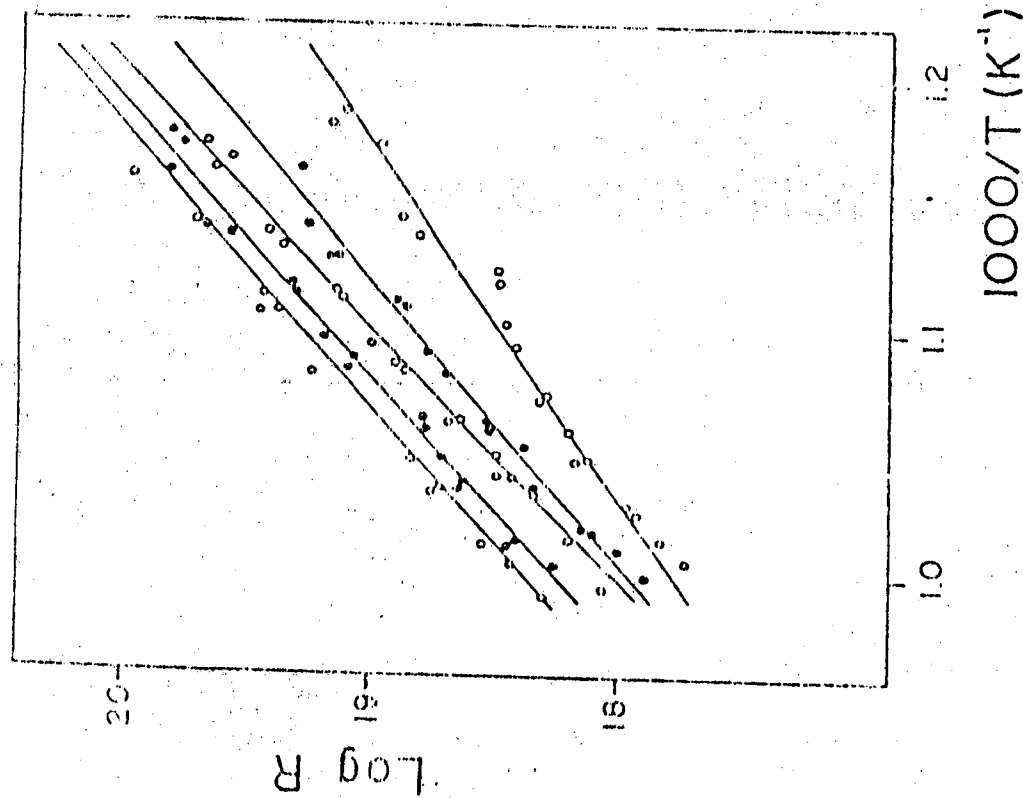


Fig.2: Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de alumina com eletrodos de aço inox.

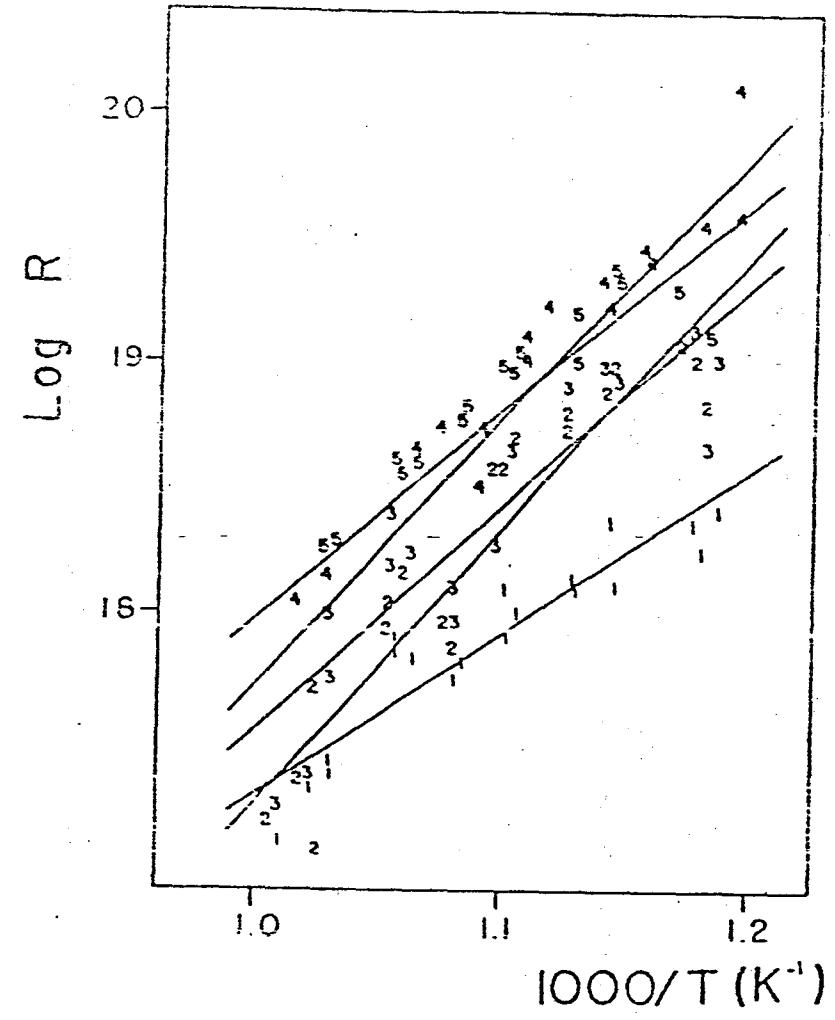


Fig.4: Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de alumina com eletrodos de espiral de platina.

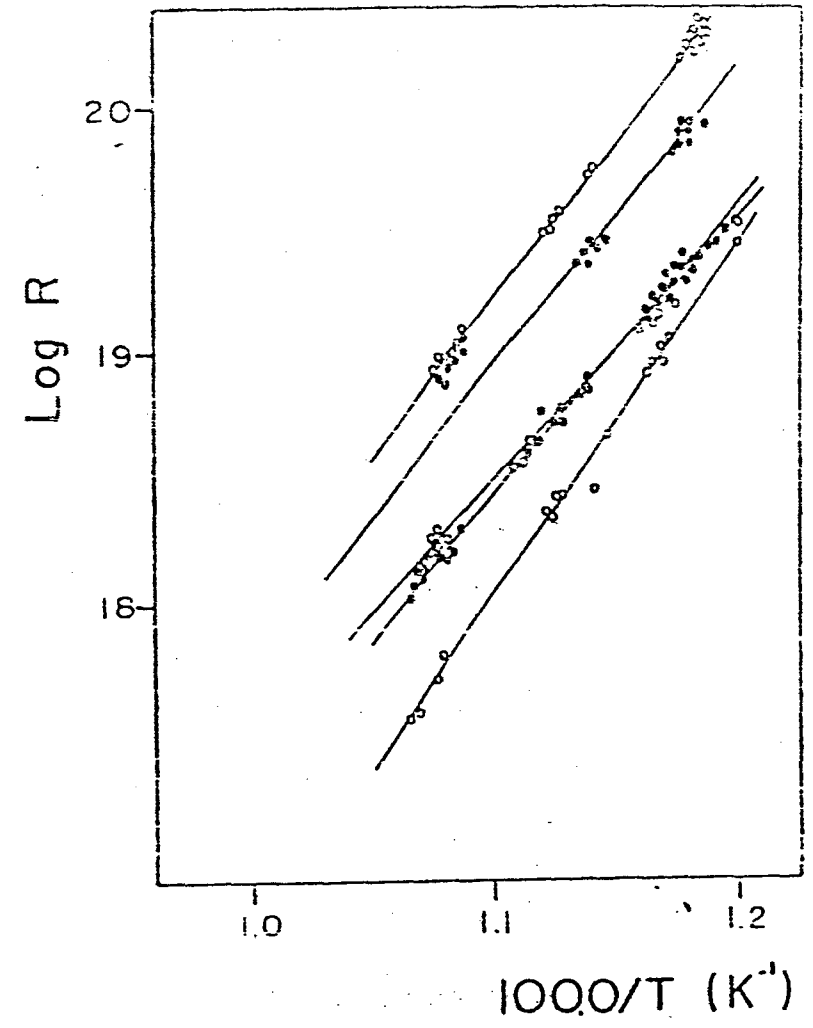


Fig.5: Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de alumina com eletrodos de platina depositados por sputtering.

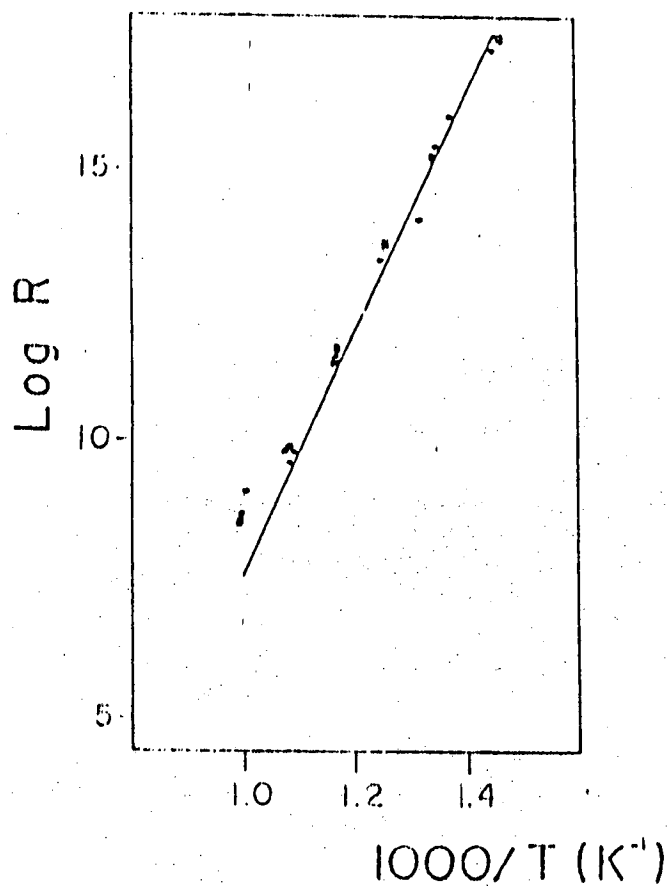


Fig. 6: Gráfico de Arrhenius da resistividade elétrica de um monocristal de KBr puro com eletrodos de platina depositados por sputtering.