

DESARROLLO DE VARISTORES DE ZnO

Octavio Alvarez-Fregoso y Raúl Reyes Ortíz

Depto. Materiales Metálicos y Cerámicos.
 Instituto de Investigaciones en Maeriales-UNAM.
 Apdo. Postal 70-360, Coyoacán 04510, D. F.

Por medio de la técnica de sinterizado por etapas sucesivas a alta temperatura, hemos elaborado varistores cerámicos basados en ZnO , envenenado con óxidos metálicos, con la finalidad de desarrollar dispositivos que operen a niveles de línea comercial (130-220 volts). De tal manera que puedan aplicarse como supresores de picos de voltaje en equipos de computo, vido televisión, refrigeración, etc.

INTRODUCCION

Un varistor es un dispositivo de estado sólido de dos terminales, que se caracteriza por su comportamiento corriente-voltaje no lineal. También se le conoce como un dispositivo de resistencia variable, ya que a voltajes pequeños su resistencia efectiva es grande ($\cong 10^6-10^{10}\Omega$) mientras que a voltajes grandes su resistencia es pequeña ($\cong 10^2-10^3\Omega$). Este peculiar comportamiento eléctrico se aplica tradicionalmente en la fabricación de apartarayos y como supresor de picos de voltaje en las líneas de transmisión de energía eléctrica.

Los varistores tradicionales fueron elaborados a partir de polvo semiconductor, tales como; SiC y Ge, pero con un factor de calidad del orden de 2-6. Actualmente, los varistores cerámicos presentan un factor de calidad del orden de 55.

Las características más relevantes de los varistores cerámicos consisten en: capacidad de operar a altas temperaturas sin degradarse, resistentes a la corrosión, proceso de elaboración y materias primas de bajo costo y ajuste de voltaje de disparo por medio del grosor del dispositivo.

La microestructura del varistor cerámico se ilustra en la figura 1. Esta consiste en granos semiconductores y material intergranular aislante (barreras intercristalinas-amorfas y precipitados).

A bajos voltajes, estas barreras ais-lantes -entre los granos semiconductores- ocasionan una conductividad pequeña y prácticamente óhmica.

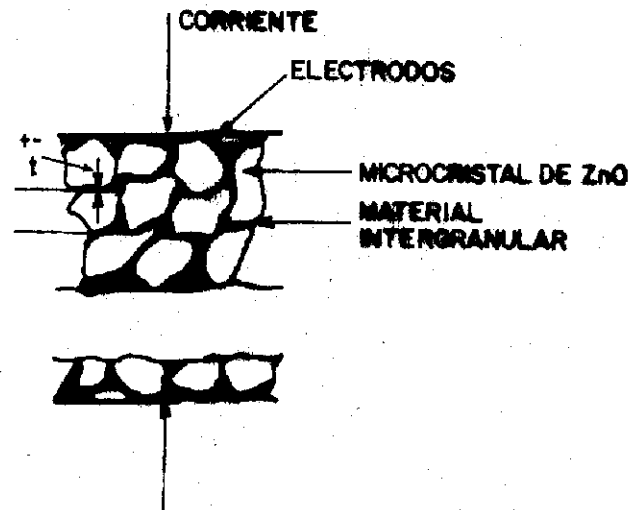


Fig.1 Microestructura de los varistores cerámicos.

A partir de un cierto voltaje crítico (denominado voltaje de ruptura), la corriente se incrementa súbitamente en varios órdenes de magnitud ($10^{-11}-10^{-3}A$) debido a tunelamiento electrónico de barreras. Por lo cual, el comportamiento corriente-voltaje, tiene el aspecto general que se aprecia en la figura 2, con regiones claramente definidas.

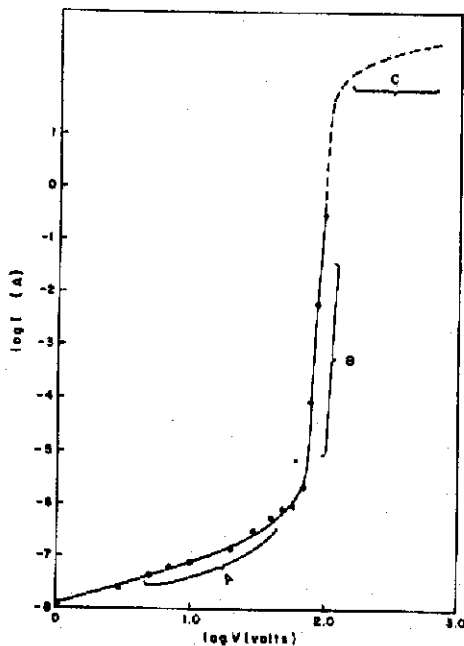


Fig.2 Comportamiento eléctrico del varistor Región (A): óhmica; región (B): de control y disparo; región (C): degradación.

La región pre-ruptura (A) se caracteriza por un comportamiento prácticamente óhmico, que depende de las propiedades físico-químicas de las fronteras de grano.[1]

La región de ruptura de región lineal (B), que existe en un intervalo relativamente pequeño en cuanto a voltaje y de varios órdenes de magnitud en cuanto a la corriente. Esta región se describe por medio de la relación empírica.

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

donde α y k son constantes características del material y el valor del exponente α es una medida de la no linealidad en su comportamiento. En la literatura se le denomina como la "figura de mérito o calidad" del varistor.[1-6]

El valor óptimo de α es infinito, mientras que en varistores a base de SiC y Ge, este valor se encuentra dentro del intervalo $2 < \alpha < 7$ y para ZnO , tiene un valor de $25 < \alpha < 55$.

La región (C) denominada de inversión degradación, se asocia con la resistividad finita propia de los granos semiconductores y el procesamiento a que han sido sometidos (sinterizado).

En esta región, el dispositivo se degrada y se daña permanentemente por efecto térmico (thermal runaway).[7]

Idealmente, se espera que un varistor presente una corriente de fuga pequeña, un valor grande del exponente

no-lineal y un valor de corriente tan grande como sea posible, al inicio de la región de inversión.[2-6]

La influencia de la temperatura en el comportamiento eléctrico de los varistores se describe por medio de un "coeficiente térmico del voltaje" que se define como

$$\beta = \left(\frac{d \ln V}{dT} \right) I = \text{cte} \quad (2)$$

cuyo valor es muy pequeño; del orden de $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para ZnO , típicamente. Es decir, el varistor es un dispositivo de estado sólido con la propiedad de operar eficientemente a altas temperaturas.[1]

En este trabajo reportamos los resultados preliminares del proceso de elaboración de varistores cerámicos a base de óxido de Zinc, teniendo como objetivo la determinación del grosor necesario para obtener dispositivos que funcionen realmente a niveles de línea eléctrica comercial. Por otro lado, en la literatura se establecen lineamientos generales del proceso de sinterizado para la elaboración de los varistores, sin especificar las concentraciones de los diversos componentes, o bien, es información patentada [1,6]. Por lo cual, la contribución de la presente investigación, consiste en que hemos determinado las concentraciones mínimas de óxidos metálicos para que los dispositivos operen sistemáticamente con una figura de mérito o calidad ≥ 30 y a nivel de línea eléctrica comercial.

Desarrollo experimental.

El método de elaboración de varistores cerámicos, consiste en un sinterizado sucesivo de menor a mayor temperatura de polvos comprimidos en forma de pastilla.

El proceso de fabricación comprende las siguientes etapas:

a) En un vaso de precipitado se mezclan los polvos en las siguientes cantidades; 95% molar de ZnO ; 0.5% molar de los compuestos Bi_2O_3 , BaO , Al_2O_3 , TiO_2 , NiO , $Co(NO_3)_2$, MnO y $CaCO_3$; se agrega un uno por ciento de Sb_2O_3 y alcohol isopropílico.

b) Por medio de un equipo de ultrasonido, se agitan los polvos en la solución de alcohol para obtener su mezcla homogénea (≈ 30 minutos).

c) Se deja evaporar el alcohol y al precipitado resultante se lleva a grado

de polvo fino, por medio de un mortero de ágata. Por compresión se elaboran pastillas con este polvo fino, aplicando una presión de 10 ton/cm², durante 15 minutos.

Para el proceso de sinterizado sucesivo, se hizo lo siguiente:

i) Se hornean en aire las pastillas a una temperatura de 750°C durante 24 horas, con el propósito de lograr la descomposición del carbonato de calcio y el nitrato de cobalto, así como, obtener lo que se conoce como "cerámica verde".[1]

ii) Se incrementa la temperatura a 1000°C durante 6 horas, con la finalidad de fundir los óxidos de baja temperatura para que se difundan a las regiones entre los granos de ZnO, formando una interfase aislante que es lo que genera el efecto varistor.

iii) Se incrementa la temperatura hasta 1300°C durante 2 horas máximo, para evitar que se sublimen los componentes de bajo punto de fusión y a la vez, para incrementar y homogeneizar el tamaño de grano. Esta es la etapa más crítica en la fabricación, ya que, si el tiempo o la temperatura no son los adecuados, sucede que el Sb₂O₃, Bi₂O₃ y el BaO se descomponen en metal y oxígeno, provocando su migración a las superficies de las pastillas, ocasionando que las barreras contengan partículas metálicas y que el efecto varistor no se genere. Si la temperatura es inferior a 1300°C, el proceso de crecimiento de grano necesita más de dos horas, por lo cual, se subliman los componentes de bajo punto de fusión y otra vez no se genera el efecto varistor. Por último, si se cambian las concentraciones o los compuestos constituyentes iniciales, es necesario encontrar experimentalmente las condiciones "óptimas" de tiempos y temperatura en el proceso de sinterizado, para lograr tener pastillas con efecto varistor.

iv) Las pastillas sinterizadas se pulen con lijas del 600 hasta un grosor de uno a dos milímetros, incluyendo los bordes. Este pulido cumple con dos propósitos específicos. El primero consiste en quitar material para ajustar el voltaje de disparo a niveles de línea comercial, y el segundo consiste en evitar la capa de material conductor que se genera en la superficie, en el proceso de sinterizado. Si no se quita esta capa, la pastilla se comporta como una resistencia común del orden de 300 ohms.

v) Por evaporación de plata en vacío, se hicieron los contactos eléctricos en ambas caras de las pastillas. Los varistores no se encapsularon.

Las características corriente-voltaje en función del grosor se analizaron en

condiciones de AC por medio de un transformador, un circuito delimitador de corriente y un osciloscopio Philips modelo PM-3055.

Analisis de resultados y discusión.

Se caracterizaron diferentes dispositivos con un grosor del orden de 1.1 < grosor < 2.2 milímetros, con la finalidad de que operen a niveles de línea eléctrica comercial.

En la figura 3 se muestra las características AC típicas a temperatura ambiente (24°C), con el eje horizontal =100 v/cm y eje vertical =20 ma/cm.

Entre el origen y 200 volts es claro que el comportamiento es prácticamente óhmico con una corriente del orden de 2ma. El voltaje crítico o de disparo es de 220 volts con una figura de mérito de 55, un valor de la constante $K=3.4 \times 10^{-3}$ y un valor de resistencia no-lineal equivalente a la resistencia efectiva óhmica en el proceso de conducción $C=(1/K) = 295 \text{ volts/mm}[1]$.

Estos parámetros dependen directamente del grosor, por lo cual, para los diferentes varistores se midieron voltajes críticos desde 137 volts (aproximadamente 1.1 milímetros de grosor) hasta 220 volts ($\cong 2.2$ milímetros), con figuras de mérito del orden de 33 hasta 55 (véase la tabla I).

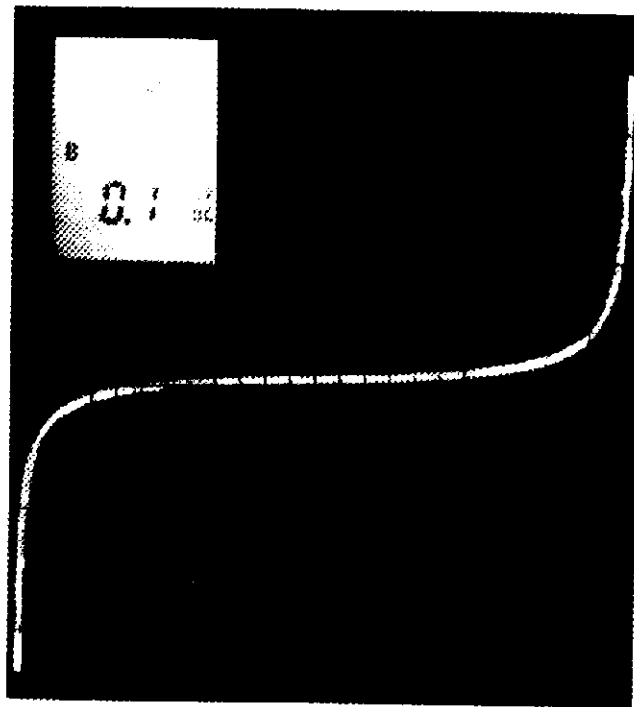


Fig.3 Características corriente-voltaje a AC. Eje Horizontal = 100 volts/cm. Eje vertical = 20 mA/cm.

Tabla I.
Características Eléctricas en función
del grosor.

Grosor mm ± 0.1	1.1	1.3	1.6	1.9	2.2
Figura de mérito $\alpha \pm 2$	33	38	48	49	55
Voltaje operación ± 5 volts	137	148	180	195	220
R no lineal $\pm 5V/mm$	186	212	233	248	295
R lineal a 50 VDC $\pm 10^3 \Omega \approx 10^5$	12×10^6	16×10^6	20×10^6	20×10^6	20×10^6

Cuando las diferencias en grosor es despreciable, las diferencias entre sus parámetros es prácticamente nulo.

El efecto de la temperatura sobre las características AC, se hizo por medio de un calefactor del tipo secador de pelo y un termopar de cromel-alumen. En la figura 4(a) se muestra el efecto de aumentar en 25 grados la temperatura del varistor ($T=49^\circ C$).

El voltaje de disparo decrece a un valor del orden de 100 volts, sin embargo, a altas corrientes no se aprecia ninguna diferencia. El coeficiente de temperatura evaluado cerca de la rodilla de disparo, es del orden de $4.8 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ C^{-1}$ y prácticamente cero después de un voltaje de 180 volts.

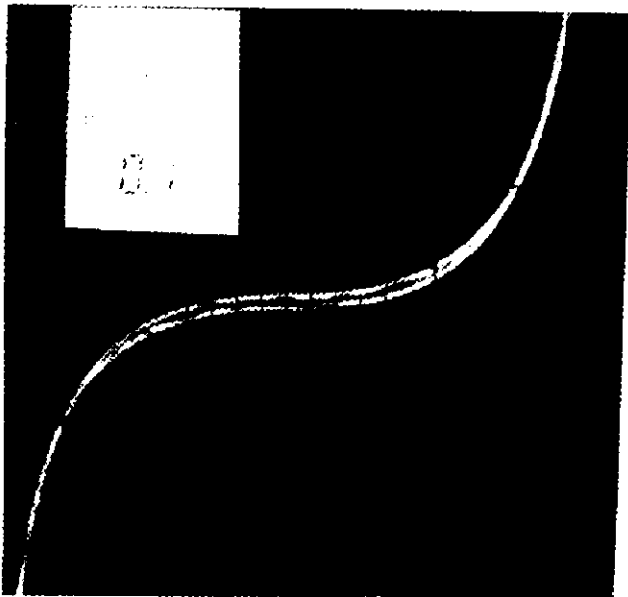
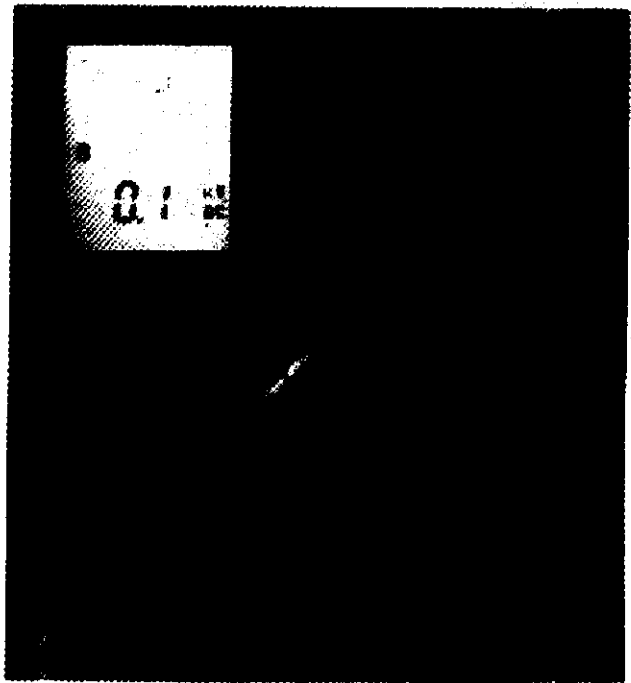


Fig 4a



b

Fig.4 Efecto de la temperatura en I-V.
 $E.V=20 \text{ mA/cm}$; $E.H=100 \text{ volts/cm}$.

Coeficiente térmico $\beta \approx 4.8 \times 10^{-4} \text{ } (^\circ C)^{-1}$
Decrece el voltaje de disparo y la figura de mérito a) $T_f=49^\circ C$; b) $T_f \approx 300^\circ C$.

Es por este comportamiento anómalo del varistor, que actualmente se aplica en el control de encendido y apagado de equipos electrónicos en los cuales, su temperatura de operación no debe de rebasar los $50^\circ C$.

En la fotografía de la figura 4(b) se observan los cambios en AC, al incrementar la temperatura alrededor de los $300^\circ C$. El voltaje de disparo disminuye alrededor de los 50 volts y a altas corrientes, el coeficiente de temperatura es prácticamente nulo.

La región de operación denominada región de inversión-degradación se analizó en un solo dispositivo. Al tratar de incrementar el voltaje externamente aplicado, el varistor efectúa su disparo y se mantiene en este voltaje (prácticamente), sin embargo, la corriente se incrementa cada vez más, ocasionando que el dispositivo incremente súbitamente su temperatura, provocando que la soldadura de alambre al contacto eléctrico de plata evaporada se funda, rompiéndose la continuidad eléctrica.

Esto se ilustra en las fotografías de la figura 5(a) y (b). En (a), se muestra al varistor con sus contactos eléctricos a base de alambres de cobre soldado con estaño a temperatura ambiente. En (b) se muestra como se pierde el contacto debido a el súbito incremento de temperatura.

Conclusiones.

Se han estudiado las condiciones de sinterizado y composición para la elaboración de varistores cerámicos de óxido de zinc, con capacidad de funcionar a niveles de línea eléctrica comercial. El disparo nominal y sus características corriente-voltaje en AC, son de excelente calidad, por lo cual se pueden aplicar a equipos eléctricos comerciales como supresores de picos de voltajes.

Agradecimientos.

Deseamos manifestar nuestro agradecimiento al Fotógrafo Eduardo A. Caballero y al Matemático Hermilo Zarco por su valiosa ayuda.

Bibliografía.

1. L.M. Levinson. "Grain boundary phenomena in electronic ceramics". Adv. Ceram. Vol. 1, (1981).
2. M.Matsuoka. "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics". Jpn. J. Appl. Phys. 10 No. 6, 736 (1971).
3. M. Inada. "Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics". Jpn. J. Appl. Phys. 19 No. 3, 406, (1980)
4. L.M. Levinson and H.R. Philipp. "AC Properties of Metal-Oxide Varistor". J. Appl. Phys. 47 No. 3, 1117, (1976) .
5. M. Inada. "Microstructure of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics". Jpn. J. Appl. Phys. 17 No.1, 1, (1978).
6. D.R. Clarke. "Grain-boundary segregation in a comercial ZnO based varistor". J. Appl. Phys. 50 No. 11, 6829, (1979) .
7. K. Eda, A. Iga and M. Matsuoka. "Degradation Mechanism of Non-Ohmic Zinc Oxide Ceramics". J. Appl. Phys. 51 No. 5 2678, (1980).



(a)



(b)

Fig.5 Fotografía del varistor.

a) Antes de la degradación.

b) Acanalamientos por voltaje ($\cong 750$ volts AC.)

Cabe aclarar que, si después se vuelve a soldar el alambre, el varistor, sigue funcionando como tal, pero con sus características degradadas, es decir, el voltaje de disparo es menor ($\cong 160$ volts), su figura de mérito es del orden de 38 y su comportamiento en AC, sigue siendo simétrico.

Por otro lado, si se aplica un voltaje externo de magnitud muy grande ($\cong 750$ volts AC) súbitamente, el dispositivo, se destruye completamente por acanalamiento a través de las caras de los contactos eléctricos, como se puede apreciar en la fotografía de la figura 5(b). En este caso, el daño es total y el dispositivo ya no funcionará como varistor.

El proceso de transporte eléctrico en varistores de ZnO , sus características AC y sus propiedades dieléctricas a bajas temperaturas, se están analizando respecto a los modelos actuales de materiales policristalinos⁽²⁻⁶⁾.