

Simulação da difusão do zinco e do oxigênio, e análise da durabilidade de varistor de ZnO utilizando o planejamento fatorial

(Diffusion simulation of zinc and oxygen, and analysis of the varistor durability of ZnO using the factorial design)

M. M. Pariona¹, S. A. Pianaro²

¹*Departamento de Matemática e Estatística*

²*Departamento de Engenharia de Materiais*

Universidade Estadual de Ponta Grossa

Campus Uvaranas, Bloco L, Ponta Grossa, PR, 84031-510

e-mail: moisespariona@convoy.com.br

Resumo

A durabilidade do varistor de ZnO está relacionada com suas características elétricas, microestruturais, térmicas e com o fenômeno de transporte de massa nos contornos de grão durante o processo de operação do varistor. O estado de polarização nos contornos de grão está relacionado com a difusão do zinco, do oxigênio e dos dopantes durante a aplicação do potencial elétrico e/ou da temperatura. Quando o potencial elétrico é retirado e o estado de polarização não recupera seu estado natural, significa que o dispositivo adquire os piores parâmetros e o varistor sofre degradação, comprometendo sua durabilidade. Neste trabalho, foi simulada a difusão do zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio em ZnO. Foi também simulada a durabilidade do varistor, através do planejamento fatorial dos parâmetros elétricos, térmicos e geométricos que caracterizam o dispositivo. Através destes resultados, verificou-se que a difusão do zinco intersticial controla principalmente as propriedades elétricas. Observou-se, também, que quando aumenta a temperatura e a queda de tensão registrada em 0,5 mA/cm², a durabilidade do varistor fica comprometida.

Palavras-chave: simulação, difusão, durabilidade, varistor de ZnO.

Abstract

The durability of the ZnO varistor is related with its electric, microstructural and thermal characteristics, and with the phenomenon of mass transport at grain boundaries under varistor operation. The polarization state at grain boundaries is related to the diffusion of zinc, oxygen and dopants during the application of the electric potential and/or of the temperature. When the electric potential is removed and the polarization state doesn't recover its natural state, the device presents the worst parameters and the varistor degrades, decreasing its lifetime. In this work, a simulation of the diffusion of interstitial zinc and of oxygen vacancy in ZnO varistor is done. In addition, the durability of the varistor was simulated, through the factorial design of electric, thermal and geometric parameters that characterize the device. It was found that the diffusion of the interstitial zinc controls mainly the electrical properties of the varistor. It was also observed that when the temperature is increased and the tension drops to 0.5 mA/cm², the lifetime of the varistor decreases.

Keywords: simulation, diffusion, durability, ZnO varistor.

INTRODUÇÃO

Os varistores de óxido de zinco são dispositivos cerâmicos, cuja função principal é limitar o surgimento de sobre-tensões em forma repetida, sendo empregados em longa escala na proteção de equipamentos eletro-eletrônicos de uso residencial e industrial. As características fundamentais de cada região do varistor de ZnO são [1]: a) região linear de baixa corrente, que se caracteriza por seu

comportamento ôhmico. A corrente alternada nesta região é composta de uma corrente capacitiva e de uma resistiva, que são controladas pela impedância dos contornos de grão. b) região não linear, na qual a corrente varia amplamente e o potencial correspondente tem pouca variação. Esta região é caracterizada pela difusão do zinco, do oxigênio e dos elementos dopantes durante o processo de operação do varistor, dando origem à formação da barreira de potencial nos contornos de grão. A característica de

não linearidade IxV no varistor é atribuída aos fenômenos que ocorrem nos contornos de grão. Para melhorar a característica de não linearidade, é acrescentada na formulação uma série de dopantes Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , MnO_2 , Co_3O_4 e Cr_2O_3 , etc. e é sinterizado num patamar fixo de temperatura em presença de oxigênio [2]. À medida que passa o tempo, esses elementos se difundem através do cristal e esta incorporação modifica as características elétricas e microestruturais do varistor. c) região linear de alta corrente, na qual o comportamento é similar ao da região (a). Esta região é controlada pela impedância do grão de ZnO.

Para este tipo de dispositivo semiconductor, o tempo de vida média depende das características elétricas, microestruturais e da temperatura de operação do varistor [1]. Um dos parâmetros que mais influencia na vida média dos varistores é a corrente de fuga (I_R), que se manifesta através do efeito Joule [3, 4]. Este parâmetro está relacionado com a potência gerada pelo dispositivo, $P_G = \frac{1}{2} \cdot A \cdot h \cdot (x \cdot E_{0,5}) \cdot I_R$ [1]. Se esta potência for maior do que a densidade de potência limite (P_L), o varistor atingirá sua autodestruição, sendo que P_L é uma característica intrínseca do dispositivo. A potência gerada pode ser incrementada não somente pela aplicação do potencial elétrico, mas também, pelo aumento da temperatura. Por exemplo, se o potencial aplicado se mantivesse constante e a temperatura do meio ambiente variável com tendência a aumentar, então, sob estas condições, o que poderia ocorrer é a destruição do varistor. Mas, estes tipos de varistor apresentam a propriedade de dissipação de calor, sendo que esta propriedade está relacionada com a característica termoelétrica, a área superficial do dispositivo e a diferença de temperatura entre o dispositivo e o meio ambiente.

Outra maneira de ocorrer degradação já foi reportada [1]. Quando o potencial aplicado ao varistor se mantiver constante e a temperatura do meio ambiente for da ordem de 150 °C, este potencial pode comportar-se de modo cíclico, do tipo liga e desliga. Então, foi observado que I_R e $E_{0,5}$ variam de forma oposta, quando é ligado, I_R aumenta e $E_{0,5}$ diminui, e vice-versa. Foi também observado que à medida que passa o tempo, o valor de $E_{0,5}$ diminui, e isso implica na degradação dos contornos de grão [1].

Uma explicação mais viável da degradação é que esta ocorre devido ao fenômeno de migração de íons, com predominância da migração do zinco intersticial (doador), seguida pelas vacâncias de oxigênio que se situam na camada de depleção [1]. Esses doadores carregados positivamente se estendem em ambos os lados dos contornos adjacentes ao grão e são compensados por uma camada de receptores carregados negativamente (vacâncias de zinco), situados na interface dos contornos de grão [1]. Estas concentrações de íons nos contornos de grão criam barreiras de energias, sendo o modelo de barreira do tipo Schottky o mais adequado para explicar os defeitos nos contornos de grão da microestrutura de ZnO [1, 4, 5]. Estas barreiras de energia macroscopicamente dependem da aplicação do potencial elétrico, da microestrutura e da temperatura. Quando a tensão elétrica é retirada, as zonas de polarização desaparecem devido ao fenômeno de difusão, recuperando o varistor o seu estado natural. Entretanto, este estado poderia ser mudado devido à degradação e esta poderia ocorrer devido à alta tensão aplicada (gerando alto efeito Joule), ou a tensões oscilantes com período curto ou à altas temperaturas de exposição. Conseqüentemente, a degradação afeta principalmente a região compreendida entre a região linear e a região não linear (pré-queda) [1].

Quando o varistor de ZnO está em processo de operação, ocorre a difusão do zinco e das vacâncias de oxigênio. Segundo os estudos

experimentais na faixa de 100 °C e 175 °C, ocorre a difusão do zinco intersticial, das vacâncias de zinco e das vacâncias de oxigênio na rede [6, 7].

Segundo a análise da literatura, a degradação significa que o varistor não recupera seu estado natural quando se interrompe a aplicação do potencial elétrico e/ou da temperatura. Microscopicamente, implica que o estado de polarização dos íons e das vacâncias que geram a barreira de energia no contorno de grão, não desaparece completamente quando é retirado o potencial elétrico e/ou a temperatura. Este fenômeno de degradação está diretamente relacionado ao fenômeno de difusão do zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio no contorno de grão.

O interesse e o objetivo deste trabalho é mostrar a relação que existe entre a degradação e o fenômeno de difusão de zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio no contorno de grão durante o processo de operação do varistor.

Para esta finalidade, neste trabalho foi simulada em 3-D a difusão do zinco intersticial e das vacâncias do oxigênio no cristal de ZnO em função da temperatura durante o processo de operação do varistor, usando a técnica de diferenças finitas e o método de Crank-Nicolson [8].

Foi também realizado um planejamento fatorial em dois níveis dos parâmetros que aparecem na equação da vida média do varistor, com objetivo de otimizar os resultados da simulação. Através destes últimos resultados, pode-se estimar que parâmetros e interação destes são os que mais influenciam na vida média do varistor e também, permite prever os cuidados necessários que se deve considerar nos projetos dos varistores de ZnO.

Segundo o resultado da simulação da difusão de zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio no contorno de grão, e do estudo da vida média dos varistores através do planejamento fatorial, verificou-se que a difusão do zinco intersticial controla principalmente as propriedades elétricas. Observou-se, também, que quando aumenta a temperatura e a queda de tensão registrada em 0,5 mA/cm², a durabilidade do varistor fica comprometida.

MÉTODO E FORMULAÇÃO DO MODELO

Neste trabalho, para a realização do estudo da degradação, foi usado o varistor comercial de ZnO dopado com Co, Mn e Cr, cujos resultados experimentais são apresentados nas Figs. 15 e 16 [1].

Para simular a difusão do zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio no cristal de ZnO, foi usada a segunda lei de Fick, e para resolver esta equação foi usado o método de Crank-Nicolson das diferenças finitas. Os coeficientes de difusão destes elementos foram tomados da literatura e o “software” usado foi o *Mathematica* [9]. Para o planejamento fatorial da durabilidade do varistor de ZnO, foram utilizados os parâmetros das características elétricas, microestruturais e térmicas, fornecidos pela literatura. A simulação e os cálculos foram realizados com auxílio de um microcomputador.

O fenômeno de difusão é descrito pela seguinte equação:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (A)$$

Onde D (cm²/s) é o coeficiente de difusão, x (nm) é a espessura da camada de depleção, c (cm⁻³) é a concentração e t (s) é o tempo.

As condições iniciais e de contorno utilizadas para a resolução da equação da difusão, foram consideradas como:

Para $t = 0$, $c = 10^{18}$ (cm⁻³) em $0 \leq x \leq 10$ nm e

Para $t > 0$, $c = 0$ (cm⁻³) em $x = 0$.

Esta equação foi aplicada para a difusão do zinco intersticial (Zn_i^\bullet) e das vacâncias de oxigênio (V_O^\bullet) na camada de depleção, situada na parte interior do grão.

A equação (A) é uma equação diferencial parcial parabólica. Esta equação pode ser resolvida por diferentes técnicas de aproximações. Neste trabalho, ela foi resolvida pela técnica de diferenças finitas usando o método implícito de Crank-Nicolson. Esse método é uma média do método explícito e do implícito e apresenta um comportamento melhor em relação aos métodos explícitos e implícitos [8]. Para resolver esta equação foi considerada uma malha retangular, sendo que o eixo “x” representa a distância (x), o eixo “y” representa o tempo (t) e o eixo “z” representa a concentração (c) do zinco intersticial ou das vacâncias de oxigênio.

Para a simulação da vida média do varistor foi usada a seguinte equação [1]:

$$t = \left(\frac{2 \cdot P_L \cdot A - \lambda \cdot E_{0,5} \cdot A \cdot I_{ro}}{\lambda \cdot E_{0,5} \cdot K_T} \right)^2 \quad (B)$$

Onde P_L (W/cm³) é a densidade de potência limite, A (cm²) é a área transversal do dispositivo, $E_{0,5}$ (kV/cm) é a queda de tensão registrada em 0,5 mA/cm² (tensão de ruptura), λ é a porcentagem de potencial aplicado em relação a $E_{0,5}$, I_{ro} (mA/cm²) é a perda de corrente em $t=0$, $K_T = \exp(\ln A - 17,74374 + 0,0337 T)$ (mA/min^{1/2}) e t é o tempo (min).

Na maioria das aplicações, o potencial de operação do varistor de ZnO fica na vizinhança da região não linear ($E_{0,5}$) [1]. Esse intervalo garante o nível de proteção do ZnO sem atingir uma geração excessiva de calor. Para o processo de operação do dispositivo em potencial constante, essa vizinhança fica entre 70% e 80% de $E_{0,5}$ e esta porcentagem é designada por λ [1]. Neste trabalho foi considerada essa faixa de variação de potencial.

O (P_L) é definido como a densidade de potência limite que o varistor pode suportar sem atingir sua destruição, a qual pode variar de 0,01 a 0,1 W/cm³ [1]. A área transversal do dispositivo (A) nesse trabalho foi considerada na faixa de 0,385 a 0,785 cm². A perda de corrente inicial no tempo zero (I_{ro}), é considerada como a corrente que flui através do dispositivo, durante o processo de operação em potencial constante, nesse trabalho a faixa de variação de I_{ro} , foi considerada de 0,005 a 0,015 mA/cm² [10]. (T) é a temperatura que corresponde ao processo de operação do dispositivo, neste trabalho, foi considerada variando entre a temperatura ambiente e 130 °C.

Carlson e Gupta [11] realizaram uma experiência, aplicando um potencial constante $0,8E_{0,5}$ ao ZnO. A corrente I_R foi medida em função do tempo, com variação da temperatura entre 110 °C e 150 °C. Segundo estes resultados, foi calculado o coeficiente angular para as curvas e em seguida estes dados foram ajustados por regressão linear, resultando a seguinte equação $\ln(K_T/A) = -17,74 + 0,0337T$, onde K_T/A (mA/cm²min^{1/2}).

Para avaliar a influência dos parâmetros e dos efeitos de interação destes na vida média do varistor, foi considerado um planejamento fatorial completo com dois níveis [12].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

SIMULAÇÃO DA DIFUSÃO DO ZINCO INTERSTICIAL E DAS VACÂNCIAS DE OXIGÊNIO EM ZnO

Usando a equação (A), a difusão do zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio no cristal de ZnO foi simulada através da técnica de diferenças finitas pelo método implícito de Crank-Nicolson, quando o dispositivo ZnO se encontra em processo de operação.

Na faixa de temperatura de 100 °C a 175 °C, o coeficiente de difusão do zinco intersticial varia de 10^{-10} a 10^{-12} cm²/s [1, 2]. Neste trabalho foi considerado 10^{-12} cm²/s. Por outro lado, o coeficiente de difusão do zinco da rede que se difunde através das vacâncias é de 10^{-42} cm²/s, sendo muito pequeno em comparação com o coeficiente de difusão de zinco intersticial. A difusão pela rede não foi considerada neste trabalho, já que a difusão do zinco intersticial é predominante [1]. Na mesma faixa de temperatura entre 100 °C e 175 °C [1], o coeficiente de difusão das vacâncias de oxigênio é 10^{-84} cm²/s [1]. Na Tabela I são mostrados os coeficientes de difusão do zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio que foram usados na simulação.

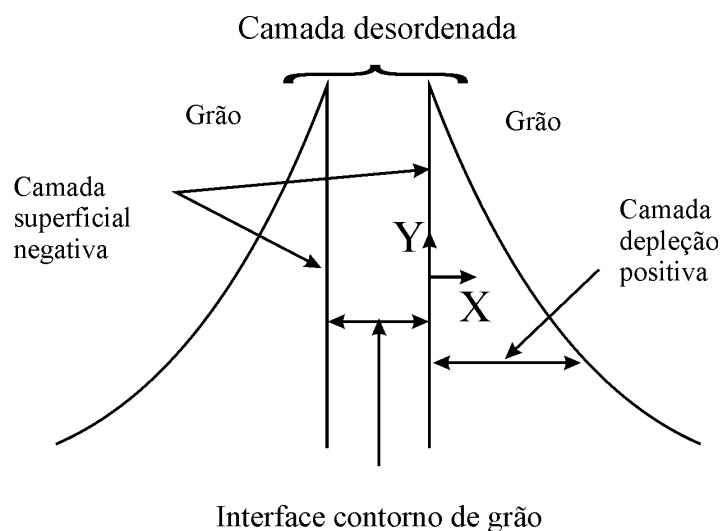


Figura 1: Modelo de barreira tipo Schottky no contorno de grão do ZnO [12].

A Fig. 1 representa o contorno de grão, que apresenta varias zonas, entre estas estão uma camada desordenada situada no contorno de grão (entre grão e grão), a camada de carga superficial negativa que é constituída principalmente pelas vacâncias de Zn (V_{Zn}^\bullet e $V_{Zn}^{\bullet\bullet}$) e está situada na interface da camada desordenada e o grão (ver Figs. 1 e 2). A camada de depleção positiva, constituída principalmente por vacâncias de oxigênio (V_O^\bullet e $V_O^{\bullet\bullet}$), vacâncias de dopantes de Zn (D_m^\bullet) e zinco intersticial (Zn_i^\bullet e $Zn_i^{\bullet\bullet}$) situa-se na parte interior do grão adjacente ao contorno de grão (ver Figs. 1 e 2). Esta camada pode ser comparada à camada difusa da dupla camada na eletroquímica. Este tipo de configuração do contorno de grão corresponde ao modelo de barreira de Schottky [12]. Os tamanhos de grão dos varistores comerciais de ZnO variam de 15 a 20 µm. No entanto, a camada de depleção varia de 50 a 100 nm [1] desde a interface da camada desordenada até o interior do grão.

Segundo o modelo de barreira tipo Schottky, o íon zinco

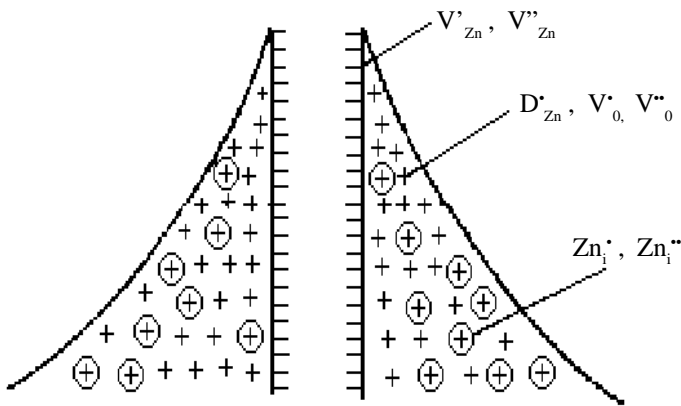


Figura 2: Modelo de defeito atômico no contorno de grão do ZnO [12].

intersticial e as vacâncias de oxigênio se deslocam em direção à camada de depleção (ver Fig. 2). Por esta razão, a distância considerada na simulação, durante o processo de operação do varistor, é a espessura da camada de depleção. Por isso, a distância considerada foi igual a 100 nm.

Neste trabalho, foram consideradas a mesma concentração inicial 10^{18} cm^{-3} do zinco e do oxigênio em todo o cristal [2] e a mesma distância de 100 nm para a difusão do zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio.

Nas Figs. 3 e 4 são mostrados os resultados de difusão do zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio durante o processo de operação do varistor na faixa de temperatura de 100 °C a 175 °C. Observa-se, segundo as Figs. 3 e 4, que a concentração diminui à medida que o tempo passa. Observando o eixo das distâncias das figuras, existe uma simetria devido à condição de contorno e essa se encontra justamente na metade da espessura da depleção. Segundo as escalas de tempo das figuras, o tempo de difusão para o zinco intersticial é muito menor que o para as vacâncias de oxigênio, isto significa que a difusão é muito maior para o zinco intersticial do que para as vacâncias de oxigênio.

Observa-se, segundo as Figs. 3 e 4, que quando o tempo é igual a zero as concentrações são máximas e, quando o tempo aumenta, as concentrações diminuem cada vez mais, sendo esta diminuição muita rápida para zinco intersticial e muita lenta para as vacâncias

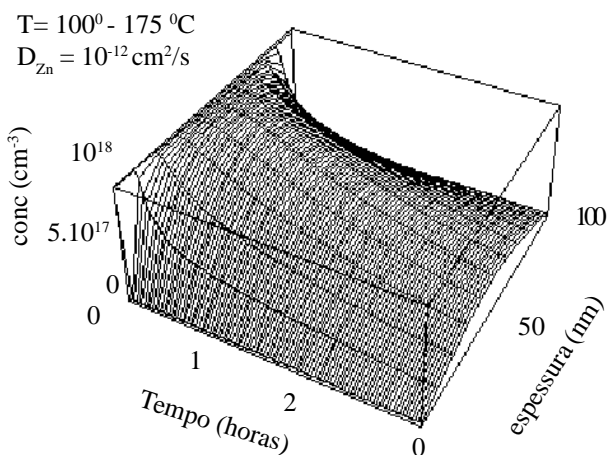


Figura 3: Difusão de zinco intersticial durante a operação do varistor.

$T = 100^{\circ} - 175^{\circ} \text{C}$
 $D_0 = 10^{-84} \text{ cm}^2/\text{s}$

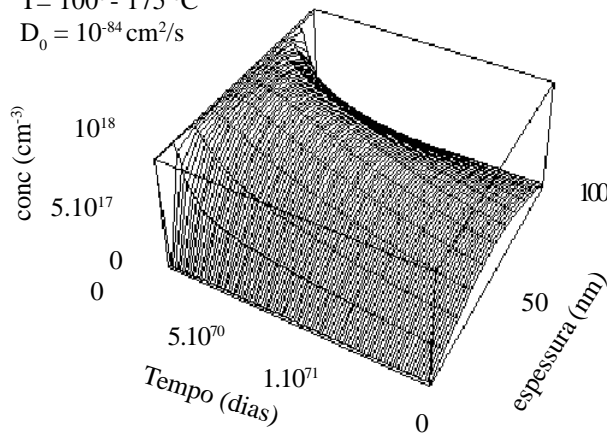


Figura 4: Difusão de vacâncias de oxigênio durante a operação do varistor.

de oxigênio. Isto implica que a difusão do zinco intersticial é superior à difusão das vacâncias de oxigênio em direção a camada de depleção, onde estão concentrados estes elementos. A constatação deste resultado é óbvia considerando os coeficientes de difusão utilizados neste trabalho.

Segundo estes resultados, quando o varistor está em processo de operação, a concentração do zinco intersticial é muito maior do que a das vacâncias de oxigênio, devido ao coeficiente de difusão do zinco intersticial ser muito superior ao das vacâncias de oxigênio.

APLICAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA ESTUDO DA DURABILIDADE DE VARISTOR ZnO

A durabilidade do varistor de ZnO foi estudada através do planejamento fatorial fracionário, cujos resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

Os parâmetros individuais que influenciam na vida média do varistor, segundo a equação (A) são: densidade de potência limite P_L , área transversal do dispositivo A , queda de tensão registrada em $0,5 \text{ mA/cm}^2$ ($E_{0,5}$), porcentagem de potencial aplicado em relação a $E_{0,5}$ (λ), perda de corrente em $t = 0$ (I_{t0}) e temperatura T do processo de operação. Para avaliar a influência dos parâmetros e dos efeitos da interação destes na vida média do varistor, foi considerado um planejamento fatorial completo com dois níveis [12], que geram um total de 64 combinações possíveis de resultados. Para conciliar o problema do grande número de resultados do planejamento fatorial completo, foi necessário considerar um planejamento fatorial fracionário em dois níveis, que significa reduzir o número de combinações sem perder significativamente os resultados do planejamento fatorial completo [12].

O planejamento fatorial fracionário considerado foi $2^{6-2} = \frac{1}{4} 2^{6-2}$ ou 2^{IV}_{IV} . Este é um planejamento de resolução IV, onde os quatro primeiros fatores são independentes e os restantes são

Tabela I - Coeficiente de difusão dos elementos Zn e O no ZnO.

Elemento	Coeficiente de difusão	Temperatura
Zn (via interstícios)	$1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$	100 - 175 °C
O (via vacâncias)	$1 \times 10^{-84} \text{ cm}^2/\text{s}$	100 - 175 °C

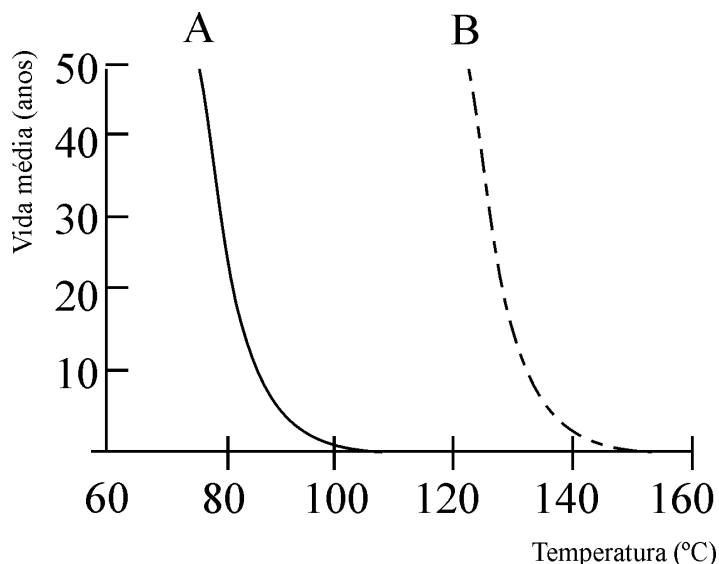


Figura 5: Estimativa da vida de um varistor. A curva A representa o pior varistor e a curva B representa o melhor varistor.

Tabela II - Parâmetros que influenciam na vida média do varistor de ZnO.

		nível inferior (-)	nível superior (+)
1	P_L	0,01 W/cm ²	0,1 W/cm ²
2	A	0,385 cm ²	0,785 cm ²
3	λ	0,7	0,9
4	$E_{0.5}$	1 kV/cm	3 kV/cm
5	I_{ro}	0,005 mA/cm ²	0,015 mA/cm ²
6	T	25 °C	130 °C

dependentes dos anteriores, gerando no total 16 resultados [12]. Este planejamento fracionário também se caracteriza por não confundir um efeito principal com o efeito de interação de 2 fatores, mas confunde a interação de 2 fatores com a interação dos outros 2 fatores [12].

Para o planejamento fatorial foram estabelecidos os limites inferiores e superiores dos parâmetros. Na Tabela II são mostrados esses limites que influenciam na vida média do varistor.

Neste trabalho considerou-se a variação dos parâmetros como são apresentados na Tabela II, sendo que o nível inferior e o nível superior correspondem à faixa do processo de operação do varistor. O dispositivo de ZnO foi considerado como um pequeno disco, e o tempo t da equação (A) é a variável dependente dos parâmetros citados.

Para facilitar o processo de operação algébrico do planejamento fatorial dos parâmetros, foi necessário denotar adequadamente estes parâmetros, como são apresentados na primeira coluna da Tabela II, tal como, 1= P_L , 2=A, 3= λ , 4= $E_{0.5}$, 5= I_{ro} e 6=T. Além disso, os limites inferiores e superiores dos parâmetros foram denotados por “-“ e “+”, como são representados na mesma Tabela II.

Os geradores (identidades) dos 16 resultados desse planejamento fracionário são I=125 e I=346. A relação definidora inclui todos os números que são iguais aos geradores e todos os produtos entre eles, sendo que a relação definidora é dada por: I=125 =346

Tabela III - Resultados do planejamento fatorial fracionário 2^{6-2}_{IV} dos parâmetros que influenciam na vida média do varistor.

	1	2	3	4	5= 12	6 = 34	Tempo (anos)
1	-	-	-	-	+	+	0,074
2	-	-	-	+	+	-	144491
3	-	-	+	-	+	-	251320
4	-	-	+	+	+	+	0,023
5	-	+	-	-	-	+	0,22
6	-	+	-	+	-	-	98603,7
7	-	+	+	-	-	-	1429101,32
8	-	+	+	+	-	+	0,0023
9	+	-	-	-	-	+	31,80
10	+	-	-	+	-	-	39234171,1
11	+	-	+	-	-	-	22734952,2
12	+	-	+	+	-	+	1,92
13	+	+	-	-	+	+	29,57
14	+	+	-	+	+	-	31020290,77
15	+	+	+	-	+	-	206898478,5
16	+	+	+	+	+	+	1,40

=123456. Pela relação definidora, pode-se determinar toda a estrutura de contraste dos parâmetros principais e as interações dos parâmetros. Neste caso, foi considerado um parâmetro principal mais as interações de dois parâmetros, porque a interação de três ou mais parâmetros geralmente é desprezível [12]. Na Tabela III estão representados os resultados do planejamento fatorial fracionário baseado na Tabela II.

Segundo a relação definidora, por exemplo, para relação 1=25=1346=23456, pode-se estimar a média do efeito principal mais a interação dos outros parâmetros, denotando este cálculo pelo estimador (λ_1), sendo que $\lambda_1 = \text{média} \rightarrow 1 + 25$, como foi dito anteriormente, considerou-se no máximo a interação de dois parâmetros. Da Tabela III pertencente à primeira coluna, obtém-se a média= 37245543,94 (soma algébrica da coluna dos resultados em função dos sinais da coluna 1 e dividido por 8), sendo que este resultado corresponde ao estimador λ_1 . Observa-se que no estimador λ_1 , aparece o efeito principal 1 mais a interação dos parâmetros 25, isto significa que o efeito principal 1 se confunde com a interação 25. Assim, seguindo este exemplo pode-se construir toda a estrutura de estimadores λ_i , sendo que o i-ésimo estimador correspondente à i-ésima coluna da Tabela III.

Nas relações dos estimadores, por exemplo para λ_1 acima, observa-se que o efeito principal 1 não está isolado. Por isso, será necessário isolar estes parâmetros da interação de outros fatores, para poder estimar a influência destes sobre a vida média do varistor. Para isto, existem estratégias, por exemplo, poderiam ser consideradas todas as possibilidades de geradores I= ± 125 e I= ± 346 . Para poder isolar os efeitos principais dos efeitos da interação dos outros fatores, foram escolhidos convenientemente os geradores I= -125 e I= -346. Os resultados para este tipo de geradores são apresentados na Tabela IV. Também, a estrutura de todos os estimadores foi obtida segundo essa tabela, seguindo a idéia dada anteriormente.

Tabela IV - Resultados do planejamento fatorial fracionário 2^{6-2}_{IV} dos parâmetros que influenciam na vida média do varistor, que permitem isolar os efeitos principais dos estimadores.

	1	2	3	4	5=-12	6=-34	tempo (anos)
1	-	-	-	-	-	-	2677049,81
2	-	-	-	+	-	+	0,008
3	-	-	+	-	-	+	0,11
4	-	-	+	+	-	-	98603,71
5	-	+	-	-	+	-	887433,41
6	-	+	-	+	+	+	0,12
7	-	+	+	-	+	+	0,021
8	-	+	+	+	+	-	277756,89
9	+	-	-	-	+	-	3531075,4
10	+	-	-	+	+	+	2,60
11	+	-	+	-	+	+	17,33
12	+	-	+	+	+	-	16814288,31
13	+	+	-	-	-	-	379676461
14	+	+	-	+	-	+	3,29
15	+	+	+	-	-	+	19,04
16	+	+	+	+	-	-	22988749,83

Na Tabela V mostram-se as estimativas dos efeitos principais e de todas as interações binárias após o isolamento dos efeitos principais e das interações. Nesta tabela λ_i representa o i-ésimo estimador correspondente à i-ésima coluna da Tabela III e λ_i representa o i-ésimo estimador correspondente à i-ésima coluna da Tabela IV.

Segundo os resultados da Tabela V, observa-se que os parâmetros P_L , A e λ influenciam positivamente na vida média do varistor, significando um alargamento da vida média do mesmo. Por exemplo, quando a potência limite (P_L) varia do nível inferior para o superior melhorando muito a durabilidade do varistor, este parâmetro é uma característica intrínseca do varistor, que significa que, quando P_L é mais alto o varistor terá uma vida média maior.

No entanto, os parâmetros $E_{0,5}$, I_{to} e T influenciam negativamente na vida média do varistor, o que significa uma diminuição da vida média do dispositivo. Por exemplo, a temperatura, é o pior parâmetro para a vida média deste dispositivo, o que implica uma baixa durabilidade do varistor quando a temperatura aumenta. Da mesma forma, o parâmetro $E_{0,5}$ influencia muito na degradação do varistor, quando este varia de 1 kV/cm a 3 kV/cm. Também, o efeito Joule (I_{to}) influencia na degradação do varistor. Segundo esta análise os parâmetros que mais influenciam na vida média do varistor são P_L , $E_{0,5}$ e T.

Segundo a Tabela VI e a análise feita no parágrafo anterior, o varistor com melhor característica está relacionado aos parâmetros

Tabela V - Estimativa dos efeitos principais e de todas as interações binárias após o isolamento.

$\frac{\lambda_i + \lambda_i}{2}$	$\frac{\lambda_i - \lambda_i}{2}$
1=44814945,27	25=-7569401,33
2=22098551,48	15=-25540121,81
3=1177358	46=-44501434,14
4=-44501444,07	36=-1177632,65
5=-25857916,48	12=22133372,61
6=-58336051,22	34=-4967129,24
12=22133372,61	5=-25857916,48

que têm os seguintes valores: $P_L = 0,1$ W/cm², A = 0,785 cm², $\lambda = 0,9$, $E_{0,5} = 1$ kV/cm e $I_{to} = 0,005$ mA/cm². E o pior varistor terá parâmetros com os seguintes valores: $P_L = 0,01$ W/cm², A = 0,385 cm², $\lambda = 0,7$, $E_{0,5} = 3$ kV/cm e $I_{to} = 0,015$ mA/cm². Com estes valores considerados e usando a equação (B) foi construído um gráfico, que representa a vida média do varistor (tempo de vida) em função da temperatura (Fig. 5). Desta forma foram denotados os melhores varistores pela curva B e os piores varistores pela curva A. Os outros varistores de qualidade intermediária estarão entre as curvas A e B.

Na Fig. 5, se fixarmos um tempo de 10 anos, os varistores de baixa qualidade não devem passar de 90 °C, como temperatura de operação. No entanto, os varistores com melhores características poderão funcionar até 130 °C. Estes resultados concordam com a literatura [13].

O tempo de vida média do varistor depende das características elétricas, microestruturais, da temperatura de operação do varistor e do fenômeno de transporte de massa que ocorre nos contornos de grãos no varistor de ZnO. Quando se aplica um potencial elétrico e/ou variação de temperatura ao dispositivo, aparece o estado de polarização nos contornos de grão, que é controlado principalmente pela difusão do zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio, seguido pelos dopantes. Esta distribuição dos íons controla a característica geométrica da barreira de potencial, como é apresentada na Fig. 2. Quando é retirado o potencial elétrico, o dispositivo pode recuperar seu estado natural devido à difusão desses íons, significando que a distribuição dos íons desaparece. Mas, como foi observado, quando os parâmetros do varistor forem os piores, o dispositivo não recupera seu estado natural. Isto significa que permanece uma certa distribuição de íons e a barreira de potencial no contorno de grão. Em outras palavras, o estado de polarização natural dos íons representados pelos níveis de energia deste varistor foram alterados, comprometendo desta forma suas propriedades elétricas e microestruturais. Consequentemente, o varistor sofre degradação, comprometendo a durabilidade deste dispositivo. Daí a importância deste trabalho em relacionar a durabilidade com a difusão do zinco intersticial e das vacâncias de oxigênio no varistor de ZnO durante o processo de operação.

CONCLUSÕES

A durabilidade do varistor está relacionada diretamente com o estado de polarização dos íons nos contornos de grão que, por sua vez, geram a barreira de potencial. Este estado de polarização está relacionado com a difusão dos seguintes íons: zinco intersticial,

vacâncias de zinco, vacâncias de oxigênio e dopantes durante a aplicação do potencial elétrico e/ou variação da temperatura. Através dos resultados da simulação da difusão dos íons, foi encontrado que o zinco intersticial controla principalmente as propriedades elétricas durante o processo de operação do varistor de ZnO. Mas, quando o estado de polarização não recupera seu estado natural, ou seja, quando o potencial elétrico é retirado, o dispositivo possui os piores parâmetros, então, o varistor sofre degradação e, desta forma, sua durabilidade é comprometida.

Por outro lado, segundo o resultado do planejamento fatorial dos parâmetros que correspondem à equação da vida média do varistor de ZnO, foi possível analisar quais desses parâmetros influenciam significativamente na vida média do varistor. Observando-se que, quando aumentam a temperatura e a queda de tensão registrada em $0,5 \text{ mA/cm}^2$, a durabilidade do varistor fica comprometida. Entretanto, quando a potência limite aumenta, o varistor terá uma durabilidade maior. Os resultados deste trabalho sugerem claramente os cuidados que se deve ter nos projetos de ZnO com o controle dos parâmetros que influenciam negativamente na durabilidade do varistor.

REFERÊNCIAS

[1] T. K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 7 (1990) 1817.

- [2] U. Schwing, B. Hoffmann, J. Appl. Phys. **57**, 12 (1985) 5372.
[3] M. Bartkowiak, G. D. Maham, F. A. Modine, M. A. Alim, J. Appl. Phys. **79**, 1 (1996) 273.
[4] D. Y. Wang, K. Umeya, K. *in* Proc. Int. Workshop on Fine Ceramics '92, Materials Processing and Design through Better Control of Grain Boundaries: Emphasizing Fine Ceramics, Ed. K. Ishizaki, K. Niihara, M. Isotani, R. G. Ford. Nagoya, Japan, (1992) 24-31.
[5] R. Buchanan. Ceramic materials for electronics: processing, properties and applications, Marcel Dekker Inc, New York (1986).
[6] T. K. Gupta, R. L. Coble, J. Am. Ceram. Soc. **51**, 9 (1958) 521.
[7] W. J. Moore, E. L. Williams, Faraday Soc. **28** (1959) 86.
[8] G. D. Smith, Numerical solution of partial differential equation: Finite difference methods, Oxford University Press Inc., New York (1985).
[9] R. Gass, Mathematica for scientists and engineers, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey (1998).
[10] T. K. Gupta, J. Mater. Res. **2**, 2 (1987) 231.
[11] G. Carlson, T. K. Gupta, IEEE Trans. Power Delivery **PWRD-1**, 2 (1986) 67.
[12] G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, Statistics for experimenters, John Wiley, New York (1978).
[13] T. K. Gupta, W. G. Carlson, J. Mat. Sci. **20**, (1985) 3487.

(Rec. 22/09/99, Rev. 03/04/00 Ac. 05/05/00)