

ELABORACION Y CARACTERIZACION DE VARISTORES CERAMICOS

O. Alvarez-Fregoso, J.A. Chávez C.*, Heriberto Aguilar y M. Díaz H.

*Inst. de Investigaciones en Materiales, *Fac. de Ciencias, UNAM.
Cd. Universitaria, Apdo. Postal 70-360, México 20, D.F.
Coyoacán, C.P. 04510, México.*

En este trabajo se describe el procedimiento para elaborar varistores cerámicos, por la técnica de polvos sinterizados a alta temperatura. Las características corriente-voltaje indican un voltaje de control de aproximadamente 60 volts, con una figura de mérito promedio de 47. Se analizó el efecto de la temperatura sobre las características primarias del efecto varistor en muestras sin encapsulamiento, evaluándose el coeficiente β , cuyos valores varían entre 2.1×10^{-1} y $4.1 \times 10^{-4} (^{\circ}\text{C})^{-1}$.

INTRODUCCION

Un varistor es un dispositivo electrónico de estado sólido que se identifica por su comportamiento corriente-voltaje no lineal. Esto se manifiesta como un elemento de resistencia variable, i. e., una resistencia grande ($\sim 10^6$ – $10^8 \Omega$) a voltajes reducidos (antes del disparo) y una resistencia pequeña ($\sim 10^2$ – $10^3 \Omega$) a voltajes elevados.

Este comportamiento característico del varistor se aplica tradicionalmente a la fabricación de apartarayos y en supresores de picos para la industria eléctrica en las líneas industriales y comerciales. Actualmente, se aplica como supresor de picos en aparatos de televisión, de video, equipos estereofónicos, grabadoras, máquinas de escribir y en microcomputadoras.

Los varistores se elaboran a base de polvo semiconductor de SiC y de ZnO con diferentes aditivos. La microestructura de estos varistores consiste de granos conductores (semiconductores) y material intergranular aislante (barreras intercristalinas-amorfas y precipitados) por lo cual, a bajo voltaje, las barreras aislantes entre los granos semiconductores ocasionan una conductividad pequeña y prácticamente óhmica. A partir de un cierto voltaje crítico (voltaje de ruptura), la corriente se incrementa súbitamente en varios órdenes de magnitud (de 10^{-11} – 10^{-3}) debido a tunelamiento electrónico de barreras. Debido a este fenómeno, el aspecto general de las características corriente-voltaje presentan tres regiones claramente definidas, como se indica en la curva experimental de la figura 1.

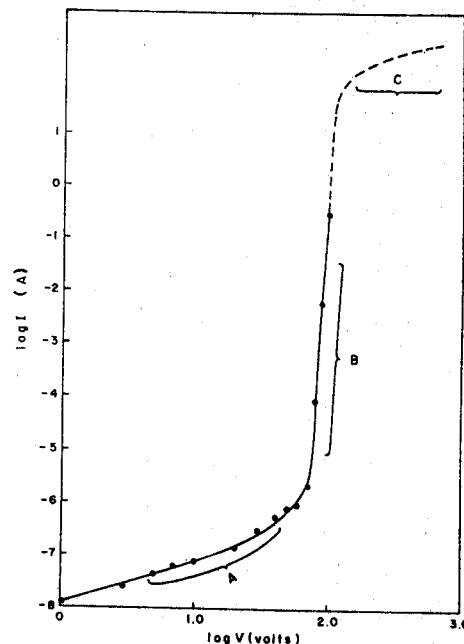


Fig. 1 Comportamiento eléctrico del varistor. Región (A): óhmica; región (B): de control y disparo; región (C): degradación.

La región (A) se caracteriza por un comportamiento casi-óhmico, que dependerá de las propiedades intrínsecas del compuesto.

La región (B) se caracteriza por un voltaje crítico denominado de "ruptura primaria", que abarca un intervalo relativamente pequeño en cuanto al voltaje y de

varios órdenes de magnitud en cuanto a corriente, se describe empíricamente por medio de la expresión

$$I = kV^\alpha \quad (1)$$

con k y α constantes características del material. El valor del exponente α es una medida de la no-linealidad en su comportamiento y se denomina en la literatura como la "figura de mérito" del varistor¹⁻⁶. En materiales a base de SiC, el valor de α se encuentra dentro del intervalo $2 < \alpha < 7$, mientras que en varistores basados en óxidos metálicos, tal como ZnO, el valor de α se halla en el intervalo de $25 < \alpha < 50$. El valor teórico óptimo de α es infinito.

La región (C) se denomina de "inversión" y se asocia con la resistividad finita, propia de los granos. En esta región, lo común es que el varistor se degrada y si se mantiene el voltaje externo, el dispositivo se daña permanentemente por efecto térmico (thermal runaway)⁷.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Por medio de la técnica de polvos sinterizados se elaboraron los dispositivos al mezclar TiO₂ (Baker 99.2%) con In₂O₃ (alfa ventron 99.99%) en proporción molar. Se forman pastillas y se sinterizan a una temperatura de 1200 °C durante 72 horas. Esto genera la cerámica aislante de In₂TiO₅ (titanato de indio). A una parte de este compuesto se le añade un 10% en peso normal de polvo de In₂O₃, para generar el compuesto complejo In₂TiO₅/In₂O₃, al sinterizar a 1200 °C durante 24 horas. Este compuesto complejo es una cerámica semiconductor con una resistividad del orden de 10 Ωcm. Se mezclan, en proporción 50/50, el compuesto aislante ($\rho \geq 10^{12}$ Ωcm) con el compuesto semiconductor ($\rho \sim 10$ Ωcm) y se pulverizan al grado de polvo fino, con lo cual se elaboran pastillas que se sinterizan a 1000 °C por 8 horas. Por último, se les colocan contactos eléctricos por medio de pasta y lámina de oro y se hornean a 600 °C durante 2 horas para transformar la pasta en una capa de oro. No se encapsularon las muestras.

La caracterización corriente-voltaje se llevó a cabo a temperatura ambiente en condiciones de D.C., teniendo cuidado de que la muestra no se calentara por efecto Joule a altos voltajes de operación. El efecto de la temperatura sobre las características I-V se hizo por medio de un calefactor del tipo "secador de pelo" y un termopar de cromel-alumen.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la fotografía de la figura 2, se ilustra el arreglo de granos y de material intergranular (zonas oscuras) del dis-

positivo. Esta imagen se obtuvo por medio de un microscopio electrónico de barrido SEM modelo T20 operando a 30 keV. El tamaño de grano promedio es de unos $5.0 \pm 1.6 \mu\text{m}$, el cual se reveló por medio de un ataque químico con una solución de ácido nítrico y clorhídrico al 10% molar. La microestructura del dispositivo se puede visualizar como un arreglo tridimensional de granos-regiones intergranulares conectados en serie y paralelo que dan origen al efecto varistor en el compuesto cerámico.

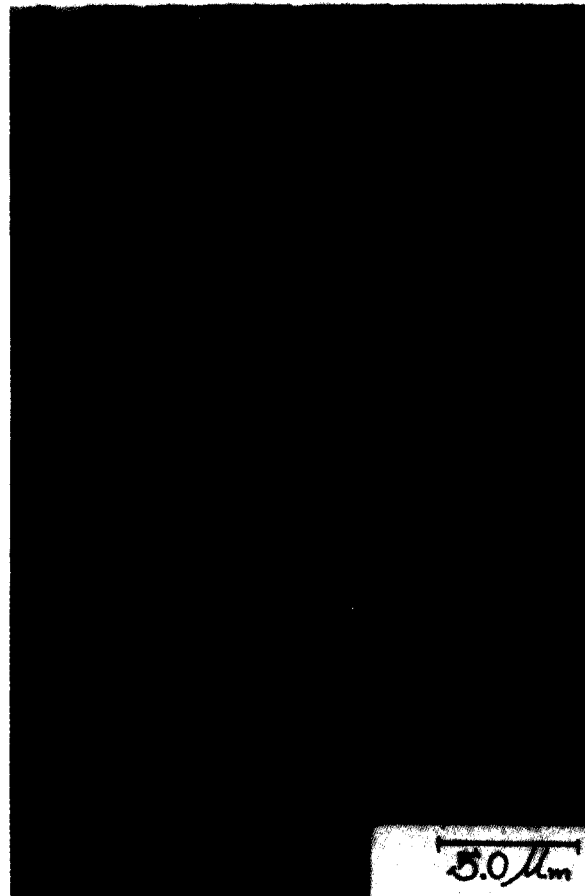


Fig. 2 Fotografía SEM del varistor. Las zonas claras indican el grano: $\bar{t}_g = 5.0 \pm 1.6 \mu\text{m}$. Las zonas oscuras indican las regiones intergranulares.

En la figura 3 se muestra en coordenadas log-log el comportamiento I-V a corriente directa. La figura de mérito de este varistor se calcula experimentalmente por medio de la ecuación

$$\alpha = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \quad (2)$$

en la región superior al voltaje crítico. Se caracterizaron seis dispositivos que presentaron valores de α entre 38 y 55 siendo el valor promedio de 47.

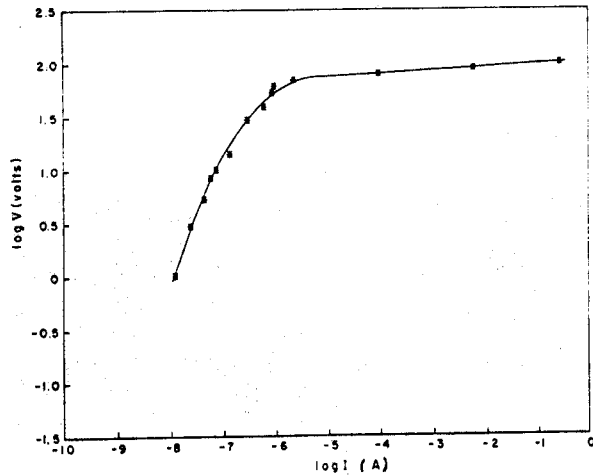


Fig. 3 Características I-V. $\bar{V}_c = 60$ volts; $\bar{\alpha} = 47$ y $C \sim 65-135$ (volts/mm).

La constante k para los diferentes varistores varió entre 7.41×10^{-3} y 1.54×10^{-2} . El inverso de esta constante paramétrica $C = (1/k)$ tiene unidades de voltaje por unidad de longitud y se considera como la resistencia no lineal equivalente a la resistencia efectiva óhmica, en el proceso de conducción. En nuestro caso, C varió entre 65 y 135 (volts/mm). Los valores de α para los varistores comerciales de SiC son del orden de $2 < \alpha < 7$, mientras que en ZnO estos valores son del orden de $25 < \alpha < 50$, por lo cual un valor promedio de 47, para estos varistores cerámicos, indica que son de buena calidad. El voltaje crítico varió entre 55 y 70 volts dando un valor promedio de 60 volts.

En la figura 4 se muestra el comportamiento del varistor al cambiar su temperatura de operación. Es claro que la región óhmica tiene un decremento en resistencia al incrementar la temperatura. Esto es lo normal en un elemento resistivo que sigue la ley de Ohm. El voltaje de disparo, V_c , disminuye del orden de 60 a 31 volts, y la figura de mérito decrece de 55 a 43. Sin embargo los varistores, en general, presentan un comportamiento "anómalo" a altas corrientes respecto a la temperatura ya que la dependencia del voltaje respecto a la temperatura para corrientes altas, es prácticamente nula; por esto, al calcular la dependencia con la temperatura por medio de

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_{I=cte} \quad (3)$$

va a dar valores diferentes, dependiendo de la magnitud de la corriente que se elija⁷. Así, para $I = 0.1$ Amper, β tiene un valor de $4.1 \times 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$, mientras que para $I = 10^{-6}$ Amp, β adquiere un valor de $2.1 \times 10^{-2} (\text{°C})^{-1}$. Este comportamiento es útil para usar el dispositivo como limitador de voltaje a altas temperaturas y altas corrientes.

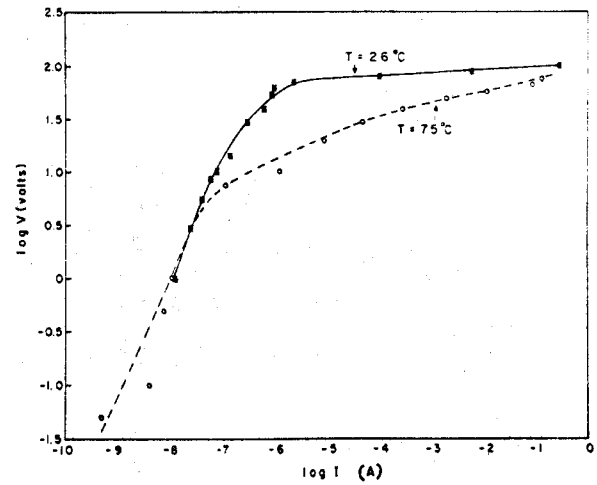


Fig. 4 Efecto de la temperatura. Coeficiente térmico $\beta \sim 2.1 \times 10^{-2} - 4.1 \times 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$. Decece el voltaje crítico (V_c) y la figura de mérito (α).

Si al varistor se le obliga a operar de manera continua en la región (B) pero sin llegar a la región (C), lo que ocurre es lo que se ha denominado "degradación por voltaje" debido a la generación de un segundo voltaje de control con resistencia negativa. Este comportamiento se ilustra en la figura 5. En (A) se presentan las características I-V con la región (A_1) que indica el inicio de la degradación. La pendiente en esta región va en sentido inverso a la región (C) de la figura 1, lo cual se interpreta como una zona de voltaje en la que el dispositivo actúa como resistencia variable pero negativa. En (B) se ilustra la pérdida de simetría cuando se ha operado el varistor en la región de degradación.

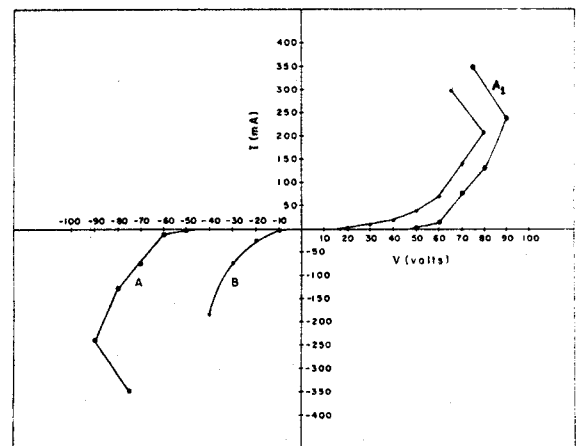


Fig. 5 Segundo voltaje de control (región A_1) y degradación de características primarias.

La degradación se genera, inicialmente, cuando el voltaje que se aplica a D.C. es de 100 volts. Ya que la microestructura del varistor consiste en granos semiconductores y de regiones intercristalinas aislantes, el voltaje se concentra en las regiones aislantes. Suponiendo que estas regiones sean del orden de 0.1 del tamaño de grano, entonces se tiene que en las regiones intercristalinas se aplica un campo eléctrico del orden de $100 \text{ volts}/0.1 (5.0 \mu\text{m}) \cong 2 \times 10^6 \text{ v/cm}$. Este es un campo eléctrico muy intenso y, además, prácticamente localizado en la región de barreras intercristalinas, lo cual puede provocar una avalancha de portadores de carga que generan el segundo voltaje de control (second breakdown)¹⁻⁴, que si se mantiene puede provocar degradación térmica y rompimiento del varistor.

Todos los varistores que se operaron a 100 volts D.C., muestran cambios permanentes en sus características I-V. El cambio más notable consiste en la asimetría de la curva I-V, como puede verse en la figura 5. Además, en la dirección de voltajes negativos la resistencia "efectiva" del varistor es menor que en la dirección de voltajes positivos. Una explicación posible es que las regiones aislantes de la microestructura han sido permanentemente polarizadas por el campo eléctrico intenso localizado en dicha región, así como por el daño de las barreras intercristalinas por acanalamiento, generación de corrientes asistidas térmicamente y por efecto de campo. Esto en su conjunto, puede generar trayectorias y filamentos de conducción que cambian permanentemente las características primarias del dispositivo.

En la figura 6 se muestran las etapas de degradación hasta antes de quemar completamente al varistor. En (A) se aplica inicialmente un voltaje de 0 a 100 volts. Aproximadamente a 85 volts, surge el segundo voltaje de control y la pendiente se invierte. En el siguiente ciclo, se aplica un voltaje de 0 a 80 volts y el segundo voltaje surge aproximadamente a 75 volts y el voltaje de control primario se degrada de 60 volts a alrededor de 30 volts.

Después de varios ciclos de degradación, el voltaje de control primario disminuye constantemente hasta llegar a desaparecer, por lo cual, el varistor se comporta como si fuera un diodo normal. Este comportamiento se ilustra en la figura 6.c.

Los resultados experimentales de la degradación en las figuras 5 y 6 pueden explicarse considerando que: la estructura del varistor, a pesar de que es muy complicada, se visualiza tomando en consideración que el varistor se elabora en forma de pastilla comprimida a una presión de varias toneladas por centímetro cuadrado y después se sinteriza a alta temperatura, por lo que los granos semiconductores se considera que están en con-

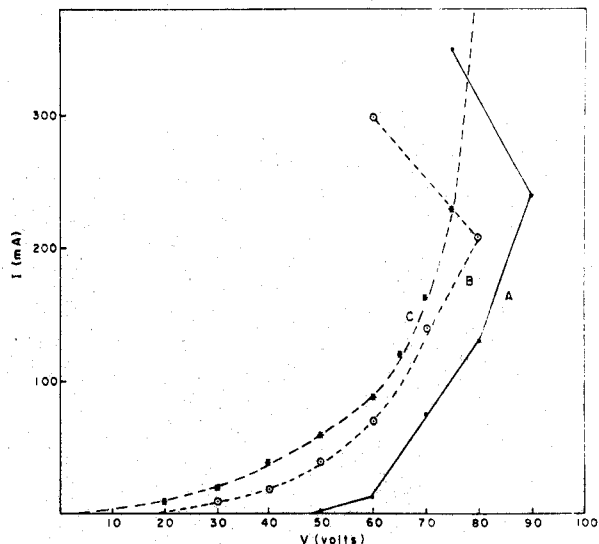


Fig. 6 Degradación sistemática del varistor.

tacto, no importa que éstos tengan geometría irregular. En consecuencia, los granos —en contacto entre sí— formarán trayectorias en serie y en paralelo que darán, junto con el material intercristalino, el soporte necesario de voltaje y corriente del varistor. Los contactos entre granos formarán lo que se conoce como "contactos tipo Schottky"⁵ que se formarán tanto en serie como en paralelo. El papel de las regiones intercristalinas se visualiza de forma similar, por lo que, al aplicar un voltaje externo éste se concentrará en los contactos entre granos y el material que es aislante. Como se sabe, las barreras Schottky entre granos son de extensión variable, ya que dependen del voltaje aplicado⁶. Así que, al aplicar del orden de 100 volts, el campo eléctrico entre granos es intenso, lo cual puede provocar daños en las regiones de contacto, generando trayectorias de degradación. Esto, aunado a lo que sucede en la región intercristalina, provoca el fenómeno de avalancha de portadores de carga más el tunelaje electrónico en las barreras Schottky, ocasionando lo que se conoce como calentamiento de Joule (thermal runaway). Además, el campo eléctrico puede ocasionar polarización permanente. Todo esto, en conjunto, hace que se pierda la simetría en las características I-V y si se opera permanentemente el dispositivo a altos voltajes ($\sim 4 \text{ min}$) se quema.

El comportamiento del varistor (ver Fig. 5) en la zona de voltajes representados por A₁ (resistencia negativa) puede tener aplicaciones prácticas de control en cierta clase de circuitos, si se opera de manera pulsada.

CONCLUSIONES

Las curvas I-V indican el comportamiento no-ohmico del dispositivo con $\bar{V}_c = 60$ volts y $\bar{\alpha} = 47$ y con una resistencia no lineal equivalente de 65 a 135 (volts/mm), respectivamente. Un incremento en la temperatura de 26 °C a 75 °C, causa un decremento en los valores de $\bar{\alpha}$, \bar{V}_c y de su coeficiente C de resistencia no lineal, sin embargo, este comportamiento atípico es útil cuando se opera el dispositivo a altas corrientes para el control de voltaje en un medio en el cual la temperatura se puede incrementar, como ocurre en cualquier equipo electrónico.

Se analizó el proceso de degradación por voltaje de varistores cerámicos de compuesto complejo. Sus características primarias se pierden permanentemente comportándose como un diodo normal. Es posible utilizar al dispositivo como un elemento de control pulsado de altas corrientes y de resistencia negativa. Este es un punto importante que se investigará próximamente.

REFERENCIAS

- [1] J.D. Levine, *CRC Crit. Rev. Sol. St. Sci.* Nov., 597-608 (1975).
- [2] L.M. Levinson and H.R. Philipp, *J. Appl. Phys.* **46**, No. 3, 1332 (1975).
- [3] P.R. Emtage, *J. Appl. Phys.* **48**, No. 10, 4372 (1977).
- [4] K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, *Jap. J. Appl. Phys.* **16**, No. 8, 1361 (1977).
- [5] M. Matsuoka, *Jap. J. Appl. Phys.* **10**, No. 6, 736 (1971).
- [6] Joe Wong, *J. Appl. Phys.* **46**, No. 4, 1653 (1975).
- [7] J.J. Lee, J.K. O'Brien and M.S. Cooper, *J. Appl. Phys.* **48**, No. 3, 1252 (1977).