

2  
24

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTO VARISTOR EN UN NUEVO COMPUESTO COMPLEJO  
A BASE DE  $\text{In}_2\text{TlO}_5/\text{In}_2\text{O}_3$

T E S I S

Que para obtener el título de

F I S I C O

presenta

HERIBERTO DE JESUS AGUILAR JUAREZ

México, D. F.

LIBRO CON  
FALDA DE ORIGEN

1 9 9 1



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# C O N T E N I D O

## Introducción

### 1.- Características de los varistores

- a) Microestructura
- b) Comportamiento eléctrico
- c) Efectos de la temperatura

### 2.- Modelo teórico

### 3.- Elaboración del nuevo material

### 4.- Desarrollo experimental y resultados

- a) Microestructura
- b) Caracterización del efecto varistor

### 5.- Conclusiones

## Bibliografía

## INTRODUCCION

Un varistor es un dispositivo de dos terminales que se caracteriza por su comportamiento corriente-voltaje no lineal, esto es, por una resistencia variable: grande a voltajes reducidos y pequeña a voltajes elevados.

Este peculiar comportamiento eléctrico del varistor ha sido aprovechado tradicionalmente en la fabricación de apartarayos y supresores de picos para uso en la transmisión de energía eléctrica.

Los varistores mejor conocidos son dispositivos electrónicos de estado sólido hechos de polvo semiconductor, como SiC o ZnO, sinterizado con otros materiales.

Este trabajo, resultado del interés del Instituto de

Investigación de Materiales de la UNAM por este campo de investigación, tiene por objeto dar a conocer las características de varistor de un nuevo compuesto (o compuesto complejo) a base de  $\text{In}_2\text{TiO}_5/\text{In}_2\text{O}_3$ , recientemente desarrollado en el propio Instituto, y realizar una breve revisión de las características más sobresalientes del efecto varistor y de los modelos teóricos que han sido desarrollados para explicarlo.

## 1. CARACTERISTICAS DE LOS VARISTORES

### a) Microestructura

Las características más relevantes de la microestructura cerámica de un varistor a base de un óxido de metal ( $ZnO$ ) son las que se representan en la figura 1.1. De acuerdo con esta representación muy esquemática, el material consiste en granos de tamaño  $d$ , rodeados de una capa delgada de óxido, aislante, de espesor  $t$ .

La microestructura real de un material de este tipo es, sin embargo, bastante más complicada. La del varistor GE-MOV (producto comercial de General Electric) por ejemplo, exhibe tres fases: 1) granos, 2) material intergranular y 3) partículas, además de cierta porosidad.

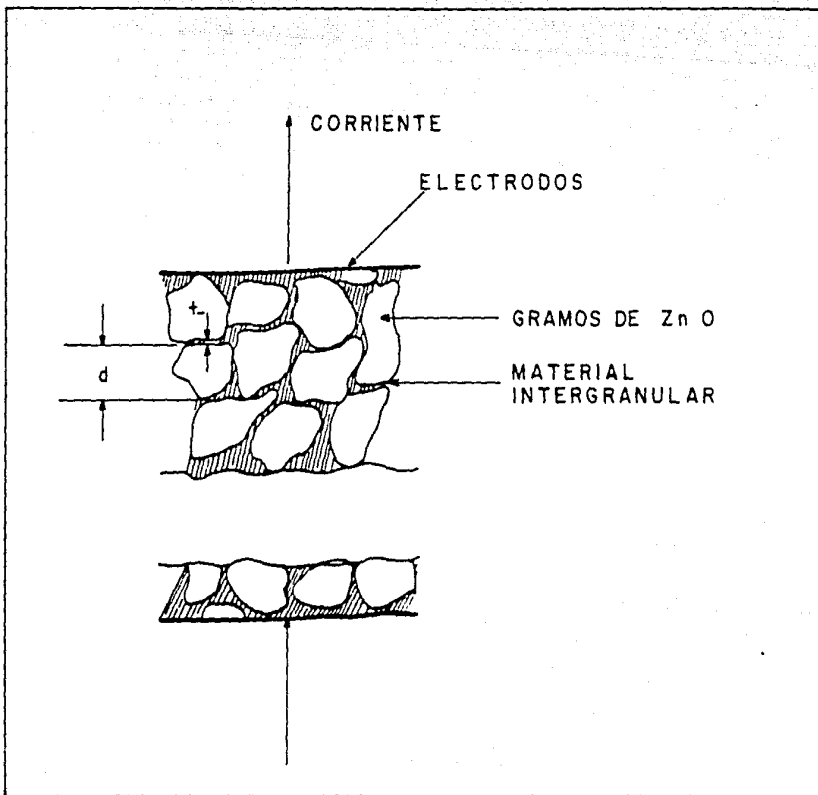


Figura 1.1 Microestructura de los varistores cerámicos.

Los "granos", que son la fase predominante, están compuestos de cristales conductores de ZnO relativamente pequeños. En la referencia (1) se estima el tamaño medio de los granos en aproximadamente  $d = 25 \mu\text{m}$ .

La conducción eléctrica intergranular ocurre a través de barreras de espesor mínimo, que se estima del orden de 100 Å, constituidas por una fase que es altamente microcristalina o amorfa, invisible en las micrografías, y no detectable por los métodos de difracción de rayos X. El llamado "material intergranular" que se observa en las micrografías corresponde a aglomerados bastante bien cristalizados de la fase intergranular excedente.

La fase denominada "partículas" es aislante y juega solo un papel secundario en la determinación de las propiedades del varistor.

#### b) Comportamiento eléctrico

La figura 1.2 presenta el comportamiento corriente vs voltaje de un varistor GE-MOV 130, reportado por Lee, O'Brien y Cooper, el cual es típico de un varistor metal-óxido, tal como se observa en una prueba en corriente directa a temperatura ambiente (2).

A bajos voltajes las barreras aislantes entre los granos semiconductores ocasionan una conductividad muy baja y casi óhmica, pero a partir de cierto voltaje la corriente se incrementa súbita y enormemente; en esta "ruptura" la corriente bien puede aumentar, por ejemplo, hasta en cinco o seis órdenes de magnitud cuando el voltaje se incrementa en solo un 50%. Por lo regular, el voltaje de ruptura se halla bien



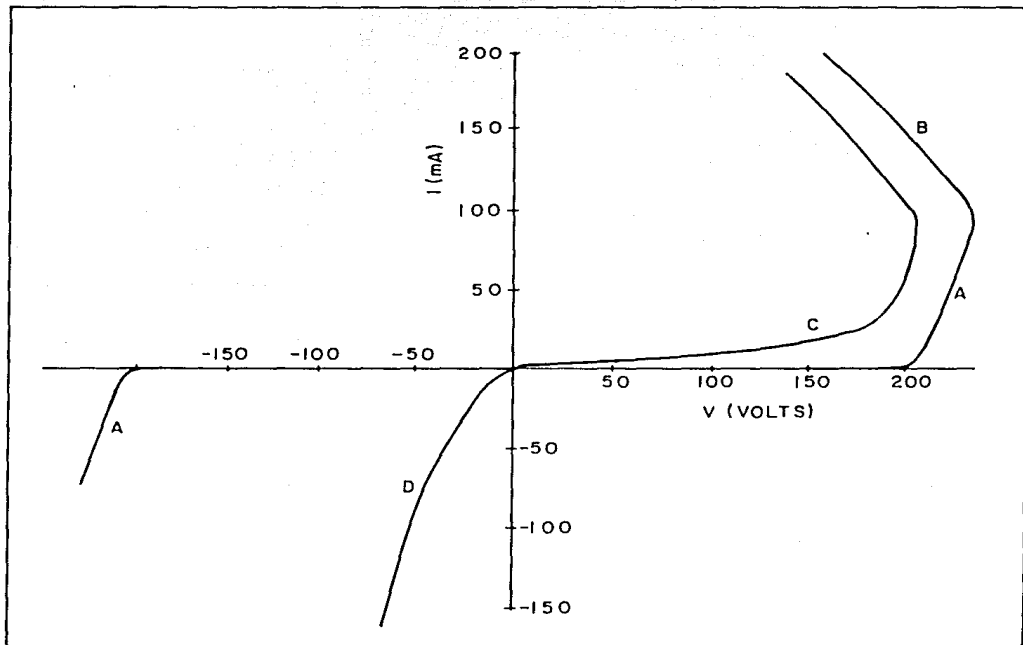


Figura 1.2 Características típicas I-V de un varistor comercial de ZnO.

definido; en el caso mostrado, ocurrió a 200 V.

La gráfica marcada con la letra A exhibe dicha ruptura, la cual presenta, como puede apreciarse, la simetría con respecto al origen de coordenadas típica del diodo tipo Zener.

Cuando la corriente alcanza cierto valor, que en la gráfica mostrada es de aproximadamente 100 mA, se presenta una "segunda ruptura" (marcada con la letra B) que se caracteriza por una conductividad diferencial negativa y ocurre acompañada de una escalada térmica.

Las características corriente-voltaje de un varistor que ha sido sometido a la segunda ruptura presentan cambios permanentes, de los cuales el más notable es la pérdida de la simetría. Las gráficas C y D de un material que se sometió previamente a la segunda ruptura demuestran este comportamiento. La no linealidad se conserva hasta cierto punto cuando se aplica a la muestra un voltaje "positivo" (gráfica C), pero ahora se presenta una corriente de fuga bastante significativa. En cambio, bajo un voltaje aplicado en sentido contrario (gráfica D), la resistencia del material es mucho menor y la no linealidad que resta es mínima.

Gracias a estudios minuciosos sobre el comportamiento a elevadas temperaturas de varistores cerámicos basados en ZnO (dados a conocer por Philipp y Levinson en 1979), se sabe que el comportamiento que Lee et al. llaman "segunda ruptura" proviene de la degradación del material cuando se le somete a una corriente directa muy intensa permitiendo que alcance temperaturas elevadas por efecto del autocalentamiento (7).

Con base en los mismos estudios se sabe también que: a) el varistor es estable a temperaturas elevadas, con parámetros

eléctricos bien definidos y reproducibles, siempre y cuando se tenga la precaución de mantener la potencia disipada y el autocalentamiento por debajo de ciertos límites, por ejemplo mediante el uso de una técnica de pulsos cuando se recaban los datos correspondientes a niveles muy altos de corriente, y b) la degradación del material ocasionada por el sobrecalentamiento es reversible, ya que el varistor puede ser restituido a su estado inicial por medio de un recocido a 500 °C.

El comportamiento I-V de un varistor se representa por lo regular en una gráfica del tipo log-log, la cual, cuando se toman las precauciones mencionadas, tiene el aspecto general que se aprecia en la figura 1.3, con tres regiones claramente definidas.

La región pre-ruptura (A) se caracteriza por un comportamiento casi óhmico que depende de las características de frontera de los granos semiconductores.

La región de ruptura o región no lineal (B), que abarca un rango relativamente pequeño en cuanto al voltaje y de varios órdenes de magnitud en cuanto a la corriente, se describe con bastante aproximación, por medio de la relación empírica

$$I = KV^\alpha \quad (1.1)$$

donde  $\alpha$  y K son constantes características del material, y el valor del exponente  $\alpha$  es una medida de la no linealidad de su comportamiento. El valor grande del exponente no lineal en el efecto varistor se debe, según varios autores, a la presencia de portadores de minoría (huecos). La carga positiva de dichos portadores en la frontera de los granos ocasiona un descenso de la barrera de potencial, el cual aumenta el valor de  $\alpha$ .

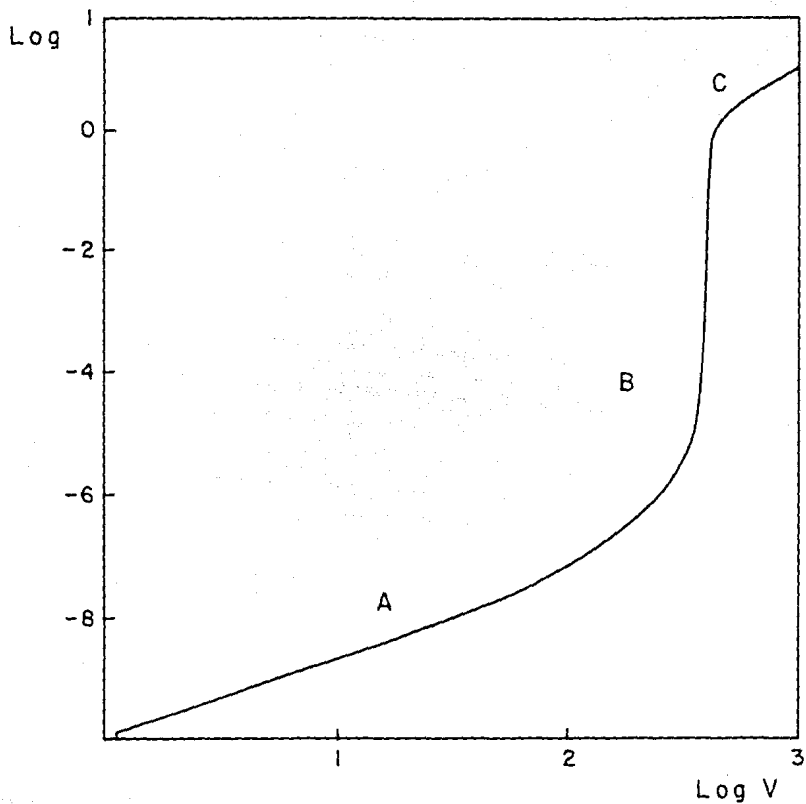


Figura 1.3 Comportamiento eléctrico de un varistor. La región A es casi óhmica, la región B es la de disparo-control y la región C es la de ruptura.

En materiales a base de SiC el valor de  $\alpha$  se encuentra dentro del intervalo  $2 < \alpha < 7$ , mientras que en varistores basados en ZnO, el valor respectivo se halla en el intervalo  $25 < \alpha < 50$ .

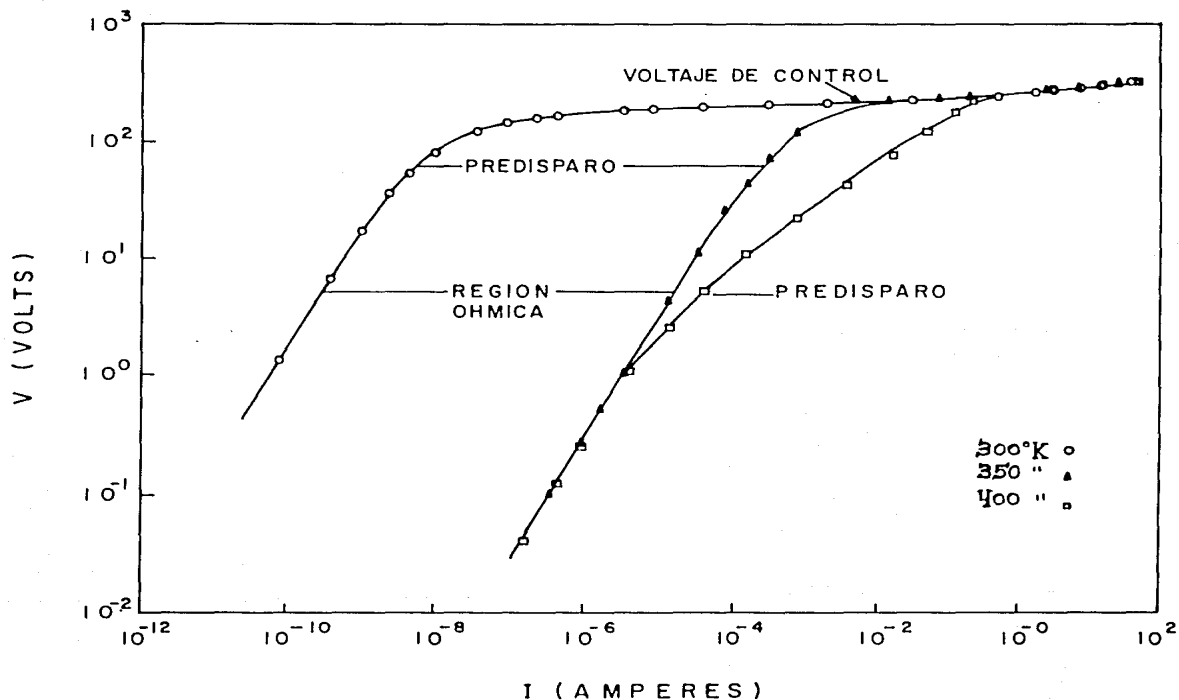
La región de inversión C se asocia con la resistividad finita propia de los granos mismos y el procesamiento al que han sido sometidos. La inversión representa la caída de voltaje en los granos. Para el varistor GE-MOV a una temperatura de 77 K, por ejemplo, la resistividad efectiva de los granos es de aproximadamente  $3.2 \Omega \text{ cm}$ .

De manera ideal se espera que un varistor tenga una muy pequeña corriente de fuga, un valor grande del exponente no lineal y un valor de corriente tan grande como sea posible al inicio de la región de inversión. La adición en pequeñas cantidades de óxidos de bismuto, cobalto o manganeso al material, mejora en este sentido las características del efecto varistor.

Cuando se estudia el efecto varistor es común graficar el voltaje contra la corriente, que es en realidad la variable dependiente. (Esto se debe a que en las aplicaciones prácticas, el varistor por lo regular se conecta en paralelo con el elemento eléctrico al cual debe proteger de una sobrecarga. Se busca que, independientemente de la intensidad que alcance la corriente durante el transitorio, el varistor tienda a mantener el voltaje dentro del límite de la seguridad). En la figura 1.4 se presenta mediante este tipo de gráficas el comportamiento típico de un varistor GE-MOV a  $26^\circ \text{C}$ , tanto en su estado virgen, como después de haber sido degradado. Para este último caso se presentan ambas polaridades de medición, igual y opuesta, a la que originó la degradación.

Como puede apreciarse en esta figura, la degradación del material altera drásticamente las regiones de fuga lineal y

Figura 1.4 Efecto de la temperatura en las características corriente-voltaje.



preruptura. No obstante, a corrientes suficientemente elevadas se obtiene la no linealidad original, representada por la ruptura del varistor. Puede por lo tanto interpretarse la degradación del material, como un incremento en la fuga del varistor, que actúa en paralelo con un mecanismo inalterado de conducción en la ruptura. Para voltajes de medición de la misma polaridad que el causante de la degradación, algunas características tales como la manifestación de la región preruptura a una décima del voltaje de ruptura y la forma de la gráfica en dicha región, son similares a las del varistor no degradado aunque las magnitudes de las corrientes son significativamente mayores. Para voltajes de medición de polaridad inversa, la región preruptura se manifiesta a menos de una centésima del voltaje de ruptura y su forma se muestra sensiblemente alterada.

### c) Efectos de la temperatura

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

$$\beta = \frac{\delta \ln V}{\delta T} \quad (1.2)$$

donde la variación del voltaje con la temperatura se toma a corriente constante.

El valor de este coeficiente es bastante pequeño: del orden de  $3 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , para el SiC, y de  $0.5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , para el ZnO, típicamente.

Diversos conjuntos de datos acerca del comportamiento I-V

observado a diferentes temperaturas, tanto en varistores de SiC como en varistores de ZnO, satisfacen a primera aproximación una relación empírica del tipo:

$$\beta = -\beta_0 \ln(I_c/I) \quad (1.3)$$

donde  $I$  y  $\beta_0$  son constantes, e  $I_0 > I$ .

De acuerdo con la ecuación 1.3, el coeficiente  $\beta$  es negativo y entre mayor es la corriente, menor es su valor absoluto. El primero de estos aspectos es una propiedad común de diversos dispositivos electrónicos de dos terminales. El segundo aspecto, en cambio, es una característica particular de los varistores.

En la figura 1.5 se muestra el comportamiento I-V típico de un varistor GE-MOV a 77 K y para un rango pequeño de temperaturas próximas a los 300 K, reportado por Philipp y Levinson dentro del estudio antes mencionado.

Claramente se aprecia que a bajos voltajes aplicados, en la región de fuga, la relación I-V exhibe dependencia de la temperatura, y que a corriente constante el coeficiente térmico del voltaje es negativo; mientras que en la región de ruptura, la misma relación es prácticamente independiente de la temperatura. Resultados similares a estos se observan en intervalos de temperatura mucho más amplios, digamos de 100 a 1300 °C.

A corrientes pequeñas que no afectan la temperatura del varistor por autocalentamiento, la característica del efecto varistor es bastante independiente del método y del tiempo de obtención. Sin embargo, a medida que aumenta la potencia disipada dentro del varistor, se eleva su temperatura y el comportamiento medido depende del procedimiento de medición



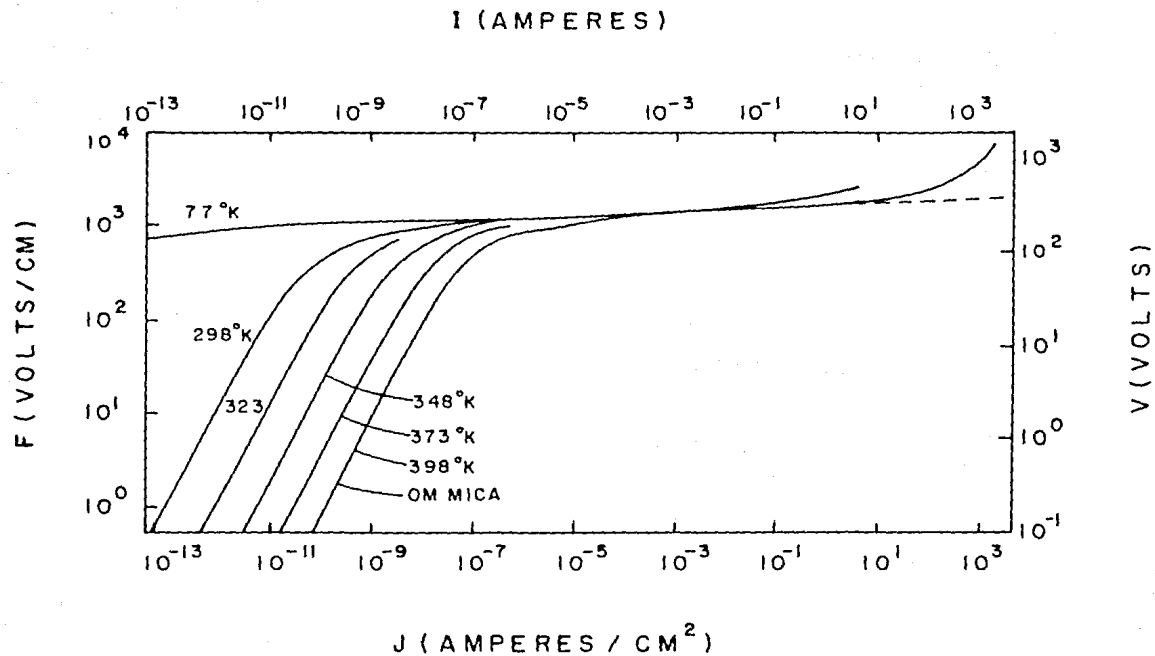


Figura 1.5 Comportamiento típico de un varistor comercial de ZnO a diferentes temperaturas.

empleado (a corriente constante o a voltaje constante), así como del tiempo utilizado para efectuar las mediciones. Si la potencia de entrada excede la capacidad disipativa del varistor, las mediciones a voltaje aplicado constante originan corrientes que se incrementan con el tiempo, y mediciones a corriente aplicada constante, producen voltajes que se reducen con el tiempo. Por lo tanto, es posible generar curvas I-V que muestren una conductividad diferencial negativa, controlando la rapidez y el rango de barrido de la corriente usada para obtener la gráfica. La degradación del material afecta su comportamiento en la misma forma que el incremento de su temperatura.

## 2. MODELO TEORICO

Con objeto de explicar de una manera fundamental las singulares características eléctricas de los varistores, se han desarrollado diversos modelos teóricos, cada uno de los cuales explica satisfactoriamente algunos de los aspectos del comportamiento observado, sin que alguno de ellos dé cuenta completa de todos sus rasgos. Levinson y Philipp (3), por ejemplo, adjudican la respuesta eléctrica del varistor a un proceso de tunelaje que tendría lugar a través de capas muy delgadas del material aislante intergranular, mientras que Levine (4) propone un modelo basado en capas de agotamiento (o depresión) dentro de los granos del material semiconductor. El primero de estos modelos presenta diversas inconsistencias con los hechos observados, entre ellas, la independencia teórica del comportamiento del varistor con respecto a la temperatura (4); por lo que se refiere al segundo, existe evidencia

experimental (3) que descarta la suposición básica (densidad de estados de interfase) en que se apoya.

El modelo que se presenta a continuación, propuesto por P. R. Entage en 1977 (1) para varistores de ZnO, concuerda satisfactoriamente con una amplia variedad de fenómenos observados, por lo cual se estima que debe ser esencialmente correcto; sin embargo, exhibe algunas debilidades evidentes en algunos aspectos que se comentarán posteriormente, los cuales requieren aún de una descripción más apropiada en el contexto de esta misma teoría.

El modelo se basa en información experimental. Se tienen evidencias de que la principal barrera que se opone a la conducción eléctrica a bajos voltajes proviene de regiones de agotamiento en el ZnO, adyacentes a las capas intergranulares de material aislante, que se forman debido a que éste contiene trampas que absorben electrones del ZnO. Se sabe también que cuando dichas trampas se llenan, el aislante es mejor conductor que las barreras vecinas. La ruptura eléctrica del material se atribuye a la conclusión del proceso de llenado de trampas en regiones delgadas de la capa aislante intergranular (1-4).

La figura 2.1(a) representa el modelo de manera esquemática; en ella se muestran las regiones de llenado de trampas en el aislante, y las capas de agotamiento en el ZnO en ambos lados del aislante. Dado que la función de trabajo del aislante es mayor que la del ZnO, la banda de conducción de aquél se abate con respecto a la de la capa de agotamiento adyacente en el ZnO. El aislante se vuelve entonces mejor conductor que la capa de agotamiento debido a que contiene más electrones libres, y la capa de agotamiento se convierte en la barrera principal a la conducción a baja frecuencia.

En la figura 2.1(b) se muestra la distorsión que se produce en las bandas cuando se aplica un voltaje  $V$  a la derecha. La altura de la barrera en el lado izquierdo varía lentamente con  $V$  hasta que todas las trampas del aislante se llenan. En ese momento se produce la ruptura, y a partir de entonces la altura de la barrera decrece rápidamente con cualquier incremento en el voltaje. Este modelo implica que la ruptura se produce en aquellas regiones en las que la capa de aislante es más delgada.

La expresión que relaciona a la corriente en el varistor con el voltaje aplicado se determina a partir de la ecuación de difusión para los electrones, pero para ello se requiere determinar antes algunos de los potenciales involucrados(5).

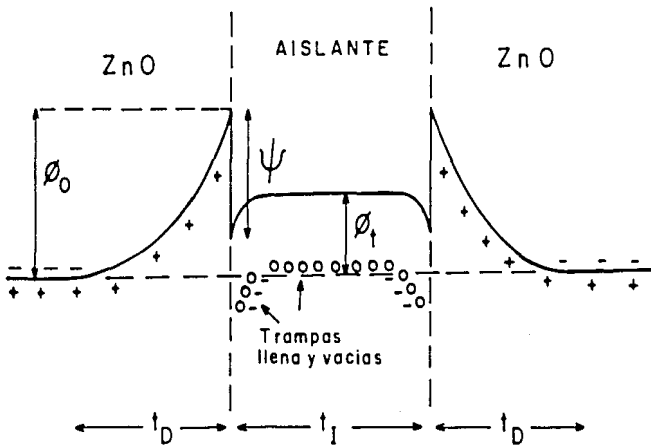
Puede observarse en la figura 2.1(a) que, en ausencia de voltaje aplicado a la muestra, el cambio total en el potencial eléctrico, a medida que uno se desplaza desde el interior de un grano de ZnO hasta el centro de la capa aislante, es

$$\phi_m = \phi_t + \psi, \quad (2.1)$$

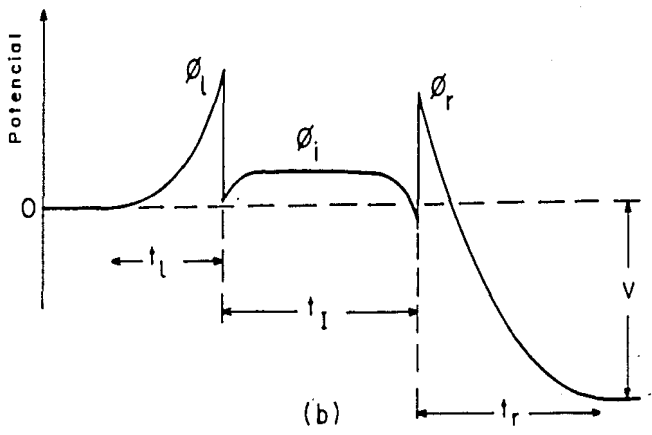
donde  $\phi_t$  es la energía de las trampas por debajo de la banda de conducción del aislante y  $\psi$  es la función de trabajo del ZnO con relación al aislante.

Sean  $N$  y  $N_t$  la densidad de electrones en el ZnO y la densidad de trampas en el aislante, respectivamente; sean  $\epsilon_b$  y  $\epsilon_i$  las constantes dieléctricas del ZnO y del aislante, y sean  $t_b$ , el ancho de la capa de agotamiento, y  $t_i$ , el de la capa de llenado de trampas. El cambio total en el potencial eléctrico,  $\phi_e$ , es la suma de los cambios en el ZnO y en el aislante,

$$\phi_e = Ne t_b^2 / 2\epsilon_b + N_t e t_i^2 / 2\epsilon_i,$$



(a)



(b)

Figura 2.1 (a,b) Modelo teórico de un varistor de ZnO.

y por la condición de conservación de la carga se tiene que

$$N_c t_f = N t_D.$$

Por lo tanto, la altura  $\phi_o$  de la barrera de agotamiento a cero voltaje es

$$\phi_o = \phi_m / (1 + \eta) \quad (2.2)$$

donde  $\phi_m$  es el valor máximo posible de  $\phi_o$ , y

$$\eta = N \epsilon_B / N_c \epsilon_I. \quad (2.3)$$

Puede demostrarse que si una capa de agotamiento en el ZnO tiene una altura  $\phi$ , entonces el correspondiente cambio de potencial en el aislante es  $\eta\phi$ . En otras palabras, el parámetro  $\eta$  representa la razón del cambio de potencial dentro del aislante, al de la capa de agotamiento adyacente (6).

Supóngase ahora que se aplica un voltaje  $V$  por grano a la muestra del material, como se representa en la figura 2.1(b). Sean  $\phi_l$  y  $\phi_r$  los máximos de potencial a la izquierda y a la derecha, respectivamente, y sea  $\phi_i$  el potencial dentro del aislante. La altura de las capas de agotamiento a la izquierda y a la derecha son  $\phi_l$  y  $\phi_r + V$ , respectivamente. Sumando algebraicamente los cambios de potencial que se presentan a medida que uno se desplaza de izquierda a derecha, se comprueba que:

$$\phi_l - \phi_r = \eta (1 + \eta)^{-1} V,$$

y

$$(2.4)$$

$$\phi_l - \phi_c = (1 + \eta)^{-1} (\phi_c - \phi_r).$$

Estas ecuaciones, sin embargo, no son suficientes aún para determinar los potenciales del sistema; se requiere una más. La ecuación faltante no puede obtenerse ya de consideraciones electrostáticas, pero sí de la consideración de que la densidad de portadores de corriente en el centro del aislante es la misma, o casi la misma, cuando circula una corriente, que cuando ello no ocurre. Esto es, si  $n$  representa la densidad de electrones, entonces (5)

$$n(\phi_i) = N \exp(-\phi_i/kT); \quad (2.5)$$

relación que será válida mientras algunas trampas permanezcan vacías, ya que entonces existirá una región central de trampas vacías limitada por regiones de trampas llenas, y el nivel de Fermi de los electrones en la región central deberá mantenerse próximo a  $\psi_c$ .

La ecuación de difusión para la densidad de corriente  $J$  es

$$J = -kT\mu \frac{\delta n}{\delta x} - n e \mu \frac{\delta \phi}{\delta x},$$

donde  $\mu$  es la movilidad de los electrones. Si  $n=N$  en algún punto  $x_1$ , a la izquierda, donde  $\phi=0$ , la solución de la ecuación de difusión conduce a:

$$n = \exp(-e\phi/kT) \left[ N - (J/kT\mu) \int_{x_1}^x \exp(e\phi/kT) dx' \right]. \quad (2.6)$$

En el caso en cuestión, puede tomarse  $n=N$  en algún punto  $x_r$ , a la derecha, donde  $\phi(x_r) = -V$ . Por lo tanto,

$$J = -kT\mu N [1 - \exp(-eV/kT)] \left( \int_{x_1}^{x_r} \exp(e\phi/kT) dx' \right)^{-1};$$

y tomando en cuenta el hecho de que casi la totalidad de la contribución a la integral proviene de la proximidad a los máximos de  $\phi$ , un cálculo aproximado conduce a



$$J = -Ne\mu [1 - \exp(-eV/kT)] \frac{Ne\mu [1 - \exp(-eV/kT)]}{F_1^2 \exp(e\phi_1/kT) - F_2^2 \exp(e\phi_2/kT)} \quad (2.7)$$

Las cantidades  $F_1$  y  $F_2$  son los campos eléctricos dentro del ZnO adyacentes a los máximos, y en lo sucesivo serán sustituidos por el valor del campo en ausencia de voltaje aplicado, dado por

$$F_2 = 2\phi_0 / \tau_p \quad (2.8)$$

De las ecuaciones 2.6 y 2.7 se deduce que la densidad de electrones en el centro del aislante es, aproximadamente,

$$n(\phi_2) = Ne \exp\left(\frac{-e\phi_2}{kT}\right) \frac{\exp\left(\frac{e\phi_2}{kT}\right) + \exp\left(\frac{e(\phi_2 - V)}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{e\phi_2}{kT}\right) + \exp\left(\frac{e\phi_1}{kT}\right)}$$

Al igualar esta expresión para  $n(\phi_2)$  con la de la ecuación 2.5, se obtiene

$$\phi_2 - \phi_1 = \phi_1 - \phi_2 - \frac{kT}{e} \ln \frac{1 + \exp[e(\phi_1 - \phi_2 - V)/kT]}{1 + \exp[e(\phi_1 - \phi_2)/kT]} \quad (2.9)$$

La densidad de corriente puede ahora obtenerse combinando las ecuaciones 2.4, 2.7 y 2.9. El resultado es

$$J = Ne\mu F_2 \exp\left(\frac{-e\phi_2}{kT}\right) \frac{[1 - \exp\left(\frac{-eV}{kT}\right)] \exp\left(\frac{\eta}{(1+\eta)^2} \frac{eV}{kT}\right)}{[1 + \exp\left(\frac{-\eta}{1+\eta} \frac{eV}{kT}\right)]^{1/\eta} [1 + \exp\left(\frac{-1}{1+\eta} \frac{eV}{kT}\right)]^{1/\eta}} \dots \quad (2.10)$$

que con algunas simplificaciones se reduce a

$$J = J_c \exp\left(\frac{-e\phi_1}{kT}\right) \tanh\left(\frac{eV}{2kT}\right), \quad (2.11)$$

donde

$$\phi_1 = \phi_c - \frac{\eta V}{(1+\eta)^2} \quad (2.12)$$

y

$$\bar{J}_0 = Ne\mu F_0 = \sigma_c F_c,$$

si se representa por  $\sigma_0$  a la conductividad de los granos de ZnO.

La ruptura se inicia cuando todas las trampas del aislante se llenan, puesto que en este caso la ecuación 2.5 ya no se satisface.

Si las partes más delgadas del aislante tienen un espesor  $d$ , el voltaje de ruptura  $V_B$  está dado por

$$\left[1 - \frac{\eta}{(1+\eta)^2} \frac{V_B}{\phi_c}\right]^{1/2} - \left[1 + \frac{1}{(1+\eta)^2} \frac{V_B}{\phi_c}\right]^{1/2} = \frac{N_t d}{N\tau_0}. \quad (2.13)$$

Cuando el voltaje aplicado excede al de ruptura, la altura de la barrera es

$$\phi_1 = \phi_B \left[1 - \frac{V}{4\phi_B(1+\eta)}\right]^2, \quad (2.14)$$

donde

$$\phi_B = \frac{1}{4} \phi_c (N_t d / N\tau_0)^2.$$

La densidad de corriente es ahora

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-e\phi_i}{kT}\right). \quad (2.15)$$

Los resultados anteriores permiten distinguir tres regiones en el comportamiento eléctrico del varistor: una región óhmica a bajo voltaje ( $V < 2kT/e$ ), una región de bajo voltaje en la que la corriente crece en forma exponencial con aquél, aunque no necesariamente con una gran rapidez si el valor de  $\eta$  es pequeño, y una región de voltaje intermedio, superior al de ruptura, en la cual la corriente aumenta rápidamente con el voltaje.

Las ecuaciones anteriores para la densidad de corriente son aplicables siempre que ésta no exceda de  $J_0$ . Sin embargo, en la práctica bien pueden presentarse densidades de corriente mayores. Para simplificar el análisis, puede suponerse que  $\phi_i = 0$  cuando  $J > J_0$ . El voltaje por frontera de grano es entonces constante y su valor es

$$V = 4\phi_B(1-\eta).$$

Cuando el valor de la densidad de corriente se aproxima a  $J_0$ , la resistencia óhmica de los granos de ZnO no puede ya despreciarse. Supóngase que cada grano tiene una resistencia  $R_g$ ; el voltaje por grano será entonces (7)

$$V_g = \frac{R_g J}{N} + V_b,$$

donde  $V_b$  es el voltaje de la barrera y  $N = 1/d^2$  es el número de granos por unidad de área.

Como ya se dijo, este modelo proporciona una descripción acertada de diversos fenómenos observados en el efecto

varistor. Ello se comprueba por ejemplo, en la referencia 3, en relación con la conductividad no lineal previa a la ruptura, la conductividad en corriente alterna, la variación de la conductividad con la presión y algunos otros aspectos. En la misma referencia, sin embargo, se evidencian también algunas imperfecciones. Se observa por ejemplo, que la densidad de corriente calculada, para la región de voltaje medio, resulta mucho más dependiente de la temperatura que lo que es en realidad. Por otro lado, en la misma región de voltaje, la teoría subestima la tasa de crecimiento de la corriente con el voltaje aplicado y, en consecuencia, predice valores del coeficiente no lineal  $\alpha$  que no siempre concuerdan con los observados en el tipo de materiales a los que se refiere el modelo (6-8).

### 3. ELABORACION DEL NUEVO MATERIAL

El proceso de elaboración del varistor a base de  $\text{In}_2\text{TiO}_5/\text{In}_2\text{O}_3$ , se describe en función de las diferentes etapas que son necesarias para su fabricación.

i) El proceso se inicia con la síntesis del compuesto cerámico  $\text{In}_2\text{TiO}_5$  (titanato de Indio), a partir de los reactivos  $\text{TiO}_2$  (Baker 99.2%) e  $\text{In}_2\text{O}_3$  (Alfa-Ventron 99.99%), en relacion molar 1:1.

Los polvos se mezclan en alcohol grado químico (Isopropanol 2) y se someten a un tratamiento de ultrasonido durante 30 minutos, para homogeneizar la mezcla. Se deja evaporar el alcohol a temperatura ambiente y la mezcla resultante se pulveriza en un mortero de ágata, al grado de polvo fino.

En una matriz de acero inoxidable se coloca la mezcla en polvo fino para obtener pastillas que habrán de ser tratadas térmicamente a fin de provocar la reacción química que se requiere.

Para esto, las pastillas se colocan en un crisol de platino y se hornean en aire a la temperatura de 1200 °C durante 72 horas, tras lo cual se obtiene el titanato de Indio, tal como se reporta en el trabajo de tesis de Mario Díaz (9).

El compuesto obtenido ( $\text{In}_2\text{TiO}_6$ ) es una perovskita con estructura ortorrómbica, con parámetros de red  $a=7.237 \text{ \AA}$ ,  $b=3.429 \text{ \AA}$  y  $c=14.86 \text{ \AA}$ , y con una resistividad del orden de  $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ , a temperatura ambiente, por lo que se considera un aislante.

ii) A una parte de dicho compuesto aislante se le añade un 10% en peso molar de polvo de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , para generar el compuesto  $\text{In}_2\text{TiO}_6(\text{In}_2\text{O}_3)$ , al sinterizar la mezcla a 1200 °C durante 24 horas, en aire.

Esta vez el compuesto que se obtiene es una cerámica semiconductor con una resistividad del orden de  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ , a temperatura ambiente.

iii) Se mezclan en proporción 50/50 el compuesto aislante con el compuesto semiconductor, y se pulverizan a grado de polvo fino, con el cual se elaboran pastillas que se sinterizan a 1000 °C, durante 8 horas, para generar finalmente la microestructura de un compuesto varistor, es decir, granos conductores con una resistividad del orden de  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ , rodeados por un material aislante cuya resistividad es del orden de  $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ . Este es el compuesto complejo  $\text{In}_2\text{TiO}_6/\text{In}_2\text{O}_3$  (composite).

iV) A estas pastillas 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 homogénea de oro. Las dimensiones de las muestras son, aproximadamente, 1.1 cm de diámetro y de 1.0 a 1.3 mm de espesor. En este caso las muestras no fueron encapsuladas.

#### 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

##### a) Microestructura

La fotografía de la figura 4.1 muestra el arreglo de granos y material intergranular (zonas oscuras) del dispositivo. La imagen se obtuvo por medio de un microscopio electrónico de barrido SEM modelo T20, operando a 30 keV.

El tamaño promedio de grano es de  $5.0 \pm 1.6 \mu\text{m}$ , y se reveló por medio de ataque químico con una solución de ácido nítrico y clorhídrico al 10% molar.

La microestructura del dispositivo puede visualizarse como un arreglo tridimensional de granos y regiones intergranulares que, conectados en serie y en paralelo, dan origen al efecto varistor que se observa en este compuesto cerámico.





Figura 4.1 Microestructura del varistor. El tamaño de grano es  $5.0 \pm 1.6 \mu\text{m}$ .

## b) Caracterización del efecto varistor

La caracterización eléctrica del efecto varistor en estas muestras se llevó a cabo en condiciones de corriente directa, a temperatura ambiente, y poniendo especial cuidado en evitar situaciones indeseables debidas al efecto Joule al operar con voltajes elevados. El efecto de la temperatura sobre las características corriente-voltaje se estudió con la ayuda de un calefactor del tipo "pistola secadora de pelo" y un termopar de cromel\_alumen. Se analizó, finalmente, el proceso de degradación por voltaje en corriente directa, propio de los varistores cerámicos.

### Características del varistor.

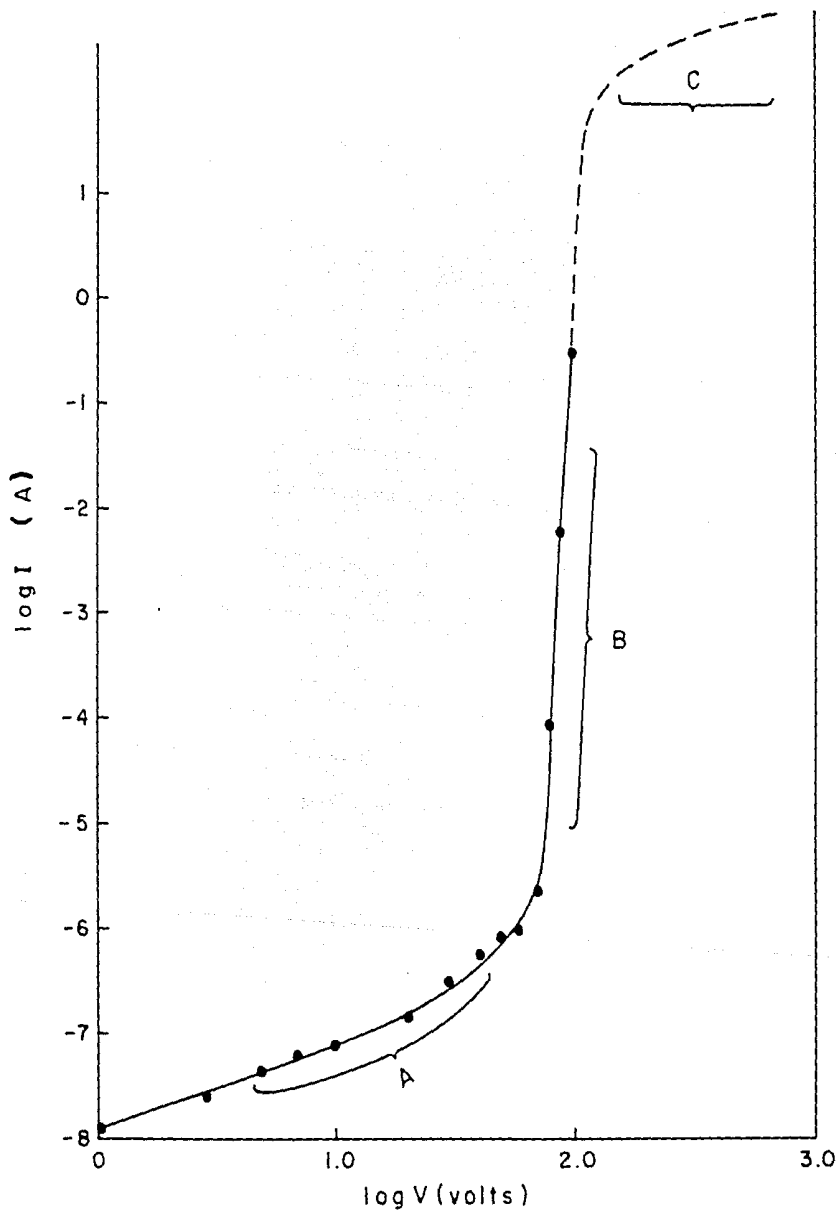
En la figura 4.2 se presentan las características esenciales del efecto varistor en el dispositivo en estudio, al operar en corriente directa durante un tiempo breve, de 0.1 a 0.3 s, para evitar el calentamiento por efecto Joule. El voltaje aplicado es tal, que no se alcanza la region C de rompimiento, ya que se optó por evitar que se quemara el dispositivo.

La región A se caracteriza por ser casi óhmica; i.e., el dispositivo se comporta como una resistencia tradicional entre 0 y 50 V DC, aproximadamente.

Es en la región B donde el material funciona como varistor, con las características siguientes:  $V_c \approx 60 \text{ V}$  y  $\alpha \approx 47$ .

La región C de "inversión" no analizada, representa el voltaje de ruptura eléctrica del dispositivo, y se asocia, como ya se dijo, con la resistividad finita propia de los granos y no con las barreras (2).

Figura 4.2 Características I-V en corriente directa.



En la figura 4.3 se muestra en coordenadas log-log el comportamiento corriente-voltaje del material, en corriente directa. La figura de mérito (o coeficiente no lineal) se determina experimentalmente a partir de la ecuación

$$\alpha = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \quad (3.1)$$

a temperatura constante (temperatura ambiente  $\approx 24^{\circ}\text{C}$ ), en la región superior al voltaje crítico (después de la curvatura entre las regiones A y B de la figura 4.2). En la presente investigación se caracterizaron muestras que presentaron valores de  $\alpha$  entre 38 y 55, con un valor promedio  $\bar{\alpha} = 47$ .

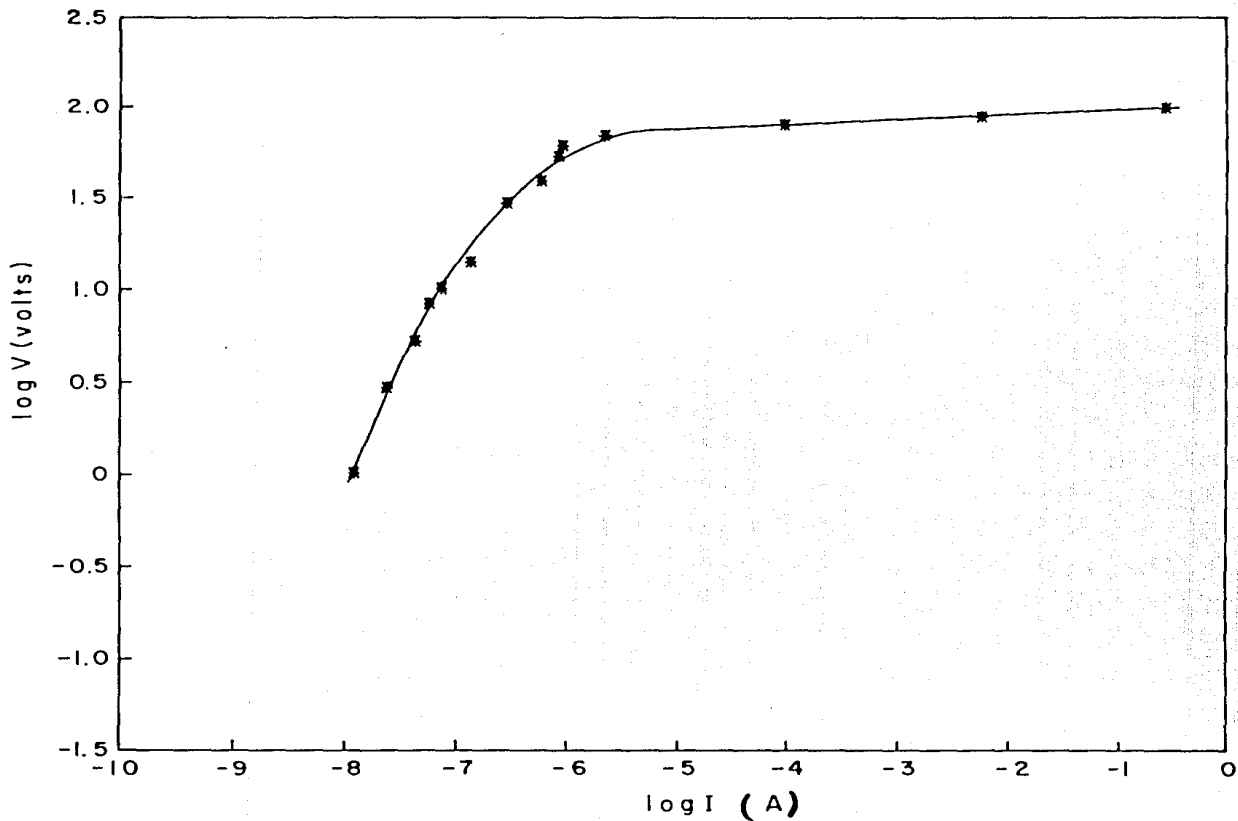
La constante K de la ecuación 1.1 varió, para las muestras en cuestión, entre  $7.41 \times 10^{-3}$  y  $1.54 \times 10^{-2}$ .

El inverso C de la constante paramétrica K, tiene unidades de voltaje por unidad de longitud y se considera la "resistencia no lineal equivalente a la resistencia efectiva óhmica", en el proceso de conducción (1-4). Las muestras estudiadas mostraron valores de C entre 65 y 135 V/mm.

Los valores típicos de  $\alpha$  y C en los varistores comerciales de SiC varían entre 2 y 7 y entre 25 y 50, respectivamente, y en los de ZnO entre 12 y 30 y entre 50 y 110, respectivamente. Comparativamente, los correspondientes valores promedio de nuestros dispositivos indican que éstos son de buena calidad.

El voltaje crítico (disparo) en nuestros especímenes varió entre 55 y 70 V, con un valor promedio de 60 V. Cabe aclarar que este voltaje crítico depende directamente del espesor de la pastilla, por lo que, en principio, puede ser ajustado a algún valor determinado, simplemente aumentando o disminuyendo el espesor del dispositivo.

Figura 4.3 Características I-V para la medición de  $\alpha$ .



Efecto de la temperatura.

En la figura 4.4 se muestra la variación en el comportamiento del varistor, al modificar su temperatura de operación de 24 °C a 75 °C, aproximadamente.

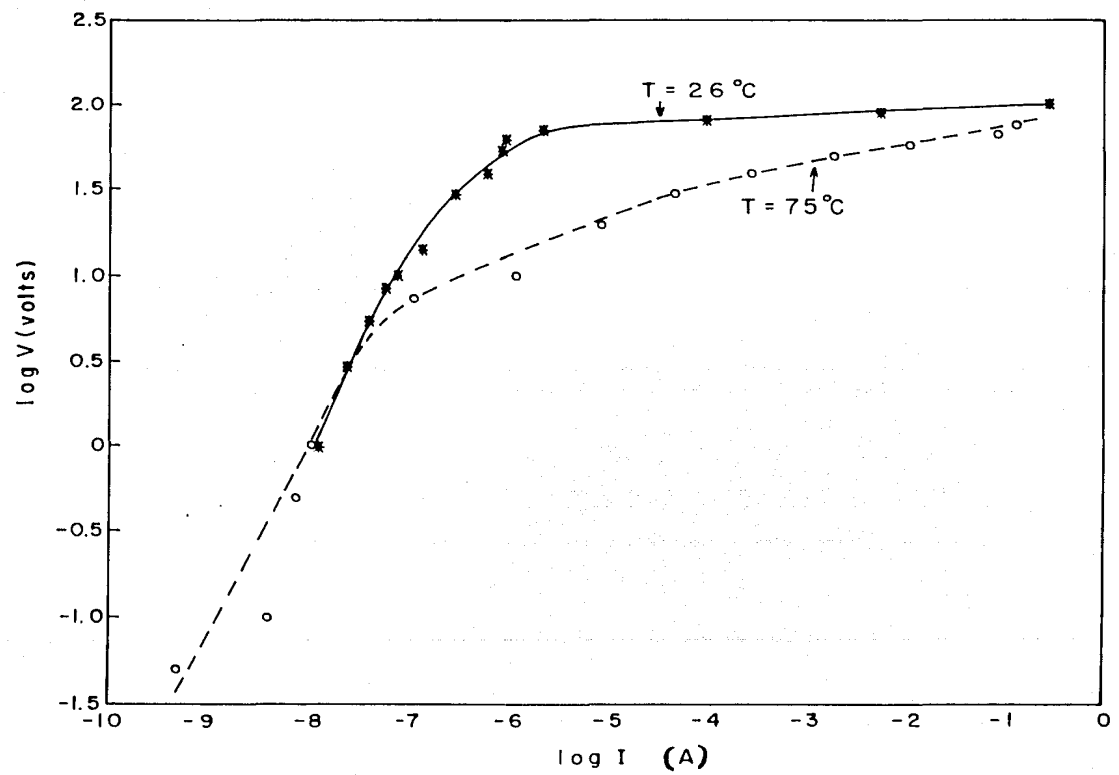
La región óhmica presenta un decremento en resistencia al incrementar la temperatura. Esto es normal en un elemento resistivo que sigue la ley de Ohm. El voltaje de disparo  $V_c$  disminuye de alrededor de 60 a 31 V, y la figura de mérito decrece de 55 a 43. Sin embargo, los varistores en general presentan un comportamiento "anómalo" en corrientes altas con respecto a la temperatura, ya que la dependencia del voltaje respecto a la temperatura -para corrientes altas- es prácticamente nula (vease la figura 4.4); por esto, al calcular la dependencia de la temperatura por medio de la ecuación

$$\beta = \frac{\delta \ln V}{\delta T} \quad (3.2)$$

a corriente  $I$  constante, se obtienen valores diferentes dependiendo de la magnitud de la corriente seleccionada (2). Así, para  $I = 0.1$  A,  $\beta$  tiene un valor de  $4.1 \times 10^{-4}$  (°C)<sup>-1</sup>, mientras que para  $I = 10^{-6}$  A,  $\beta$  adquiere el valor de  $2.1 \times 10^{-2}$  (°C)<sup>-1</sup>. Este comportamiento resulta útil cuando se emplea el dispositivo como limitador de voltaje en altas corrientes y a temperaturas elevadas, ya que "sobreprroteje" a los equipos en que se haya instalado, pues al calentarse más allá de cierta temperatura, el varistor dispara a un voltaje  $V_c$  menor, de suerte que el equipo se apaga automáticamente en lugar de quemarse por un sobrecalentamiento debido, por ejemplo, a que por olvido se quedó encendido.

Degradación por voltaje.

Figura 1.1. Efecto de la temperatura sobre la característica I-V del varistor.



**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Si se obliga al varistor a operar de manera continua en la región B (vease figura 4.2), pero sin llegar a la región C, ocurre lo que se ha denominado "degradación por voltaje" (2-4), debido a la generación de un segundo voltaje de disparo o control, con un comportamiento de resistencia negativa (7). Este comportamiento puede observarse en la figura 4.5. En las características corriente-voltaje A-A<sub>1</sub>, A<sub>1</sub> señala el inicio de la degradación. La pendiente en esta región tiene un sentido inverso al de la región de inversión C de la figura 4.2, lo cual se interpreta como una zona de voltaje en la que el dispositivo actúa como resistencia variable, pero negativa. En B se puede apreciar la pérdida de simetría cuando el varistor ha operado en la región de degradación.

En estos varistores, la degradación se inicia cuando el voltaje aplicado en corriente directa es de 100 V. El mecanismo podría ser el siguiente (2-7). Considerando que la microestructura del material consiste en granos semiconductores y regiones intercristalinas aislantes ( $\rho \approx 10^{12} \Omega \text{ cm}$ ), y que el voltaje aplicado se concentra en las regiones aislantes, y suponiendo que las dimensiones de estas regiones sean del orden de una décima del tamaño de grano (véase la figura 4.1), se tendrá entonces que el campo eléctrico aplicado en las regiones intercristalinas es del orden de  $100 \text{ V} / (0.1)(5.0 \mu\text{m}) \approx 2 \times 10^6 \text{ V/cm}$ . Este es un campo eléctrico tan intenso y, además, localizado prácticamente en la región de barreras intercristalinas, que bien puede provocar una avalancha de portadores de carga que generen el segundo voltaje de control (10-14), el cual, si se mantiene, puede a su vez provocar degradación térmica y la ruptura del varistor.

Todos los varistores que se operaron a 100 V en corriente directa muestran cambios permanentes en sus características "primarias" corriente-voltaje. El cambio mas notable consiste



en la asimetría de la curva I-V, como puede observarse en la figura 4.5. 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 ellas- y las barreras intercristalinas permanentemente dañadas por acanalamiento, generación de corrientes asistidas térmicamente y por efecto de campo. Todo esto, en conjunto, puede generar trayectorias y filamentos de conducción que cambian en forma permanente las características primarias del dispositivo.

Las etapas de degradación que se presentan antes de que el dispositivo se quemara completamente se muestran en la figura 4.6. En A se aplica inicialmente voltaje de 0 a 100 V en corriente directa. Aproximadamente a 85 V, se presenta el segundo voltaje de control y la pendiente se invierte. En el ciclo siguiente, B, se aplica voltaje de 0 a 80 V, y el segundo voltaje surge a unos 75 V, degradándose el voltaje de control primario de 60 V a unos 30 V.

Después de varios ciclos de degradación, en los cuales el voltaje de control primario disminuye constantemente, éste acaba por desaparecer, y el varistor se comporta entonces como si fuera un diodo normal. Este comportamiento se muestra en la gráfica C de la figura 4.6.

A pesar de que la microestructura del varistor es muy complicada, el papel que juegan los granos y el material intergranular pueden visualizarse de una manera sencilla. Puede considerarse, por ejemplo, que los granos semiconductores están en contacto, a pesar de su geometría irregular, debido a que el varistor se elabora en forma de pastilla comprimida a una

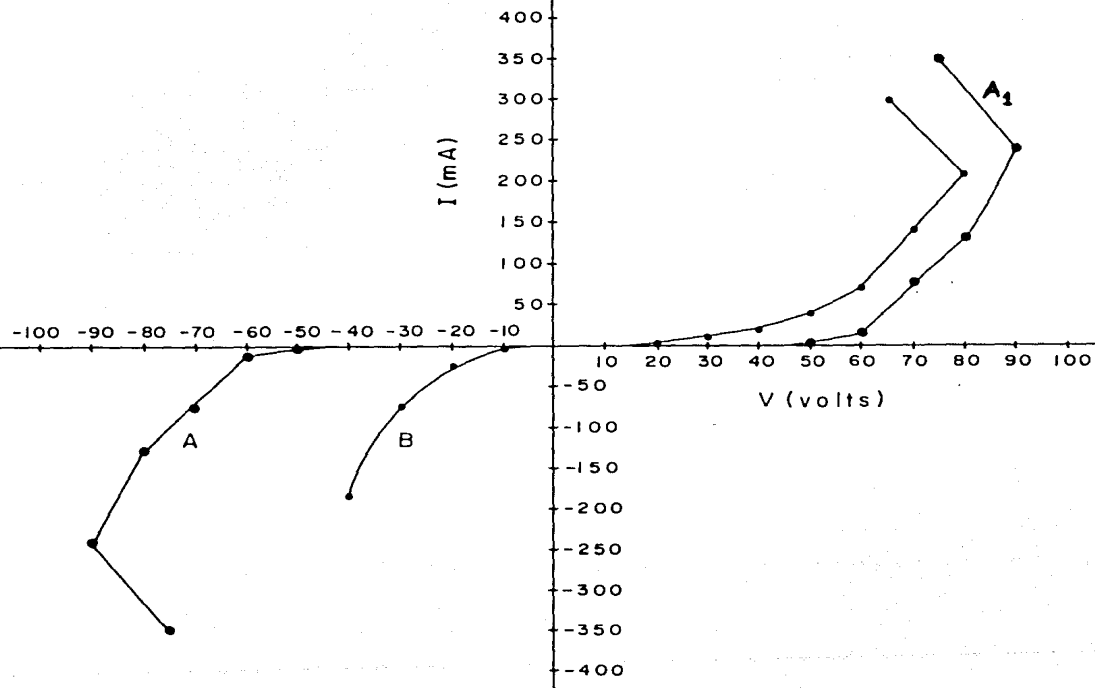
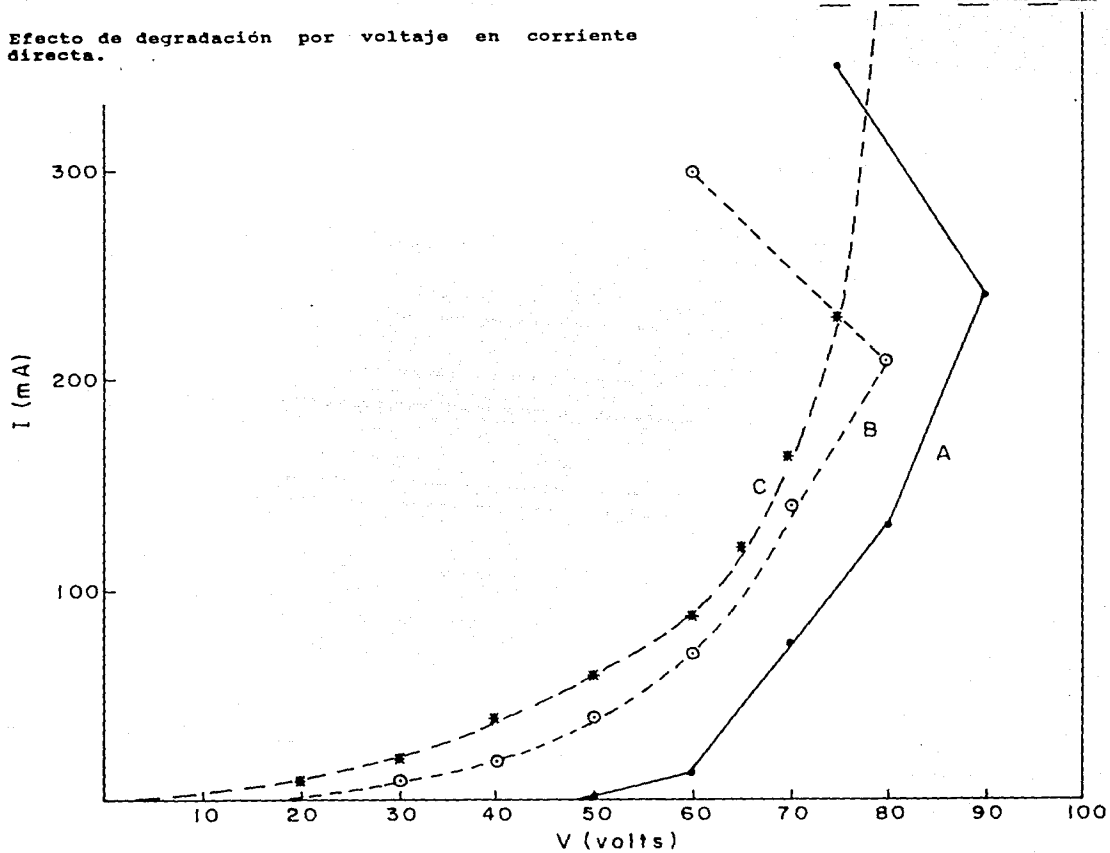


Figura 4.5 Efecto de la degradación por voltaje en corriente directa.

Figura 4.6 Efecto de degradación por voltaje en corriente directa.



presión de varias toneladas por centímetro cuadrado ( $\approx 5$  Ton/cm<sup>2</sup>) y después se sinteriza a alta temperatura ( $\approx 1000$  °C). En consecuencia, los granos -en contacto entre si- forman trayectorias en serie y en paralelo que, junto con el material intercrystalino, dan el soporte necesario de voltaje y corriente en la operación del dispositivo. El papel del material de las regiones intercrystalinas se visualiza de manera similar, por lo que cualquier voltaje aplicado desde el exterior se concentra en los contactos entre los granos y el material aislante. Esto permite explicar los resultados experimentales de la degradación, que se presentan en las figuras 4.5 y 4.6, en la forma siguiente.

Los contactos entre granos formarán lo que se conoce como "contactos tipo Schottky" (13-14), tanto en serie como en paralelo. Como se sabe (5, 12-14), las barreras Schottky entre granos y material aislante intergranular son de extensión variable, ya que dependen del voltaje aplicado externamente. Por lo tanto un voltaje aplicado de unos 100 V, genera, como se calculó antes, un campo eléctrico entre granos sumamente intenso, lo cual puede ocasionar daños en las regiones de contacto, y originar trayectorias de degradación. Esto, aunado a lo que sucede en la región intercrystalina, provoca el fenómeno de avalancha de portadores de carga antes mencionado, y que, junto con el tunelaje electrónico en las barreras Schottky, es la causa del llamado calentamiento de Joule (thermal runaway) (1-4), debido al cual no es posible hacer operar el dispositivo a alto voltaje en forma permanente, digamos más de 4 min, sin que se quemé.

## 5. CONCLUSIONES

Compuestos cerámicos complejos, sinterizados a partir de polvos de  $\text{In}_2\text{TiO}_5/\text{In}_2\text{O}_3$ , presentan el comportamiento "varistor", es decir, presentan resistencia variable ante un voltaje aplicado desde el exterior.

Las curvas corriente-voltaje del material muestran su comportamiento no óhmico, con  $V_c = 60$  V y  $\alpha = 47$ , y con una resistencia no lineal equivalente de 65 a 135 V/mm. Su figura de mérito promedio (47), indica que estos varistores son buenos dispositivos electrónicos para suprimir picos de voltaje en equipos comerciales.

Un incremento en la temperatura, de 24 a 75 °C, causa un decremento en los valores de  $\alpha$  y  $V_c$  del material y de su coeficiente C de resistencia no lineal; sin embargo, este

comportamiento atípico es útil para el control de voltaje, cuando el dispositivo opera con corrientes altas y en un medio en el que la temperatura puede elevarse, como es el caso de todos los equipos electrónicos.

Los dispositivos estudiados, operando en corriente directa, de manera continua, presentan un mecanismo de degradación que hasta la fecha no ha sido explicado totalmente. Se sugieren algunos conceptos que la explican en cierta forma; sin embargo, no se dispone aún de una explicación satisfactoria a nivel microscópico.

El varistor cerámico presenta, como consecuencia de la degradación, una región de resistencia negativa que puede tener aplicaciones prácticas en el control pulsado de altas corrientes. Este es un aspecto importante que próximamente se investigará en el Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Emtage, P.R., "The physics of zinc oxide varistors", *Journal of applied physics*, 48, 4372 (1977).
2. Lee, J. J., O'Brien, J. K. y Cooper, M. S., " Second breakdown characteristics of metal-oxide varistors", *Journal of applied physics*, 48, 1252 (1977).
3. Levinson, L. M. y Philipp, H. R., "The physics of metal oxide varistors", *Journal of applied physics*, 46, 1332 (1975).
4. Levine, J. D., "Theory of varistors electronic properties", *CRC critical reviews in solid state sciences*, 5, 597 (1975).

5. McKelvey, J. P., *Física del estado sólido y de semiconductores*, Ed. Limusa, Mexico (1989).
6. Guy, A. J., *Fundamentos de ciencia de materiales*, McGraw-Hill, Mexico (1981).
7. Philipp, H. R. y Levinson, L. M., "High-temperature behavior of ZnO-based ceramic varistors", *Journal of applied physics*, 50, 383 (1979).
8. Miralles, A., Cornet, A., Herms, A. y Morante, J. R., "The influence of cobalt on the electrical characteristics of ZnO ceramics", *Materials science and engineering*, A109, 201 (1989).
9. Diaz Hernandez, M., *Elaboración y caracterización dieléctrica de  $\text{In}_2\text{TiO}_5$* , tesis de licenciatura en física, Fac. de Ciencias UNAM (1991).
10. Matsuoka, M., "Non-ohmic properties of zinc oxide ceramics", *Japanese journal of applied physics*, 10, 6 (1971).
11. Wong, J., Rao, P. y Koch, E. F., "Nature of an intergranular thin-film phase in a highly non-ohmic metal oxide varistor", *Journal of applied physics*, 46, 1827 (1975).
12. Willardson, R. K. y Beer, A. C., *Semiconductors and semimetals*, v. 7, Academic Press, New York (1971).
13. Ehrenreich, H., Seitz, F. y Turnbull, D., *Solid state physics*, v. 25, Academic Press, New York (1970).



14. Levinson, L. M., "Grain boundary phenomena in electronic ceramics", *Advances in ceramics*, 1 (1981).