

CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DO SISTEMA VARISTOR

ZnO.Bi₂O₃.Co₃O₄.MnO₂.Sb₂O₃ DOPADO COM MoO₃

M.Tiraboschi(*), A.H.A.Bressiani(**) e R.H.G.A.Kiminami(*)

(*) UFSCar - DEMA - Caixa Postal 676 - São Carlos - SP

(**) IPEN-CNEN/SP - Caixa Postal 11.049 - São Paulo - SP

SUMÁRIO

A influência do MoO₃ nas características elétricas do sistema ZnO.Bi₂O₃.Co₃O₄.MnO₂.Sb₂O₃ sinterizado a 1150°C/1,5h foi estudada. Observou-se que a adição de 0.3 mol% de MoO₃ otimizou o comportamento do sistema quinário com um aumento significativo do campo elétrico e do coeficiente não linear. As fases ZnO, α e β-Bi₂O₃ e espinélio (Zn₇Sb₂O₁₂) foram determinadas por difratometria de raios-x e a microestrutura analisada apresentou em todas as amostras um crescimento anisotrópico de grãos de ZnO .

**ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF VARISTOR
ZnO.Bi₂O₃.Co₃O₄.MnO₂.Sb₂O₃ SYSTEM DOPED WITH MoO₃.**

ABSTRACT

The influence of MoO₃ addition on the electrical characteristics of ZnO.Bi₂O₃.Co₃O₄.MnO₂.Sb₂O₃ system sinterized at 1150°C/1,5h has been studied. It was observed that 0.3% mol of MoO₃ addition optimized the behavior of system with a significative increasing in the electrical field and non linear coefficient. The α and β-Bi₂O₃ and spinel (Zn₇Sb₂O₁₂) phases has been determined by x-ray diffractometry and the analysis of microestructure showed in all samples anysotropic grain growing of ZnO was observed.

INTRODUÇÃO

Varistores são dispositivos eletro-eletrônicos com comportamento típico de isolante até uma determinada voltagem, a partir da qual passa a atuar como um condutor. Esta característica é de extrema importância em sistemas elétricos e circuitos eletrônicos, onde ocupam a posição de protetores contra temíveis sobretensões [1,2 e 3]. Na ocorrência da sobretensão, o varistor absorve (conduz) a quantidade em excesso, mantendo os níveis normais de tensão. O excesso absorvido é dissipado pelo dispositivo em forma de calor e a tensão a partir da qual inicia-se a condutividade denomina-se "voltagem de breackdown" [1 e 2].

O que confere aos varistores de ZnO o mérito de dispositivo protetor altamente confiável é sua grande capacidade de atuar em ambas as polaridades, sua possibilidade de uso em correntes alternadas e contínuas para extensas variações de voltagem e corrente; também sua propriedade adicional de proporcionar alta absorção de energia, de poucos Joules a milhares de Joules; o que está relacionado à propriedade de contorno de grão, uma vez que os varistores à base de ZnO são materiais cerâmicos policristalinos.

A curva Corrente x Voltagem ou Densidade de Corrente x Campo Elétrico de um varistor expressa seu comportamento elétrico e a forma como atua para diferentes intensidades de corrente e voltagem. Numa curva típica há três regiões distintas quanto ao comportamento elétrico do varistor. A primeira região denominada "prebreackdown" é ôhmica, a curva é linear e o varistor atua como um isolante; este comportamento está ligado à impedância do contorno de grão. A segunda região, e a de maior importância para o dispositivo, é chamada "breackdown"; é uma região não-ôhmica, onde a curva com comportamento não-linear representa a atuação do dispositivo enquanto condutor; esse comportamento está relacionado à diferença de impedância entre o grão condutor e o contorno de grão; também nessa região determina-se as qualidades do varistor, através do coeficiente de não-linearidade da curva (α) calculado das seguintes formas (1,2,4 e 5):

$$\alpha = \log [J_2/J_1] / \log [E_2/E_1] \quad (1)$$

ou,

$$I = (V/C)^\alpha \quad (2)$$

A equação (2) é a função representativa da não-linearidade da curva $I \times V$ onde C é uma constante.

A terceira região denominada "upturn" representa a limitação do dispositivo e está relacionado à resistividade do grão de ZnO; é uma região com grande variação de corrente para reduzidas variações de tensão.

Quanto à microestrutura, é a identidade de um varistor; nela todas as propriedades se manifestam e por ela o comportamento varistor pode ser controlado. Predominantemente é formada por grãos de ZnO com fase intergranular originada por reações entre ZnO e dopantes. Também na região intergranular há presença das fases espinélica e pirocloro.

Conforme relatado por Inada [5], a quantidade de aditivo orienta a formação de fases preferenciais, controla a variedade de tipos numa mesma fase, controla o coeficiente de não-linearidade (α) e controla o tamanho da rede cristalina. Da mesma forma, a temperatura de sinterização controla o coeficiente α , a presença de fases e transformação das mesmas. Assim inúmeras pesquisas têm

sido desenvolvidas nos últimos anos com o intuito de verificar qual o efeito da presença de diversos aditivos em relação às características varistoras.

Este trabalho apresenta resultados de um estudo que objetivou analisar o efeito do MoO_3 no sistema quinário $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ sinterizado a $1150^\circ\text{C}/1.5\text{h}$, visando a otimização das características varistoras do sistema em questão. Da mesma forma confrontar estas características com a microestrutura observada e com as fases evidenciadas por difratometria de raios-X.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras policristalinas sinterizadas foram preparadas a partir de pós altamente puros (PA) fornecidos pela Merck. As adições dos óxidos dopantes formadores dos sistemas quinários e senários foram realizadas de acordo com a relação $(97,0 - x)\% \text{ZnO} + 1,0\% \text{Bi}_2\text{O}_3 + 1,0\% \text{Sb}_2\text{O}_3 + 0,5\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0,5\% \text{MnO}_2 + x\% \text{MoO}_3$, sendo as porcentagens dadas em mol.

No processamento empregado foi feita a calcinação da mistura entre os óxidos de zinco, cobalto e manganês por 2.5 horas a 800°C . O pó calcinado foi desaglomerado e a ele adicionados os demais óxidos. A mistura foi moída em meio líquido (etanol absoluto), por 8.0 horas; efetuando-se a secagem do pó homogêneo em agitação magnética com aquecimento controlado. O pó seco passou por uma desaglomeração, prensagem isostática (210 MPa), sinterização a 1150°C durante um período de 1.5 hora e metalização. As pastilhas com 9.8 mm de diâmetro e aproximadamente 1.0 mm de espessura foram caracterizadas através da difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As medidas da caracterização elétrica foram realizadas a altas tensões e os parâmetros como o coeficiente α e o campo de ruptura foram determinados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Por microscopia eletrônica de varredura (MEV), observou-se em todas as amostras que houve um intenso crescimento de grãos em forma de placas aleatoriamente distribuído, gerando uma morfologia final atípica à morfologia do varistor (1,2 e 4). Assim, ao contrário de uma microestrutura convencional de um varistor, onde os grãos são morfológicamente uniformes com barreiras elétricas nos contatos entre os grãos de ZnO vizinhos, observou-se nas amostras em estudo um crescimento de grãos com orientação preferencial formando plaquetas contornados por fina camada intergranular. As figuras 1 à 4 apresentam estes resultados. Observa-se também uma forte redução do tamanho dos grãos de ZnO com a adição do MoO_3 , evidenciando que a presença deste dopante tem efeito significativo sobre a formação da microestrutura final. O MoO_3 pelo fato de formar fase líquida antes do Bi_2O_3 favorece à sinterização líquida das amostras, favorecendo conseqüentemente também na densificação.

Comparando-se todas as figuras, comprova-se que com a adição do MoO_3 houve uma redução do tamanho de grãos de ZnO. Esta tendência de crescimento de grãos em forma de plaquetas nas amostras sem e com dopantes de MoO_3 , foi devido provavelmente ao tipo de pó de Sb_2O_3 (Merck) utilizado no trabalho, esta afirmação decorre de resultados observados com o sistema $\text{ZnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}_3\text{O}_4 \cdot \text{MnO}_2$ dopado com MoO_3 nas mesmas condições que o sistema ora em estudo, e que sem presença de Sb_2O_3 as microestruturas observadas foram características ao do sistema varistor (6).

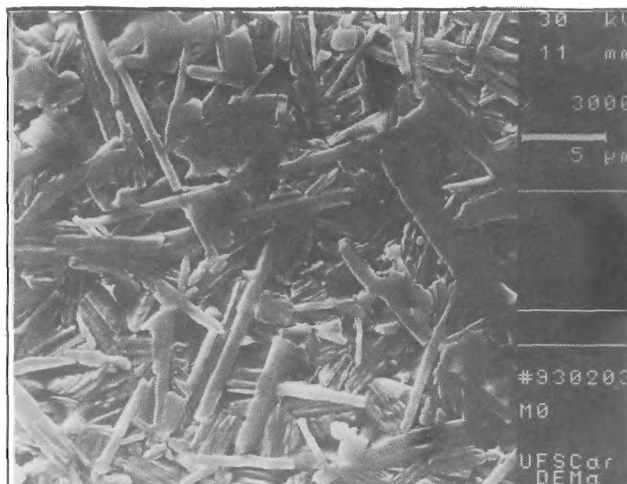


Figura 1 - Micrografia obtida por MEV da amostra sem MoO₃, sinterizada à 1150°C/1,5h.

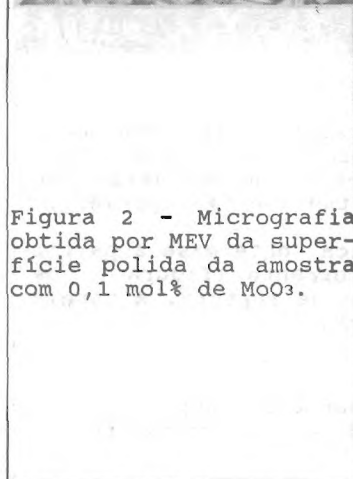


Figura 2 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida da amostra com 0,1 mol% de MoO₃.

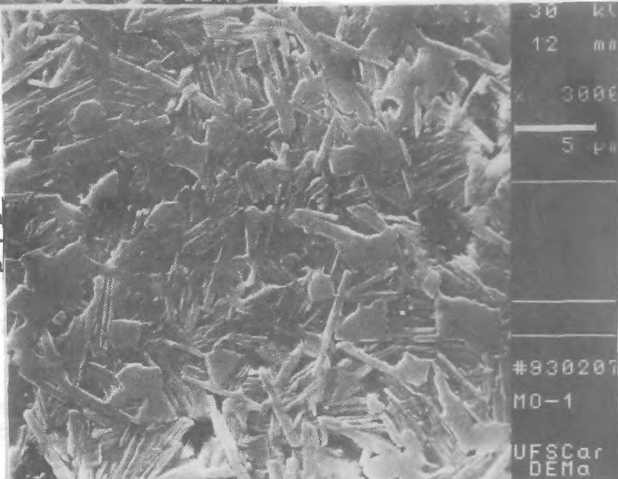


Figura 3 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida da amostra com 0,3 mol% de MoO₃.

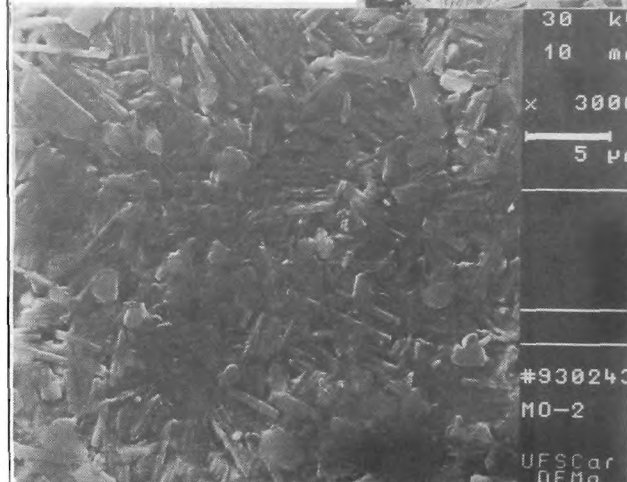
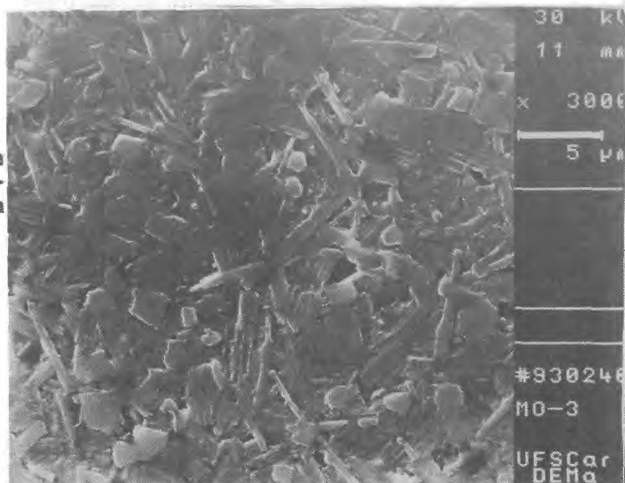


Figura 4 - Micrografia obtida por MEV da superfície polida da amostra com 0,5 mol% de MoO₃.



Dos resultados por difratometria de raios-x, observou-se a presença do ZnO, α e β -Bi₂O₃ e espinélio (Zn₇Sb₂O₁₂) nas amostras dopadas com o MoO₃ e a presença do ZnO, β -Bi₂O₃ e espinélio nas amostras sem a presença do MoO₃. Estes resultados estão apresentados na figura 5.

Como resultado da caracterização elétrica, obteve-se a partir das curvas campo elétrico x densidade de corrente (figura 6) os valores do coeficiente não linear e do campo de ruptura. A tabela 2 apresenta estes valores para cada composição.

TABELA 2- Valores do coeficiente não-linear e do campo de ruptura das amostras variando com a composição.

Amostra	MO	MO-1	MO-2	MO-3
α	6,0	6,5	19,0	5,6
Vr (V/mm)	500	506	800	357

Evidencia-se que a dopagem com 0,1 mol% (MO-1) melhora sensivelmente a propriedade varistora, comprovado pelo aumento da não-linearidade; a amostra dopada com 0,3 mol% (MO-2), em particular, destaca-se pelo seu elevado valor de α comparado às demais composições; também pela grande estabilidade durante o ensaio elétrico, confirmado pela figura 6. Devido ao provável efeito de segregação na interface do grão, uma quantidade excessiva de molibdênio, no caso 0,5 mol% (MO-3), reduz as características não lineares na região de baixa corrente.

Outro resultado obtido pelas curvas de campo elétrico x densidade de corrente diz respeito à intensidade a partir da qual o dispositivo passa a atuar; assim, a tabela 2 apresenta os valores

de campo de ruptura em (V/mm). Verifica-se que a última composição teve um decréscimo drástico deste valor. O molibbdênio, na quantidade utilizada, além de ter inibido o crescimento de grão, como já discutido anteriormente, deve ter também causado um aumento da condutividade nos contornos de grãos, provocando uma queda do efeito varistor.

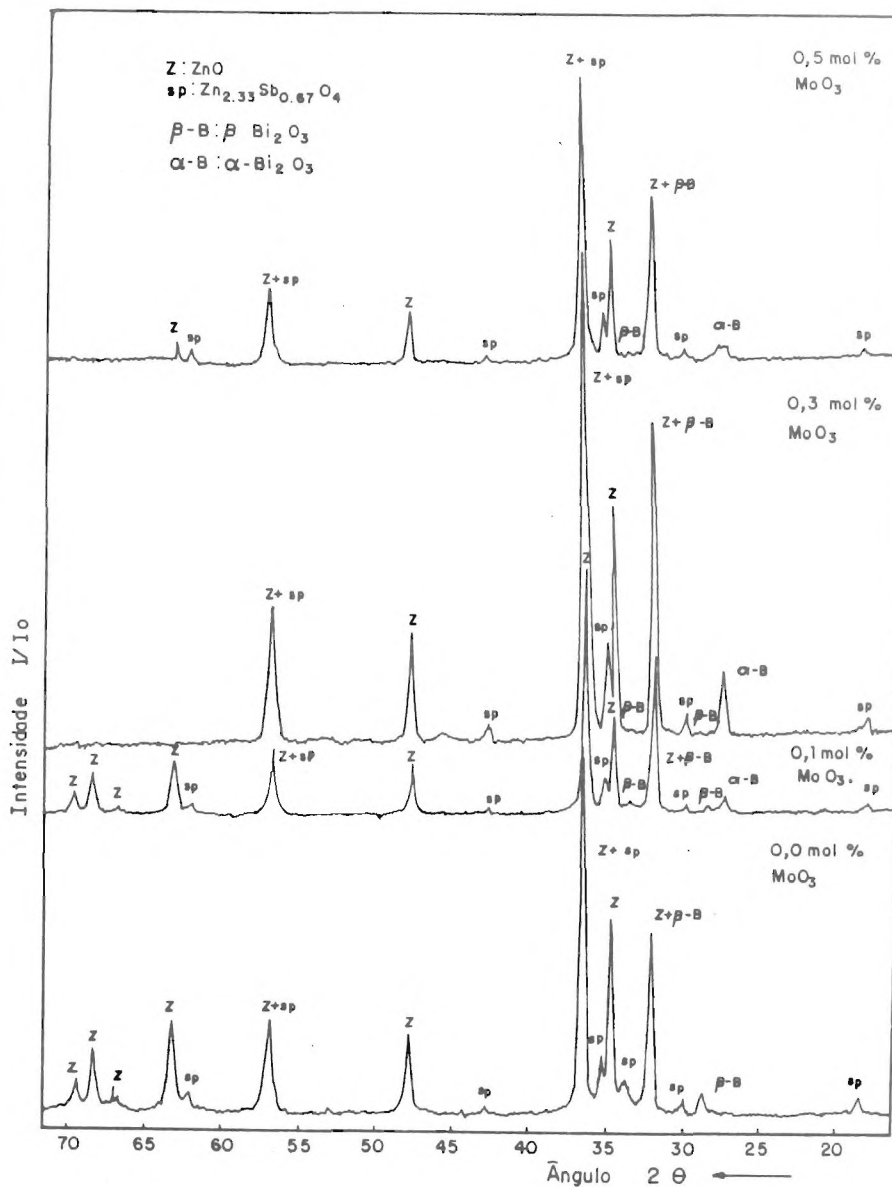


Figura 5 - Difratogramas de raios-x do sistema $ZnO.Bi_2O_3.Co_3O_4.MnO_2.Sb_2O_3$ sem e com adições de MoO_3 .

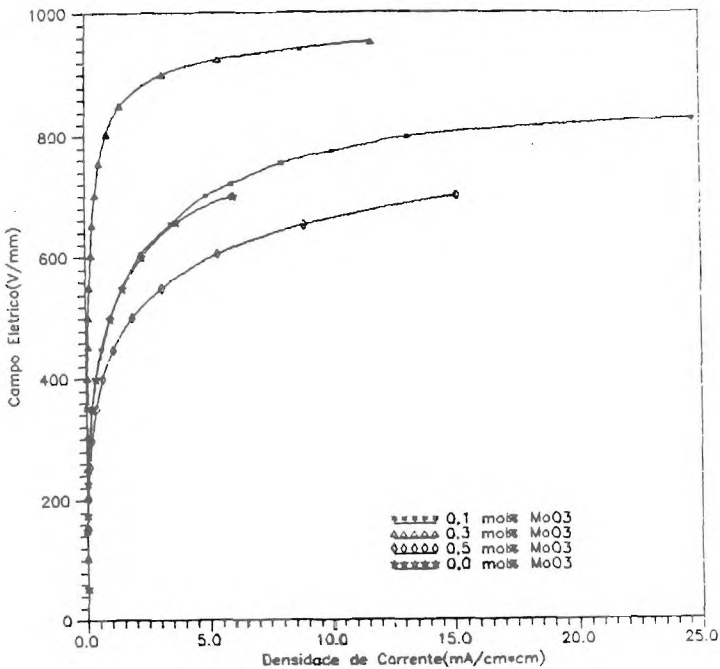


Figura 6 - Comportamento elétrico do sistema varistor ZnO.Bi2O3.Co3O4.MnO2.Sb2O3 sem e com adições de MoO3.

A figura 6 compara o comportamento elétrico das amostras sem e com presença de MoO3, observa-se que o comportamento elétrico das amostras com 0,3 mol% de MoO3 é bem superior ao comportamento elétrico das outras amostras.

Quanto aos parâmetros de processamento através de cálculo da retração linear e densificação relacionados à sinterização, observou-se uma perfeita adequação entre o processamento e as características da cerâmica envolvida. Foi evidenciado um ligeiro aumento na densificação das amostras quando adições de até 0,3 mol% de MoO3 foram utilizadas.

CONCLUSÕES

As características elétricas assim como a microestrutura dos varistores ZnO.Bi2O3.Co3O4.MnO2.Sb2O3 foram analisadas em relação as adições de MoO3 variando de 0,1 a 0,5 mol%.

Observou-se que:

- em todas as amostras houve um crescimento não uniforme de grão de ZnO de forma anisotrópica, gerando grãos em forma de plaquetas, sem fase de contorno nítida
- adições de MoO3 reduzem o tamanho de grãos de ZnO.

- quatro fases, ZnO , α e β - Bi_2O_3 e espinélio ($Zn_7Sb_2O_{12}$) foram detetadas, a partir dos difratogramas de raios-x.
- adições de até 0,3 mol% de MoO_3 nas amostras em estudo melhoraram as características elétricas e que adições de 0,5 mol% de MoO_3 , diminuíram as características elétricas, provavelmente devido ao efeito de segregação excessiva de molibdênio na interface de grãos de ZnO .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro e de bolsas concedidas. Ao Prof.Dr.Eiras e ao Prof.Dr.Elson Longo, do Departamento de Física e Química da UFSCar, pelo acesso aos laboratórios para a caracterização elétrica das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEVINSON, L. M. , PHILIPP, H. R. - "Zinc Oxide Varistors - A Review" Cer. Bull.,V.65 (4), 1986, pp. 639-646.
- [2] GUPTA, Tapan K - "Application of Zinc Oxide Varistors" J.Am.Ceram.Soc., V.73 (7), 1990, pp. 1817-1840.
- [3] YAN, M. F., RHODES, W. W. - "Monolithic Device with Dual Capacitor and Varistor Functions" J.Am.Ceram.Soc., V.72 (7), 1989, pp.1274-1276.
- [4] LEVINSON, L. M. , PHILIPP, H. R.-"The physics of metal oxide varistors"J.Appl.Phys., V.46 (3),1975, pp.1332-1340.
- [5] INADA, Masanori - "Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", Jap.J.Appl.Phys., V.17 (1), 1978, pp.1-10.
- [6] CAVASSAKI I., BRESSIANI A.H.A. E KIMINAMI, R.H.G.A. - "Influência do óxido de molibdênio nas características elétricas e microestruturais do sistema $ZnO.Bi_2O_3.Co_3O_4.MnO_2$. No prêlo.