

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MICROESTRURAL DO TiO_2 DOPADO COM Ta_2O_5 PARA APLICAÇÃO COMO VARISTOR DE BAIXA TENSÃO

I. Schmidt^a (1,2); V. C. de Sousa^b (1); B. A. Dedavid (2)

(1) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS (Labiomat).

(2) Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, PUCRS (CEMM).

^a igorschmidt@ufrgs.br; ^b vania.sousa@ufrgs.br

RESUMO

O estudo da adição de dopantes pentavalentes é uma das principais linhas de pesquisas em eletrocerâmicas para varistores. Vários autores têm buscado entender os efeitos destes dopantes nas propriedades elétricas e microestruturais destas cerâmicas eletrônicas. Sistemas a base de TiO_2 dopados com Ta_2O_5 foram preparados por mistura de óxidos visando sua utilização como varistores de baixa tensão. Amostras contendo 0,5, 1, 1,5 e 2% mol de Ta_2O_5 , sinterizados em temperaturas superiores a $1250^\circ C$ foram caracterizados eletricamente por medidas de tensão-corrente demonstrando que o Ta_2O_5 colaborou no comportamento não ôhmico dos sistemas. Em temperaturas mais elevadas de sinterização melhorou-se as características varistoras de baixa tensão ocorrendo aumento da densificação e redução do campo elétrico de ruptura. Resultados demonstram que o Ta_2O_5 tem forte influência na diminuição do campo elétrico de ruptura e na formação de característica não linear em varistores cerâmicos à base de TiO_2 .

Palavras-chaves: varistores, cerâmicas eletrônicas, TiO_2 , Ta_2O_5 .

INTRODUÇÃO

A grande demanda por componentes eletrônicos, motivada pela expansão da indústria e suas aplicações em novos equipamentos, desperta o interesse em componentes que operam em baixa tensão, entre eles os varistores ⁽¹⁾.

Varistor é um dispositivo eletrocerâmico, semicondutor, que apresentam característica de tensão-corrente não linear, atuando como isolante até uma determinada tensão (tensão de ruptura dielétrica), a partir da qual torna-se condutor ^(2,3). Estes utilizados como um supressor de tensão transiente ou contra surtos de tensão, para melhorar a confiabilidade de circuitos de voltagem sensível. Neste caso, o varistor fornece uma resposta instantânea quando em sobre tensão, comportando-se como condutor, dando vazão à corrente elétrica excessiva. Após o surto, a tensão retorna ao seu patamar normal de operação e o varistor volta a se comportar como um isolante ⁽⁴⁾.

A principal aplicação do varistor em baixa tensão é proteger equipamentos eletrônicos, desviando a sobre tensão, ou a sobre corrente, para o circuito terra.

O dióxido de titânio, em especial, vem sendo utilizado dopado com outros óxidos, obtendo varistores de baixa tensão com baixo coeficiente não linear. Estudos buscam melhorar a eficiência com a adição destes e outros elementos. Alguns pesquisadores tem revelado um aumento da eficiência com a utilização de dopantes óxidos pentavalentes, tais como nióbio (Nb) e tântalo (Ta), que facilmente se dissolvem na rede do TiO_2 , os quais tendem a diminuir a resistividade desta rede, doando elétrons condutores, favorecendo o coeficiente não ôhmico destes sistemas^(1,5,6). No entanto, ainda se faz necessário estudar a influência sobre as propriedades elétricas e microestrutural, da adição de dopantes óxidos pentavalentes ao TiO_2 puro, no sentido de elucidar questões praticas de fabricação.

Este estudo tem como objetivo analisar como a adição do Ta_2O_5 tende a alterar as propriedades elétricas, densidade e a microestrutura de cerâmicas a base de TiO_2 , tendo em vista sua aplicação como varistores de baixa tensão.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras cerâmicas foram preparadas a partir dos óxidos: TiO_2 (98,0% Vetec) e Ta_2O_5 (99,0% Aldrich). Para a obtenção das amostras foi utilizando o método de reação no estado sólido, no qual os componentes foram misturados estequiometricamente. As composições em porcentagem molar utilizada para cada sistema foram: **(TT1)** 99,50% TiO_2 + 0,50% Ta_2O_5 ; **(TT2)** 99,00% TiO_2 + 1,00% Ta_2O_5 ; **(TT3)** 98,50% TiO_2 + 1,50% Ta_2O_5 ; **(TT4)** 98,00% TiO_2 + 2,00% Ta_2O_5 .

Os óxidos foram misturados em um moinho de bolas durante 4 horas, para assegurar uma completa homogeneização, utilizando a relação 1:1 massa e água destilada, mais 1% de PVAI (álcool polivinílico em solução aquosa 10% em peso) como ligante, necessário para adequar a massa para a etapa de conformação por prensagem. Após homogeneização, cada mistura foi seca a 110°C durante 12 horas em uma estufa, sendo posteriormente desaglomerada em peneira de malha 200 mesh (abertura de 74 μm). O pó obtido foi prensado uniaxialmente a 150 MPa na forma de discos (com 12,0 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura).

A sinterização das amostras após a conformação do pó (corpo a verde), foi realizada ao ar, em um forno marca MAITEC® modelo FL 1.700/10 (elementos de aquecimento de dissiliceto de molibdênio MoSi_2 para altas temperaturas – 1700°C), com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto até a temperatura de 1250°C, permanecendo neste patamar por 2 horas e posteriormente resfriado no interior do forno até a temperatura ambiente.

Na caracterização elétrica as amostras foram avaliadas por meio da análise do coeficiente de não linearidade (α) e campo elétrico de ruptura (E_r). O valor de α foi calculado pela obtenção da curva característica de densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado. Para realizar o ensaio, utilizou-se de uma fonte, modelo 237 da marca KEITHLEY® operando como fonte de tensão e medidora de corrente. A partir da regressão linear da curva em escala logarítmica, foi determinado o valor de α a partir de 1 mA/cm².

As amostras foram lixadas, polidas e posteriormente atacadas termicamente a uma temperatura de 1200°C por um período de 15 minutos. As microestruturas das amostras foram analisadas por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL 30 da marca PHILIPS®. A identificação dos elementos presentes foi feita pela técnica de espectrometria por dispersão de energia de raios X (EDS), no mesmo equipamento.

Para determinar as fases presentes nas cerâmicas, as amostras foram analisadas por difração de raios X, utilizando-se um difratômetro (DRX) SIEMENS® D-5000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras obtidas apresentaram densidade aparente acima de 82% conforme mostra a Tabela 1. Observa-se que o Ta_2O_5 não contribuiu para uma melhor densificação das cerâmicas. Este comportamento foi relatado em outro trabalho, cuja adição de óxido de tântalo, em sistemas à base de TiO_2 , não auxiliaram na densificação⁽⁷⁾.

Alguns estudos demonstraram que em temperaturas próximas a 1200°C em diversos sistemas à base de TiO_2 , há um aumento da taxa de densificação, propondo que este ocorra devido a interação dos elementos dopantes^(1,8). Procurou-se realizar a queima da cerâmica sem que houvesse demasiado crescimento de grãos, uma vez que, os fenômenos envolvidos para obtenção de

propriedades varistoras ocorrem na região de contorno de grão, e a redução desta região é provocado pelo aumento do tamanho dos grãos ⁽⁹⁾.

Tabela 1 - Efeito da adição de Ta₂O₅ sobre a densidade aparente do TiO₂ sinterizado a 1250°C em um patamar de 2 horas; densidade aparente (DA), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente relativa (DAR).

Sistema	DA [g/cm ³]	AA [%]	PA [%]	DAR [%]
(TT1) 99,50% TiO ₂ + 0,50% Ta ₂ O ₅	3,48 ±0,06	5,42 ±0,52	18,91 ±1,55	82,28 ±1,57
*(TT2) 99,00% TiO ₂ + 1,00% Ta ₂ O ₅	3,81 ±0,03	2,97 ±0,14	11,32 ±0,47	89,69 ±0,75
(TT3) 98,50% TiO ₂ + 1,50% Ta ₂ O ₅	3,54 ±0,09	5,81 ±0,78	20,56 ±2,21	83,17 ±2,27
*(TT4) 98,00% TiO ₂ + 2,00% Ta ₂ O ₅	3,84 ±0,05	3,74 ±0,52	14,35 ±1,79	89,91 ±1,27

O mesmo sistema 99,75% TiO₂ + 0,25% Ta₂O₅, desenvolvido por Sousa e colaboradores (2004), porem submetendo o material a maior temperatura de sinterização de 1400°C em um patamar de 2 horas, possibilitou a obtenção de valores de densidade aparente relativa acima de 97,8% com $\alpha=4,2$ e campo elétrico de ruptura de 35,2 V/cm. Com a adição do óxido de cobalto (99,73% TiO₂ + 0,25% Ta₂O₅ + 0,02% CoO), estes valores sofreram grande alteração, obtendo $\alpha=6,1$ e campo elétrico de ruptura de 79,2 V/cm mantendo aproximada a densidade aparente relativa com 97,2%. No entanto com a adição do praseodímio (99,71% TiO₂ + 0,25% Ta₂O₅ + 0,02% CoO + 0,025% Pr₂O₅), na mesma temperatura de sinterização os valores apresentados foram de 96,9% para densidade aparente relativa e $\alpha=4$ para o coeficiente não linear e menor campo elétrico de ruptura de 38 V/cm.

Outro estudo, com o sistema 99,71% TiO₂ + 0,25% Ta₂O₅ + 0,02% CoO + 0,025% Pr₂O₅, em temperaturas de sinterização de 1100°C, 1300°C e 1400°C obteve resultados diferentes aos apresentados anteriormente. A sinterização das cerâmicas a 1300°C em um patamar de 2 horas demonstrou densidade aparente relativa de 76,9%, e coeficiente não linear $\alpha=5,7$ com campo elétrico de ruptura de 715 V/cm e na sinterização a 1400°C a densidade aparente relativa aumentou para 93,2% e o coeficiente não linear do sistema diminuiu para $\alpha=3$ com menor campo elétrico de ruptura de 89 V/cm, provavelmente pelo aumento do tamanho de grãos ⁽⁸⁾.

Relacionando a Tabela 2 com a Figura 1, observa-se que as amostras (TT1) 99,50% TiO₂ + 0,50% Ta₂O₅ e (TT3) 98,50% TiO₂ + 1,50% Ta₂O₅,

demonstram densidade aparente relativa de 82% e 83% respectivamente, com comportamento resistivo. Então, não foi possível determinar coeficiente não linear e valores de campo elétrico de ruptura nestas amostras. Por outro lado, as amostras (TT2) 99,00% TiO₂ + 1,00% Ta₂O₅ e (TT4) 98,00% TiO₂ + 2,00% Ta₂O₅, demonstraram característica não ôhmica, e densidade relativa acima de 89%, determinando a grande importância de se obter cerâmicas com alto nível de densificação para que estas venham apresentar propriedades elétricas característica de um sistema varistor, uma vez que os fenômenos envolvidos na obtenção destas propriedades ocorram na região de contorno de grão do material⁽⁹⁾.

Tabela 2 - Densidade aparente relativa (DAR), coeficiente não linear (α) e campo elétrico de ruptura (E_r) dos sistemas sinterizados a 1250°C em um patamar de 2 horas.

Sistema	DAR [%]	α	E_r [V/cm]
(TT1) 99,50% TiO ₂ + 0,50% Ta ₂ O ₅	82,28 ±1,57	-	-
(TT2) 99,00% TiO ₂ + 1,00% Ta ₂ O ₅	89,69 ±0,75	5,86 ±0,27	6238,16 ±71,01
(TT3) 98,50% TiO ₂ + 1,50% Ta ₂ O ₅	83,17 ±2,27	-	-
(TT4) 98,00% TiO ₂ + 2,00% Ta ₂ O ₅	89,91 ±1,27	3,58 ±0,14	2748,4 ±36,06

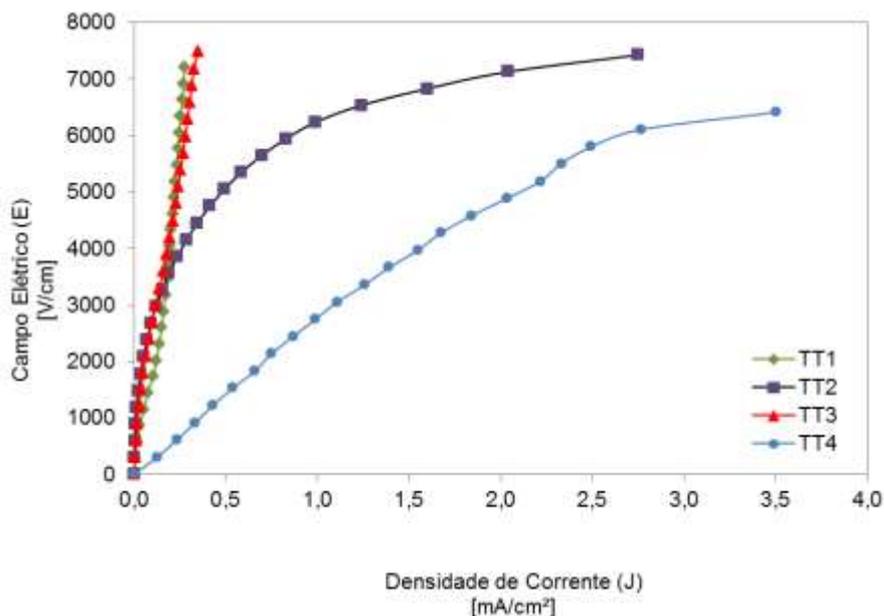
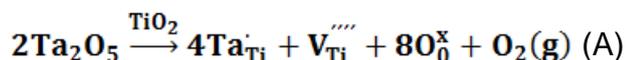


Figura 1 - Campo elétrico em função da densidade de corrente, sistemas TT1, TT2, TT3 e TT4 sinterizados a 1250°C em um patamar de 2 horas.

As amostras TT4, obtiveram menor campo elétrico de ruptura do que as amostras TT2, mesmo com valores de densidade aparente próximos,

demonstrando que também existe influencia da quantidade do dopante Ta₂O₅ nesta propriedade, analogamente, quanto maior a quantidade de Ta₂O₅ menor será o campo elétrico de ruptura.

O sistema TT2, apresenta valor de α mais elevado, provavelmente relacionado com o aumento da barreira de potencial no contorno do grão produzido pela formação de defeitos resultantes da substituição de TiO₂ pelo Ta₂O₅. Estes resultados demonstram a importância do óxido de tântalo na formação do comportamento não linear em sistemas a base de TiO₂, e estão de acordo com outras pesquisas desenvolvidas por outros autores relacionados com varistores à base de TiO₂^(7,10,11). Nestes trabalhos, têm sido observado que a substituição do Ti⁺⁴ pelo Ta⁺⁵ promove a formação de defeitos conforme equação (A), criando camadas de depleção nos contornos de grãos e levando à formação de barreira de potencial para o transporte eletrônico, o que favorece o comportamento semicondutor.



Resultados preliminares de alguns destes sistemas (Tabela 3), sinterizados a uma temperatura de 1400°C em um patamar de 1 hora, demonstraram que o aumento da temperatura de sinterização contribuiu na redução da porosidade e conseqüentemente no aumento da densificação, mesmo para maiores teores de Ta₂O₅.

Tabela 3 - Efeito da adição de Ta₂O₅ nas cerâmicas a base de TiO₂ sinterizadas a 1400°C em um patamar de 1 hora; densidade aparente (DA), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente relativa (DAR), (α) coeficiente de não linearidade e (E_r) campo elétrico de ruptura.

Sistema	DA [g/cm ³]	AA [%]	PA [%]	DAR [%]	α	E_r [V/cm]
(TT1) 99,50% TiO ₂ + 0,50% Ta ₂ O ₅	4,02	1,06	4,26	94,15	3,45	29,54
(TT2) 99,00% TiO ₂ + 1,00% Ta ₂ O ₅	4,09	1,03	4,21	95,86	3,70	30,49
(TT3) 98,50% TiO ₂ + 1,50% Ta ₂ O ₅	3,92	1,05	4,12	91,72	4,15	27,33

Analisando o comportamento elétrico destas amostras (Figura 2), foi observado que o coeficiente não linear tendeu a aumentar em maiores concentração de Ta₂O₅, comprovando que a adição deste e a baixa porosidade,

foram fundamentais para contribuir no desempenho elétrico e favorecer na obtenção de amostras com propriedades elétricas características de varistores de baixa tensão. Estes resultados estão de acordo com o que é esperado na adição de dopantes, pois estes podem modificar a microestrutura e/ou influenciar na formação do diagrama de energia dos contornos de grãos por meio da mudança na forma de barreiras de potencial^(9,12,13).

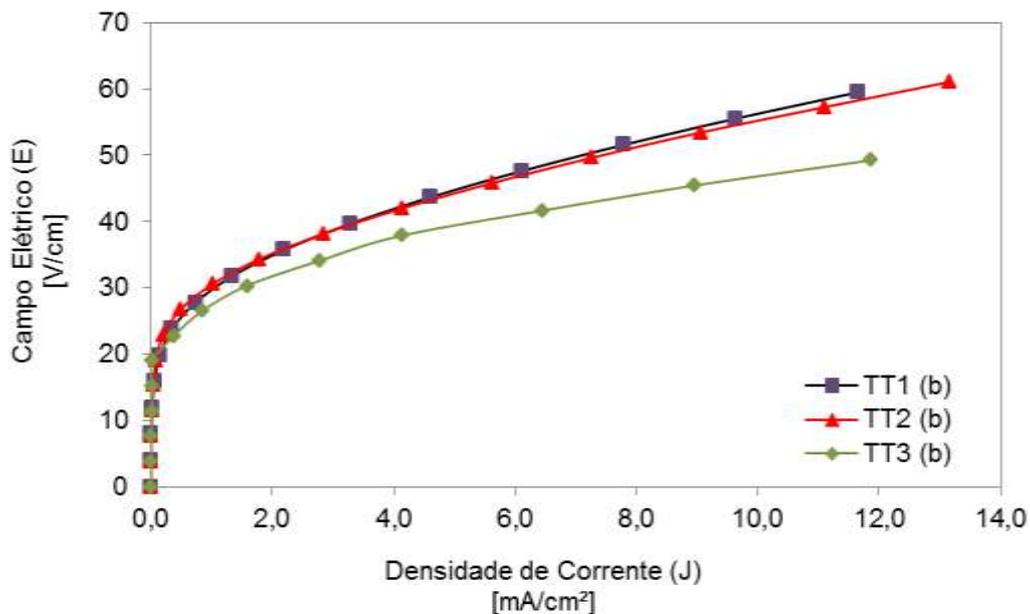


Figura 2 - Campo elétrico em função da densidade de corrente, sistemas TT1, TT2 e TT3 sinterizados a uma temperatura de 1400°C em um patamar de 1 hora.

A micrografia dos sistemas sinterizados a 1250°C apresentadas nas Figuras 3 e 4, confirmam microestrutura típica de sistemas porosos o que evidencia que o material não sinterizou completamente, provavelmente pela baixa temperatura. Observa-se uma distribuição heterogênea do tamanho de grãos, no entanto, para o sistema TT2 (Figura 3c e 3d), verifica-se um tamanho de grão relativamente maior e uma estrutura menos porosa, nos demais é visível à etapa de formação do “pescoço”. Análise por EDS detectou que o tântalo, o titânio e oxigênio estão presentes nas cerâmicas (Figuras 5), o pico não identificado é referente ao paládio utilizado na preparação das amostras.

Por contraste de número atômico, observa-se nas imagens (MEV) a existência de diferentes fases. Baseado nas literaturas, a região mais escura das amostras é característica do TiO₂, e a região clara provavelmente esta relacionada ao Ta₂O₅^(1,7,8,14).

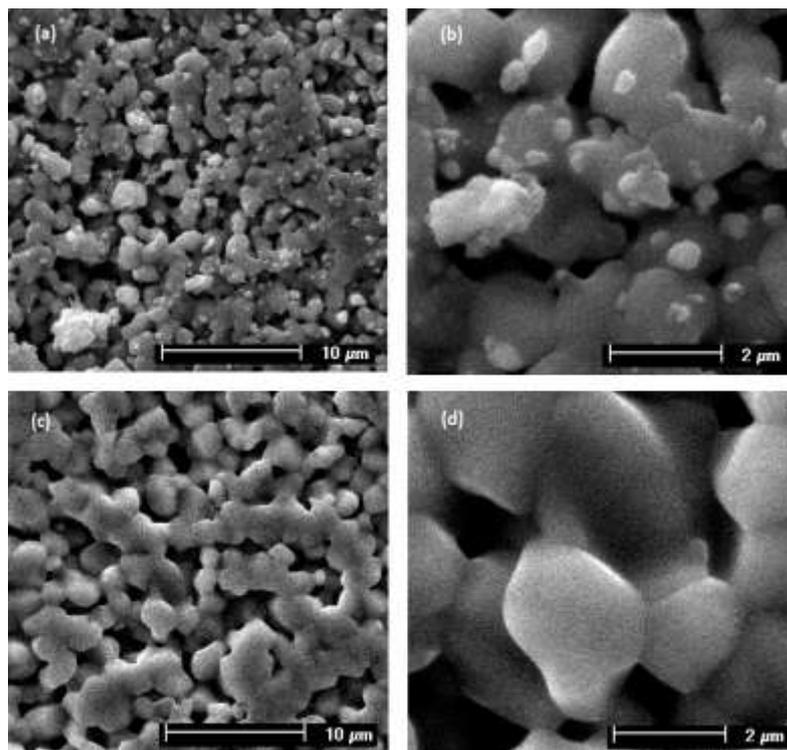


Figura 3 - MEV - Microestrutura dos sistemas TT1 (a, b) e TT2 (c, d) sinterizados a 1250°C em um patamar de 2 horas.

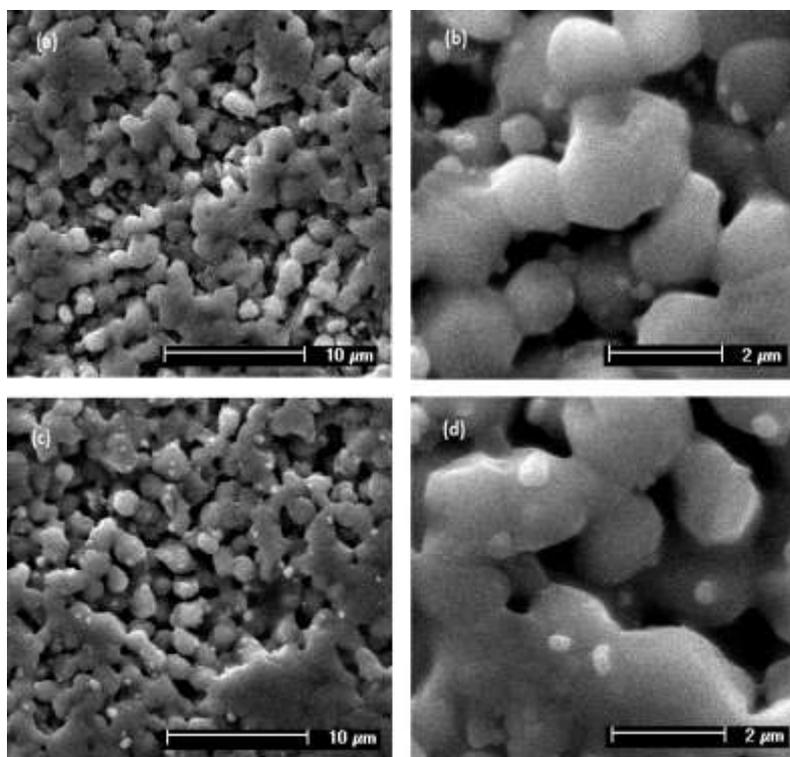


Figura 4 - MEV - Microestrutura dos sistemas TT3 (a, b) e TT4 (c, d) sinterizados a 1250°C em um patamar de 2 horas.

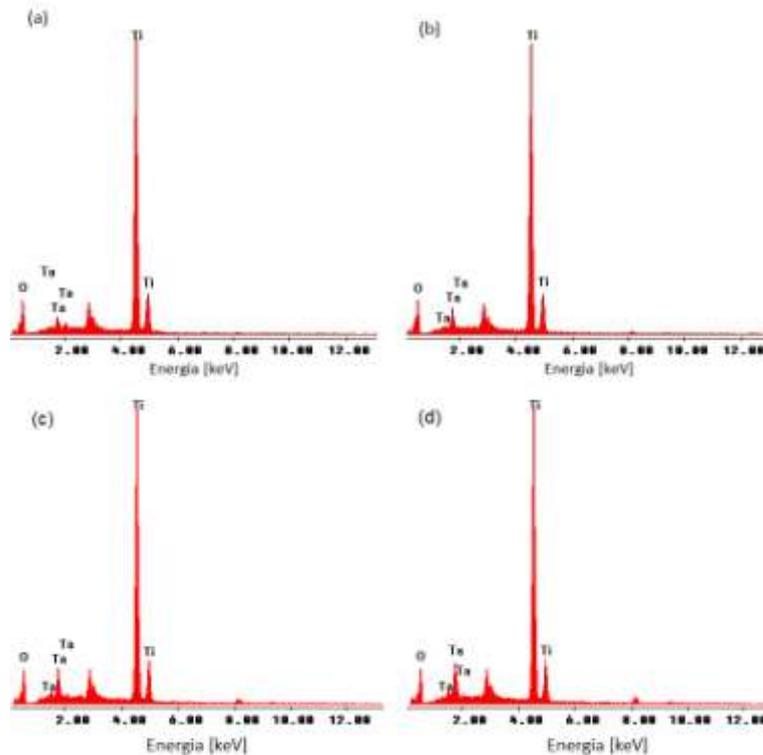


Figura 5 - MEV - Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) dos sistema TT1 (a), TT2 (b), TT3 (c) e TT4 (d) sinterizado a 1250°C em um patamar de 2 horas.

A presença de Ta_2O_5 nas cerâmicas estudadas não influenciou na formação de fases determinadas por difração de raios X, todas as composições mostraram apenas presença da fase rutilo de TiO_2 , este resultado já era esperado, devido ao fato de que esta fase é a mais estável do TiO_2 , em elevadas temperaturas.

A não identificação de outra fase por difração de raios X nas cerâmicas sinterizadas deve-se ao fato que, a concentração desta fase é muito pequena, menor que o limite de detecção do equipamento. A partir destes resultados, poder-se-ia afirmar que a quantidade de Ta_2O_5 utilizada não influencia na formação de uma segunda fase no material. Mesmo assim, outras fases só poderiam ser observadas no contorno de grão por meio de microscopia eletrônica de transmissão.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível obter varistores de TiO_2 de baixa tensão dopados com Ta_2O_5 nas amostras que apresentaram maior densificação. Os melhores resultados, com 5,8 de coeficiente não linear, mas com 6238 V/cm de campo elétrico de ruptura, foram observados nas amostras contendo 1% em mol de Ta_2O_5

(TT2), que apresentou maior densidade (89,7%) mesmo após sinterização a 1250°C. O aumento da adição do Ta₂O₅ nesta temperatura de sinterização colaborou para a diminuição do campo elétrico de ruptura, obtendo nas amostras contendo 2% em mol de Ta₂O₅ (TT4) um valor de 2748 V/cm.

A contribuição do Ta₂O₅ no desempenho elétrico ficou mais evidente em maiores temperaturas de sinterização. Pois, após sinterização a 1400°C, todas as composições apresentaram comportamento varistor, o que não foi observado em menores temperaturas de sinterização. Provavelmente, devido a maior densificação (95,8%) e conseqüentemente formação dos defeitos esperados nos sistemas à base de TiO₂ dopados com Ta₂O₅. Obtendo-se coeficiente não linear de 4,1 e campo elétrico de ruptura de 27 V/cm na amostra contendo 1,5% em mol de Ta₂O₅ (TT3), com densidade aparente relativa de 91,7%, comprovando também que tanto a adição do Ta₂O₅, como o aumento da temperatura de sinterização, auxiliam na diminuição do campo elétrico de ruptura.

REFERÊNCIAS

1. SOUSA, V. C. et al. Varistores de TiO₂ dopados com óxidos de tântalo e praseodímio. **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba, v. 48, 28 Junho 2004. Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004.
2. MATSUOKA, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 10, p. 736-746, 1971. ISSN 0021-4922.
3. SOUSA, V. C. **Varistores de ZnO obtidos por reação de combustão**. São Carlos: Blucher, 2000. 177 p.
4. FURTADO, J. G. D. M. **Correlação entre fenômenos de grãos e de contornos de grão e desempenho de cerâmicas varistoras**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 201. 2005. Tese de Doutorado.
5. SOUSA, V. C. et al. (Ta, Cr) - doped TiO₂ electroceramic systems. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 17, n. 1, 2006. 79-84.
6. YAN, M. F.; RHODES, W. W. Preparation and properties of TiO₂ varistors. **Applied Physics Letters**, 40, n. 6, 1982. 536-537.
7. SOUSA, V. C. et al. Microstruture and eletrical properties of (Ta, Co, Pr) doped TiO₂ based electroceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 21, n. 3, 2010. 246-251.

8. SILVA, L. A. J.; CAMARGO, R. F.; SOUSA, V. C. Sinterização de varistores de TiO_2 dopados com Pr_2O_3 . **CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, v. 17, p. 1095-1103, 15 Novembro 2006. Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006.
9. CASSIA-SANTOS, M. R. et al. Cerâmicas eletrônicas à base de SnO_2 e TiO_2 . **Cerâmica**, São Paulo, v. 47, n. 303, p. 136-143, Jul/Ago 2001. ISSN 0366-6913.
10. SOUSA, V. C. et al. The effect of Ta_2O_5 and Cr_2O_3 on the electrical properties of TiO_2 varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, 22, n. 8, 2002. 1277–1283.
11. LI, C. P. et al. Effect of sinter temperature on the electrical properties of TiO_2 -based capacitor–varistors. **Materials Letters**, 57, n. 8, 2003. 1400–1405.
12. SANTHANAM, A. T.; GUPTA, T. K.; CARLSON, W. G. Microstructural evaluation of multicomponent ZnO ceramics. **Journal of Applied Physics**, 50, n. 2, 1979. 852-859.
13. OLIVEIRA, M. M. et al. Desenvolvimento de varistores à base de SnO_2 para aplicação em redes de alta tensão. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 323, p. 149-154, Jul/Set 2006. ISSN 0366-6913.
14. SOUSA, V. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Varistores à base de TiO_2 dopados com Ta_2O_5 e MnO_2 . **CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, São Pedro, v. 14, p. 6701-6712, 2000. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2000.

CHARACTERIZATION OF ELECTRICAL AND MICROESTRURAL TiO_2 DOPED WITH Ta_2O_5 FOR APPLICATION LOW VOLTAGE VARISTOR

ABSTRACT

The study of pentavalent dopants is one of the main lines of research in electroceramics for varistors. Several authors have sought to understand the effects of these dopants on the electrical and microstructural properties of these electronic ceramics. Systems based on TiO_2 doped with Ta_2O_5 were prepared by mixing oxides aiming their use as low voltage varistors. Samples having 0.5, 1, 1.5 and 2% mol Ta_2O_5 , sinterized temperatures exceeding $1250^\circ C$ have been characterized electrically by measures of voltage-current demonstrating that Ta_2O_5 cooperating nonohmic behavior of some systems. In higher temperatures, sintering improved the low voltage varistor characteristics, increased densification occurred and reduction of the electric field breakdown. Results show that Ta_2O_5 has a strong influence on the decrease of the breakdown electric field and formation of nonlinear characteristic for the TiO_2 ceramics varistors.

Keywords: varistors, electronic ceramics, TiO_2 , Ta_2O_5 .