

Influência de dopantes doadores na degradação do varistor à base de SnO₂ e o efeito do oxigênio pós-degradação

(Influence of donor dopants on the degradation of SnO₂-based varistors and the effect of the oxygen post-degradation)

M. M. Oliveira¹, J. H. G. Rangel¹, V. C. de Sousa², E. R. Leite³, E. Longo³, P. R. Bueno⁴, J. A. Varela⁴

¹CEFET-MA - DAQ, Avenida Getúlio Vargas 04, S. Luís, MA 65025-001

²Universidade S. Francisco, R. Alexandre Rodrigues Barbosa, 45, Itatiba, S. Paulo 13251-900

³CMDMC-LIEC, Departamento de Química, UFSCar, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905

⁴CMDMC - LIEC, Instituto de Química, UNESP, C.P. 355, Araraquara, SP 14801-907

Resumo

A degradação elétrica de varistores à base de SnO₂ foi estudada e verificou-se que na temperatura de 220 °C ocorreu a degradação do material. Suas características foram recuperadas quando tratadas em atmosfera de O₂, o que mostra que esta atmosfera é fundamental para a característica do varistor.

Palavras-chave: varistores, SnO₂, degradação.

Abstract

The electric degradation of SnO₂-based varistors has been studied and verified that the thermal runaway happened at 220 °C. The varistor characteristics are recovered when treated in O₂-rich atmosphere showing the importance of this atmosphere for the varistor properties.

Keywords: varistors, SnO₂, degradation.

INTRODUÇÃO

O estudo dos mecanismos de degradação em varistores é de grande importância, pois está ligado à vida do dispositivo. Vários autores tentam entender os processos de degradação nos varistores a base de zinco e relacioná-los a sua microestrutura [1-5]. Estudos dos fenômenos de degradação têm sido realizados em campos de ac, dc e pulsos elétricos combinados com tratamento térmico [6, 7] e os mecanismos sugeridos para explicar a degradação foram: elétrons aprisionados, orientação de dipolos, migração de íon e desorção de oxigênio [8-12]. Entre eles, a migração de íon achou forte na base de evidências experimentais. Vários trabalhos sugerem que a degradação de varistores seja um fenômeno de contorno de grão, resultado da migração de íons na camada de depleção. Além disso, os íons de migração seriam predominantemente Zn intersticiais [13]. A degradação ocorreria como resultado da difusão de Zn intersticial na camada de depleção, seguida da interação química com defeitos no contorno de grão (um processo que conduziria a diminuição da altura da barreira de potencial e um aumento da corrente de fuga) [14, 15]. A

origem de Zn intersticial pode ser explicada pela natureza não estequiométrica do ZnO que ao aquecer, em uma atmosfera oxidante, pode formar Zn doadores. Eles são acomodados em sítios intersticiais na rede e permanecem estacionários durante o resfriamento. Esse interstício aprisionado na camada de depleção é o mais deletério à estabilidade do varistor.

Neste modelo, a camada de depleção apresenta-se espacialmente fixa, (V_o⁺), e móvel, (Zn_i[•]). Estes doadores positivamente carregados são compensados por uma camada carregada na interface do contorno de grão, principalmente de vacâncias nativas de Zn. O varistor é energizado durante o campo elétrico aplicado, que provê a força motriz necessária para a migração destes defeitos intersticiais positivamente carregados, para a interface do contorno de grão. Estes defeitos podem então reagir com vacâncias de Zn e a altura da barreira diminui [16].

Leite et al. [17], consideraram que a maior concentração de portadores ionizados na camada de depleção eram de vacâncias de oxigênio (V_o⁺, V_o^{••}).

Trabalhos envolvendo a degradação de varistores a base de SnO₂ não tem sido reportados na literatura.

O principal objetivo deste trabalho é a analisar a influência de La_2O_3 , Al_2O_3 , Pr_2O_3 e CeO_2 na degradação do varistor a base de SnO_2 e o efeito do tratamento térmico em atmosfera rica em O_2 .

MATERIAIS E MÉTODOS

As misturas de óxidos usadas foram preparadas em moinho de bolas em meio alcoólico. Os óxidos usados foram SnO_2 (CESBRA), CoO (Riedel), Nb_2O_5 (CBMM), La_2O_3 , Pr_2O_3 (Aldrich) Al_2O_3 (Alcoa) e CeO_2 (Nuclemon). As composições molares dos sistemas foram: 98,915% SnO_2 + 1,00% CoO + 0,035% Nb_2O_5 + 0,05% X, com X = La_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 ou Pr_2O_3 (SCNLa, SCNAI, SCNCe ou SCNPr). Nossa análise química de SnO_2 indicou que as impurezas principais eram Pb (<0,01%), Fe (<0,01%), Ge (<0,005%) e Cu (<0,005%) todos em mol. Os pós foram prensados em forma de pastilhas ($11,0 \times 1,3 \text{ mm}^2$) uniaxialmente, seguida por prensagem isostática a 145 MPa. As pastilhas foram sinterizadas a 1250 °C por 2 h, e taxa de resfriamento de 2 °C.min⁻¹ até temperatura ambiente. No estudo de degradação c.c., a corrente de fuga foi medida como função de tempo a várias temperaturas.

A corrente de fuga foi medida em c.c. a um campo elétrico fixo de 85% de $E_{0,05}$, que corresponde a uma densidade de corrente de 0,05 mA.cm⁻². Este campo elétrico foi escolhido devido ficar situado na região onde a condutividade elétrica é controlada pelo contorno de grão. Foi usada uma unidade de medida de alta voltagem (Keithley modelo 237) a qual gerou uma corrente contínua e um forno tipo mufla EDGCOM 3P.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um dos parâmetros fundamentais relacionados para medir a degradação de um varistor é a corrente de fuga. A corrente de fuga na região de pré-ruptura de um varistor é importante por duas razões:

1. Ela determina a quantidade de watt perdida que é esperado para que um varistor gere sob aplicação de uma voltagem operacional estacionária.

2. A corrente de fuga determina a magnitude da voltagem operacional estacionária que o varistor pode aceitar sem gerar uma quantidade excessiva de calor.

A corrente de fuga total é composta de uma corrente resistiva e uma corrente capacitiva. O componente de resistivo da corrente é estimulado termicamente e é significativo, ele é responsável pelo aquecimento dentro do dispositivo. A corrente capacitiva é uma função do valor da capacitância do varistor e da voltagem aplicada. Se um varistor é submetido a uma voltagem elevada e uma temperatura específica, a corrente interna aumenta com tempo. Reciprocamente, se o varistor é submetido a uma temperatura elevada e uma voltagem específica aplicada,

a corrente interna aumenta com tempo. Este fenômeno é acelerado através de tensão operacional mais alta, e é agravado mais adiante através de temperaturas elevadas. A vida de um varistor é determinada principalmente pela magnitude da corrente interna e seu aumento em temperatura, voltagem, e tempo. Como a corrente aumenta, a quantidade de calor pode elevar a temperatura do dispositivo rapidamente. Esta condição pode resultar na avalanche térmica que pode causar destruição do varistor.

A dependência da corrente de fuga com a raiz quadrada do tempo para os sistemas SCNLa, SCNAI, SCNPr e SCNCe é ilustrada na Fig. 1.

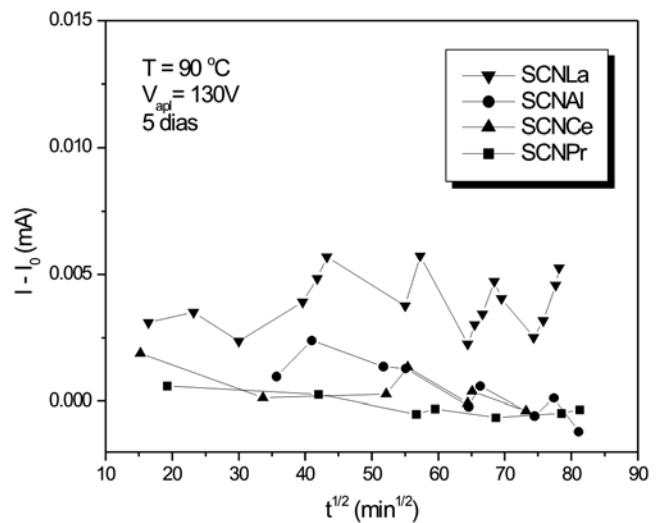


Figura 1: Corrente de fuga versus raiz quadrada do tempo para os sistemas SCNLa, SCNAI, SCNPr e SCNCe.

[Figure 1: Leakage current vs. square root of time for the SCNLa, SCNAI, SCNPr and SCNCe systems.]

Pode ser notado que a corrente de fuga representada é praticamente um valor constante para cada composição. A degradação de varistores está associada com a redução da barreira potencial no contorno de grão, que está relacionada com a aniquilação de estados de defeitos na interface, quando o dispositivo é submetido a uma tensão contínua por meio de campo elétrico.

Para o sistema de SCNAI uma voltagem elétrica uniforme foi aplicada (130 V) e a temperatura do sistema foi variada. Foi verificado (Fig. 2) que a corrente de fuga, embora diferente para cada temperatura, fica praticamente constante com o tempo.

É possível que estes sistemas sofram degradação a temperaturas mais altas. Isto aconteceria devido o aumento da mobilidade das espécies localizadas no grão que facilita a recombinação com outras espécies do contorno de grão, reduzindo a altura da barreira potencial e, por conseguinte, toda corrente atravessaria o dispositivo. Isto também é conhecido como avalanche térmica, como pode observar na Fig. 3.

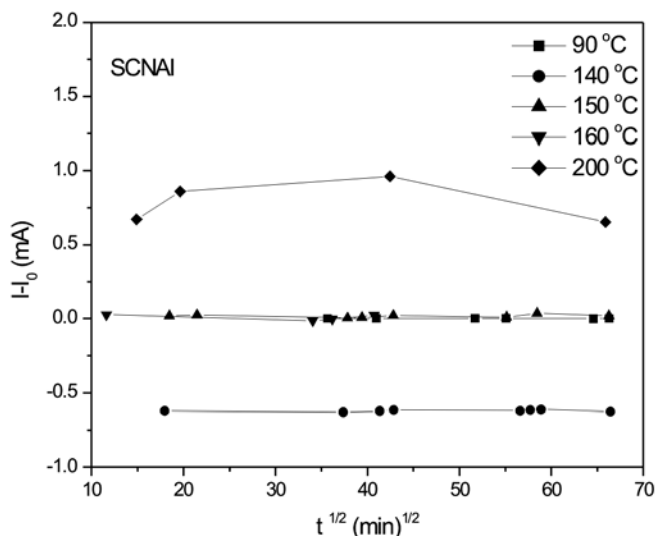
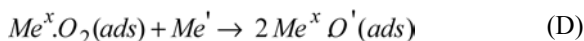
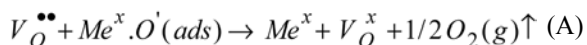


Figura 2: Corrente de fuga versus raiz quadrada do tempo para o sistema SCNAI em três dias de ensaio.

[Figure 2: Leakage current vs. square root of the time for the SCNAI system for three days.]

A temperatura onde aconteceu a avalanche térmica foi 220 °C com voltagem aplicada constante de 130 V. As medidas das curvas E x J foram realizadas antes e depois da degradação. O tratamento térmico em atmosfera rica de O₂ foi realizado a 900 °C durante 1 h com fluxo de 3 L.min⁻¹.

A Fig. 3 ilustra que depois da degradação térmica, a característica varistora é totalmente aniquilada. Porém, quando os sistemas são tratados em atmosfera rica de oxigênio, a característica varistora é recuperada parcialmente para o sistema SCNCe e até quase totalmente para o sistema SCNAI. Um possível mecanismo para este fenômeno é descrito pelas equações de (A) a (D):



em que Me = Ce ou Al. A equação (A) refere-se a degradação da barreira de potencial enquanto as equações (B) à (D) referem-se à sua restauração.

Os valores de campo elétrico de ruptura (E_r) e coeficiente de não linearidade (α) obtidos das curvas E x J são mostrados na Tabela I. Estes valores foram calculados a 1 mA.cm⁻².

Estes valores mostram que ocorre a total degradação da característica varistora e após o tratamento em atmosfera de O₂, esta propriedade é recuperada parcialmente para o sistema SCNCe e quase totalmente para o sistema SCNAI.

Os materiais varistores com ótimas propriedades elétricas contêm um excesso de oxigênio e átomos de

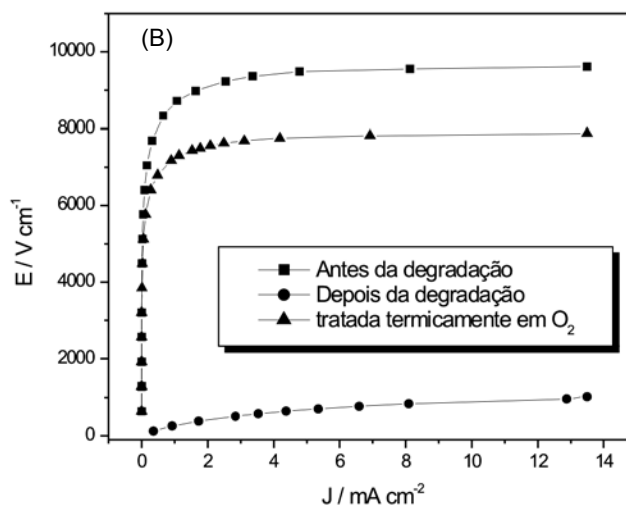
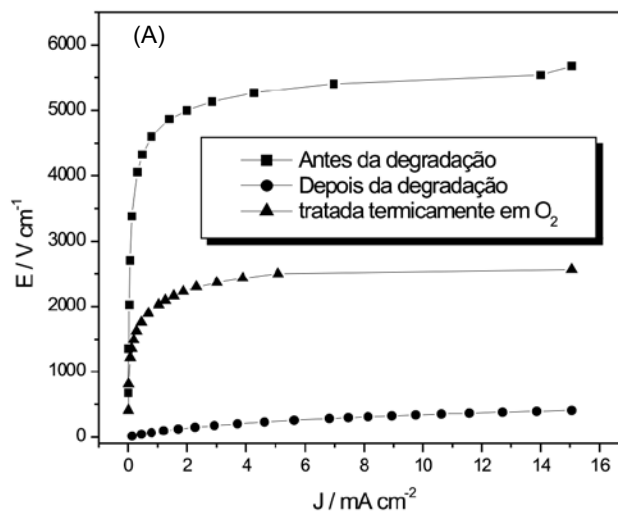


Figura 3: Campo elétrico versus densidade de corrente para os sistemas varistores à base de SnO₂: a: SCNCe e b: SCNAI antes da avalanche térmica, depois da avalanche térmica e tratados termicamente em atmosfera rica de O₂.

[Figure 3: Electric field vs. current density of SnO₂-based varistor systems: a: SCNCe and b: SCNAI before the thermal runaway, after the thermal runaway and thermal treatment under O₂.]

Tabela I - Valores de α e E_r dos sistemas SCNCe e SCNAI antes da avalanche térmica, depois da avalanche térmica e tratados termicamente em atmosfera rica de O₂.

[Table I - α and E_r values of the SCNCe and SCNAI systems before the thermal runaway, after the thermal runaway and thermally treated under O₂.]

SISTEMA	α			E _r (V.cm ⁻¹)		
	AD	DD	TTO ₂	AD	DD	TTO ₂
SCNCe	19	1	8	4681	84	1977
SCNAI	24	2	28	8695	266	7266

AD - Antes da degradação, DD - Depois da degradação TTO₂ - Tratamento térmico em O₂.

metais aceitadores (precipitados nas superfícies dos contornos de grãos), tais como Bi em varistores de ZnO ou Mn e Co em varistores de SnO₂. Estes átomos são principalmente derivados de óxidos de metais de transição que geralmente têm vários estados de oxidação que faz com que a quantidade de oxigênio aumente no contorno de grão. Então, o metal de transição precipitado no contorno de grão se torna mais oxidado quando tratado em uma atmosfera rica de O₂ (por causa da facilidade com que seu estado de valência muda), causando um aprisionamento de elétrons na região de contorno de grão, ficando mais rico em espécies de oxigênio. É proposto que a região de contorno de grão tenha uma natureza semicondutora do tipo p (devido a Co₃O₄, Mn₃O₄ como fases precipitadas no contorno de grão), enquanto o “*bulk*” tem uma natureza do tipo n (matrizes varistoras a base de SnO₂, ZnO, e SrTiO₃). Esta configuração permite que os elétrons estejam localizados na superfície, dando origem a um estado interfacial negativo. Para manter neutralidade elétrica local, as cargas são compensadas por doadores ionizados superficiais e armadilhas de elétrons no “*bulk*”. Como resultado são formadas camadas de depleção de elétrons que agem como barreiras de potenciais. As barreiras de potenciais têm uma natureza do tipo Schottky devido aos estados interfaciais negativos, a natureza é observada freqüentemente em todos os varistores de óxidos de metais e na maioria dos sensores de gases a base de óxidos [18] a temperaturas mais altas. Então, a origem física dos estados interfaciais não é só intrínseca causada no contorno de grão, mas extrínseca, resultado de átomos de metais que precipitaram nos contornos de grãos. Um aspecto importante a ser investigado em estudos adicionais é determinar o tipo de espécies de oxigênio. Alguns resultados sugerem espécies O₂⁻ e O⁻ [18, 19].

CONCLUSÕES

A degradação dos varistores de óxido de estanho é negligenciável a temperaturas abaixo de 200 °C. Contudo, a avalanche térmica aconteceu na temperatura de 220 °C. As propriedades varistoras foram recuperadas, quando estes sistemas foram tratados termicamente em atmosfera rica em O₂, mostrando que o oxigênio adsorvido no contorno de grão é fundamental para característica varistora e, um mecanismo para degradação é proposto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem FAPESP/CEPID, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Newata, H. Kawamura, A. Kanematsu, M. Ieda, Ceram. Trans. Vol. 3 Advances in Varistor Technology, Ed. L. M. Levinson. The Am. Ceram. Soc., Inc., Ohio (1989) 186.
 - [2] E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo, J. Appl. Phys. **72** (1992) 147.
 - [3] K. Sato, Y. Takada, T. Takemura, M. Otokake, Advances in Ceram. Vol. 7, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, Ed. M. F. Yan, A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Inc., Ohio (1982) 22.
 - [4] T. K. Gupta, G. W. Carlson, Advances in Ceram. Vol. 7, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, Ed. M. F. Yan, A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Inc., Ohio (1982) 40.
 - [5] M. A. Seitz, F. Hampton, W. C. Richmond, Advances in Ceram. Vol. 7, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, Ed. M. F. Yan, A. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Inc., Ohio (1982) 70.
 - [6] H. R. Phillip, L. M. Levinson, Advances in Ceram. Vol. 7, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, Ed. M. F. Yan, A. H. Heuer. The Am. Ceram. Soc., Inc., Ohio (1982) 1.
 - [7] E. Sonder, M. M. Austin, D. L. Kinser, J. Appl. Phys. **54** (1983) 3566.
 - [8] K. Sato, Y. Takada, J. Appl. Phys. **53**, 12 (1982) 8819.
 - [9] K. Sato, Y. Takada, Additives and interfaces in electronic ceramics, Advances in Ceram., Vol. 7, Ed. F. M. Yan, H. H. Heuer, The Am. Ceram. Soc., Inc., Ohio (1983) 22, 30.
 - [10] T. K. Gupta, W. G. Carlson, J. Appl. Phys. **52**, 6 (1981) 4104.
 - [11] T. K. Gupta, W. G. Carlson, J. Appl. Phys. **53**, 11 (1982) 7401.
 - [12] T. K. Gupta, W. G. Carlson, J. Mater. Sci. **20** (1985) 3487.
 - [13] E. Olsson, Doctoral Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden (1998).
 - [14] K. Eda, A. Iga, M. Matsouka, J. Appl. Phys. **51** (1980) 2678.
 - [15] M. S. Castro, C. M. Adao, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 1077.
 - [16] T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1978) 1817.
 - [17] E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo, J. Mater. Sci. **27** (1992) 5325.
 - [18] P. R. Bueno, S. A. Pianaro, E. C. Pereira, L. O. S. Bulhões, E. Longo, J. A. Varela, J. Appl. Phys. **87** (1998) 3700.
 - [19] M. Egashira, Y. Shimizu, T. Takao, S. Sako, Sens. Actuators B **35–36** (1996) 62.
- (Rec. 08/07/2005, Rev. 20/07/2005, Ac. 25/08/2005)