

IMAGEAMENTO DAS BARREIRAS DE POTENCIAL EM VARISTORES DE ZNO DOPADOS

S.M. Gheno^{(1)*}, V.R. Suzukayama⁽¹⁾, V.L. Pimentel⁽²⁾, P.I. Paulin Filho⁽¹⁾

gheno@dema.ufscar.br

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos

² Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Campinas

RESUMO

Varistores $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ são dispositivos cerâmicos cuja função principal é limitar o surgimento repentino de sobre-tensões. O mecanismo de condução através das barreiras Schottky pode ser dividido basicamente entre a emissão termiônica e o tunelamento, sendo o primeiro predominante a baixas voltagens aplicadas e o segundo predominante a altas voltagens. O objetivo deste trabalho foi imagear barreiras de potencial nas regiões do contorno de grão dos sistemas varistores $\text{ZnO} + 0.5\%\text{-mol Bi}_2\text{O}_3$ (sistema I), $\text{ZnO} + 0,5\%\text{-mol Bi}_2\text{O}_3 + 1,0\%\text{-mol Cr}_2\text{O}_3$ (sistema II) and, $\text{ZnO} + 0,5\%\text{-mol Bi}_2\text{O}_3 + 1.0\%\text{-mol Cr}_2\text{O}_3 + 0.5\%\text{-mol Sr(NO}_3)_3$ (sistema III) e investigar a dependência da barreira de potencial com a voltagem externa. As amostras foram sinterizadas a 1200°C . Imagens de topografia e barreira de potencial foram obtidas simultaneamente através da microscopia de força elétrica (EFM) em um microscópio de força atômica (AFM) Nanoscope IIIA (Veeco Instruments).

Palavras-chave: ZnO, microscopia de força elétrica, barreira de potencial, barreira Schottky

INTRODUÇÃO

Os varistores ou supressores de surtos são dispositivos eletrônicos que devido às suas características elétricas de corrente-voltagem altamente não-lineares são utilizados para limitar transiente de voltagem (aumentos bruscos de voltagem) em aplicações variando desde linhas de alta tensão até circuitos eletrônicos [1-3].

Os varistores de ZnO são cerâmicas que possuem estrutura altamente complexa, fato este que dificulta o controle tanto da estrutura morfológica quanto das características elétricas. Estes materiais apresentam elevada característica não ôhmica, rápida resposta frente ao transiente de tensão, nível de proteção próximo à

tensão de operação; alta capacidade de absorção de energia, baixa corrente de fuga e baixa tensão residual.

Os varistores de ZnO são largamente utilizados como dispositivo de proteção de circuitos elétricos, equipamentos eletrônicos, sistemas elétricos de potência etc [4, 5]. Atualmente, apesar de serem bem conhecidas as influências de aditivos, processamento térmico, microestrutura e as características elétricas, [3, 5-14] ainda existem informações sobre o processamento, bem como as técnicas de conformação alternativas, que precisam ser estudadas.

Um fator importante e que precisa ser melhor estudado nas cerâmicas varistoras é o comportamento da barreiras de potencial que, de maneira geral reduzem a condutividade elétrica da cerâmica varistora como um todo. Embora os modelos teóricos sejam diversos no que diz respeito à explicação da queda de resistividade nos materiais varistores, eles concordam que n o campo elétrico externo de alguma maneira atua sobre a barreira de potencial, seja reduzindo sua altura [15] ou sua largura [15-17] normalmente ao modificar a distribuição de carga no contorno de grão, o que possibilita a passagem de um grande números de elétrons por tunelamento e aumenta a condutividade no contorno de grão [18].

O objetivo deste trabalho foi imagear barreiras de potencial nas regiões do contorno de grão dos sistemas varistores ZnO + 0.5%-mol Bi₂O₃ (sistema I), ZnO + 0,5%-mol Bi₂O₃ + 1,0%-mol Cr₂O₃ (sistema II) and, ZnO + 0,5%-mol Bi₂O₃ + 1.0%-mol Cr₂O₃ + 0.5%-mol Sr(NO₃)₃ (sistema III) e investigar a dependência da barreira de potencial com a voltagem externa utilizando a microscopia de força atômica combinada com a microscopia de força elétrica para o imageamento das barreiras de potencial.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram preparadas nos Laboratórios de Preparação de Materiais Cerâmicos (DEMa – UFSCar) através do método de mistura de óxidos. As composição estão descritas a seguir: Sistema I: (99,5% molar)ZnO. (0.5% molar) Bi₂O₃; Sistema II: (98,5% molar)ZnO (0.5% molar) Bi₂O₃ . (1,0% molar) Cr₂O₃; Sistema III: (98,5% molar)ZnO. (0.5% molar) Bi₂O₃ . (1,0% molar) Cr₂O₃ . (0.5% molar) Sr(NO₃)₂.

A cominuição dos sistemas foi utilizado um Moinho de Bolas de baixo impacto por 8 horas. Cada sistema foi cominuido em almofariz e peneirado. O ligante foi adicionado aos sistemas e homogeneizado com o auxilio de água destilada. Os sistemas levados à estufa até a completa secagem e novamente peneirados. Os pós de cada sistema foram prensados em pastilhas cilíndricas de 10mm de diâmetro por aproximadamente 2mm de altura e sinterizadas a 1200°C.

O imageamento das barreiras de potenciais foi obtido através da técnica de microscopia de força elétrica (EFM), baseada no monitoramento dos gradientes verticais de força elétrica sobre a amostra o qual é realizada através da variação da deflexão do cantilever ocasionada pelas interações eletrostáticas ponta-amostra [19]. Para esta análise utilizou-se uma ponta condutora modelo NSC15/50 (MikroMasch). A amostra foi submetida à aplicação de voltagens dc (0, 4, 8 e 12 volts) através de uma fonte de corrente estável. A topografia (sinal gerado pelas forças de van der Waals) e a maior parte das propriedades superficiais (forças eletrostáticas) foram ser determinadas via EFM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 a 3 mostram imagens topográficas associadas a série de perfil obtida via AFM/EFM para as amostras dos sistemas I, II e III, respectivamente. As imagens topográficas das Fig. 1(a), 2(a) e 3(a) mostram grão regulares e com contorno bem definido.

O imageamento das tensões aplicadas através de EFM nos três sistemas (Fig. 1(b, c,d, e), Fig. 2(b, c, d, e) e Fig. 3(a, b, c, d) mostra que o aumento da tensão aplicada leva a um aumento da concentração de cargas negativas na região de contorno de grão. Este acúmulo de cargas observado evidencia a presença de barreiras de potencial efetivas (ou atrativas).

As barreiras de potencial de maneira geral reduzem a condutividade elétrica da amostra como um todo. Embora os modelos teóricos sejam diversos no que diz respeito à explicação da queda de resistividade nos materiais varistores, eles concordam que o campo elétrico externo de alguma maneira atua sobre a barreira de potencial, seja reduzindo sua altura [15] ou sua largura [15-18].

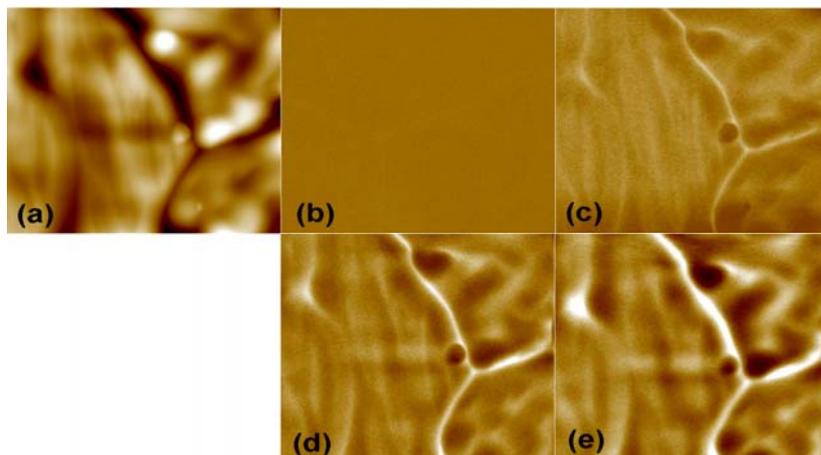


Figura 1 - Análise do Sistema I ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$): topografia (a); perfis EFM com aplicação de voltagem externa: 0 V (b) , 4 V (c), 8 V (d), e 12 V (e).

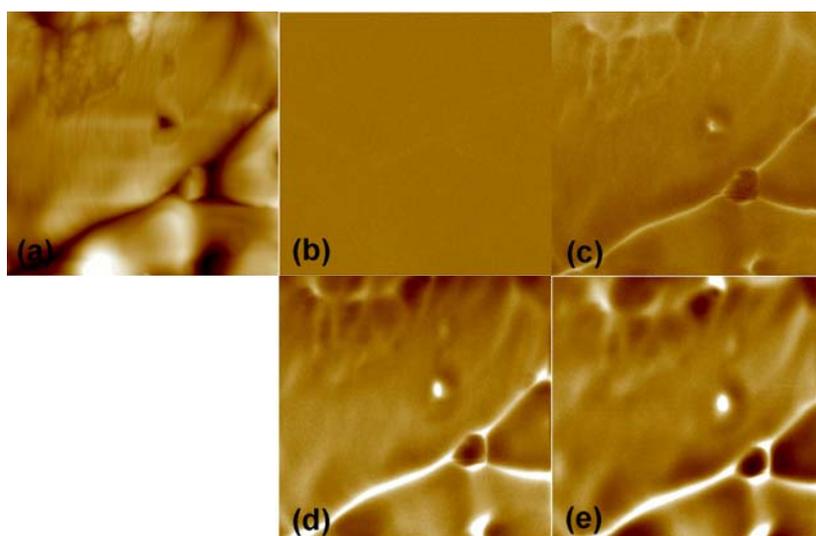


Figura 2 - Análise do Sistema II ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$): topografia (a); perfis EFM com aplicação de voltagem externa: 0 V (b) , 4 V (c), 8 V (d), e 12 V (e).

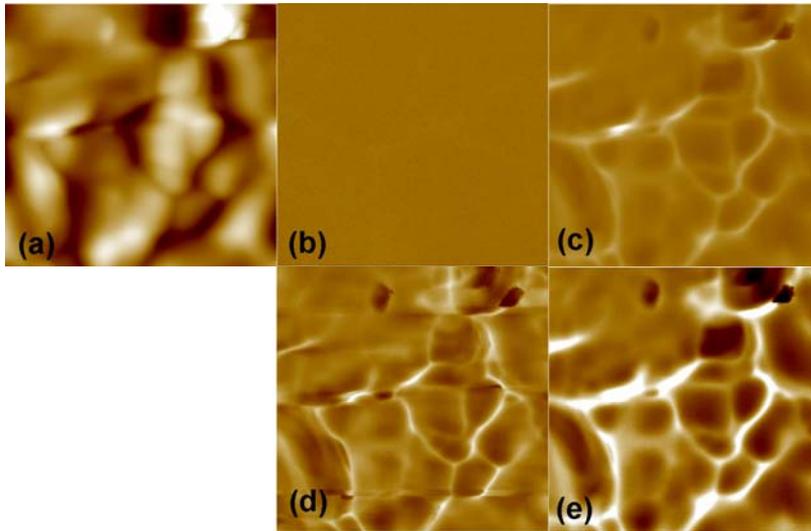


Figura 3 - Análise do Sistema III ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$): topografia (a); perfis EFM com aplicação de voltagem externa: 0 V (b) , 4 V (c), 8 V (d), e 12 V (e).

Normalmente ao modificar a distribuição de carga no contorno de grão, o que possibilita a passagem de um grande número de elétrons por tunelamento e aumento da condutividade no contorno de grão, concordando com os resultados apresentados pelas imagens de EFM, onde se observa que aumento na barreira de potencial com o aumento da voltagem aplicada.

CONCLUSÃO

As imagens das barreiras de potencial dos sistemas varistores I,II e III obtidas via EFM mostraram que o aumento da tensão aplicada leva a um aumento da concentração de cargas negativas na região de contorno de grão; Além disso, as barreiras de potencial formadas no contorno de grão são do tipo Schottky (regiões claras no contorno do grão) são barreiras ativas e uniformemente distribuídas e, ficam visíveis na maioria das imagens EFM obtidas para os três sistemas devido ao acúmulo de cargas no contorno de grão.

REFERÊNCIAS

- [1] WANG, M.-H.;HU, K.-A.; ZHAO, B.-Y.; ZHANG, N.-F. *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 142–146.
- [2] MATSUOKA, M.; *Japanese Journal of Applied Physics*, 10 (6) (1971) 736-746.
- [3] BELLINI, V. M. Síntese por liofilização e caracterização de varistores ZnO-CuO-
- [4] EDA, K. Zinc oxide varistors, *IEEE Elect. Insul. Mag.* 28 (1989) 5-6.
- [5] LING, H.C. et al. *Journal of American Ceramics Society* 72 (7) (1989) 1274-1276.
- [6] GRUPTA, T. K. *Journal of American Ceramic Society* 73 (7) (1990) 1817-1840.
- [7] ZHANG, C.; ZHOU, D.; LU, W.; HU, Y. *Journal of Materials Science: Materials in Eletronics* 12 (2001) 357.
- [8] BERNIK, S.; ZUPANCIC, P.; KOLAR, D. *Journal of European Ceramic Society.* 19 (1999) 709.
- [9] SANTHANAM, A. T.; GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. *Journal of Applied Physics* 50 (2) (1979) 852.
- [10] SENDA, T.; BRADT, R. *Journal of American Ceramics Society*, 74 (6) (1991) 1296.
- [11] BELLINI, J. V.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H.G.A. *Materials Letters* 57 (2003) 3775– 3778.
- [12] BELLINI, J. V.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H.G.A. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 13 (2002) 485-489.
- [13] BELLINI, J. V.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H.G.A. *Materials Letters* 57 (2003) 3325– 3329.
- [14] MORELLI, M.R.; BELLINI, J.V. ; KIMINAMI, R.H.G.A. PI0204858-2, Varistores de ZnO-CuO-Vidro, 2002.
- [15] HOWER, P. L.; GUPTA, T. K., A barrier model for ZnO varistors, *J. Appl. Phys.* 50 (7) (1979), 4847
- [16] MAHAN, G. D.; LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R., Single grain junction studies of ZnO varistor. Theory and experiment, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (9) (1978), 830.
- [17] MAHAN, G. D.; LEVINSON, L. M.; PHILIPP, H. R., Theory of conduction in ZnO varistors, *J. Appl. Phys.*, 50 (4) (1979), 2799.
- [18] HOZER, L. *Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects*. West Sussex, Inglaterra: Ellis Horwood: Polish Scientific Publishers, 1994.
- [19] SARID, D.: *Scanning Force Microscopy with applications to Electric, Magnetic, and Atomic Forces*, Oxford University Press, New York (1991).

IMAGING OF POTENTIAL BARRIER IN DOPED-ZnO VARISTORS SYSTEMS

Abstract

ZnO-Bi₂O₃-based varistors are varistors which act as insulators until they reach the breakdown voltage, where upon they act as conductors. This voltage is proportional to the number of barriers formed between parallel sides of the varistor. The objective of this work was to imaging, by EFM, the potential barriers in the grain boundary regions surrounding the grains in ZnO doped as following: ZnO + 0.5%-mol Bi₂O₃ (system I), ZnO + 0.5%-mol Bi₂O₃ + 1.0%-mol Cr₂O₃ (system II) and, ZnO + 0.5%-mol Bi₂O₃ + 1.0%-mol Cr₂O₃ + 0.5%-mol Sr(NO₃)₃ (system III) and investigate the dependence of such barriers on external voltage. Samples were sintered at 1200°C and the microstructures were analyzed using a Nanoscope IIIa atomic force microscope. The results of the electric force microscopy (EFM) experiments map the electric field distribution on the surface of ZnO- Bi₂O₃-based ceramics.

Key words: ceramics, electric force microscopy, potential barrier, Schottky barrier