

Influencia del tamaño de partícula del MnO_2 en la evolución microestructural de varistores cerámicos basados en ZnO

M. PEITEADO, J. F. FERNÁNDEZ, M. VILLEGAS, A. C. CABALLERO

Departamento de Electrocerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Arganda del Rey, Madrid

Los varistores cerámicos basados en el sistema $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ poseen una respuesta no óhmica que es función de su microestructura. El crecimiento de los granos de ZnO está controlado por la presencia de una fase secundaria con estructura de espinela cuya formación depende de la homogeneidad del sistema y de la presencia de los óxidos dopantes minoritarios. Para el presente estudio, se ha trabajado con materiales de idéntica composición utilizando MnO_2 de distinto tamaño de partícula, y se ha seguido la evolución de las distintas fases cristalinas en función de la temperatura. Las medidas eléctricas y las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido muestran el papel del óxido de manganeso como catalizador de la reacción de formación de la fase espinela.

Palabras clave: varistor, microestructura, espinela, tamaño de grano, voltaje de corte.

Influence of the MnO_2 particle size on the microstructural evolution of ZnO ceramic varistors.

The electrical properties of ceramic varistors based on the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ system are related to the complexity of its polycrystalline microstructure. ZnO grain growth is controlled by the presence of a spinel type secondary phase, whose formation depends upon the homogeneity of the system and the presence of other minority dopant oxides. The present study has focused on materials of identical composition but using MnO_2 of different particle size, and the evolution with temperature of the crystalline phases has been followed. Electrical measurements and micrographs obtained by scanning electron microscopy show the role that the manganese oxide plays in catalyzing the spinel-phase formation.

Keywords: varistor, microstructure, spinel, grain size, breakdown voltage.

1. INTRODUCCION

Los varistores cerámicos basados en óxido de cinc son materiales multicomponente caracterizados por su comportamiento no lineal intensidad-voltaje. La resistencia eléctrica de un varistor es muy alta para valores de tensión por debajo de un determinado valor de voltaje, *voltaje de corte*, por encima del cual el dispositivo se vuelve conductor (1). Debido a esta propiedad se emplean como dispositivos protectores frente a sobretensiones transitorias y estabilizadores de voltaje en circuitos eléctricos.

El material está constituido principalmente por ZnO con pequeñas cantidades de dopantes tales como Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , MnO_2 y Cr_2O_3 . El comportamiento no óhmico de un varistor es función de su microestructura, caracterizada por la presencia de bordes de grano ricos en Bi^{3+} que separan los granos de ZnO semiconductores y generan barreras de potencial frente a la conducción eléctrica (2,3). Estas uniones ZnO- Bi_2O_3 -ZnO son eléctricamente activas y su desarrollo tiene lugar durante el proceso de sinterización, en el que la formación de fases secundarias y los procesos de difusión en estado sólido y líquido juegan un papel crítico (3). Las fases con estructuras tipo pirocloro, $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, y espinela, $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, se forman durante el proceso de sinterización por medio de reacciones que dependen de la relación Bi/Sb, y que se ven modificadas por la presencia de los otros óxidos minoritarios

(4,5). Tradicionalmente se ha considerado que la incorporación del óxido de manganeso contribuye a aumentar el potencial de barrera interviniendo en el equilibrio de defectos de las uniones activas e incrementando la no linealidad del varistor (1,6,7). Sin embargo, como se ha descrito recientemente en la literatura para otros materiales (8,9), el efecto causado por la incorporación de un componente minoritario puede estar fuertemente condicionado por su distribución inicial en el material. En este marco, el presente trabajo aborda el estudio de la evolución microestructural del material en función de la diferente distribución del MnO_2 en el polvo de partida.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los materiales

Para el presente estudio se han preparado dos materiales con una composición de partida idéntica. De acuerdo con la literatura, el polvo varistor preparado en ambos casos atiende a la siguiente composición característica: 97.2 % molar de ZnO, 0.5 % de Bi_2O_3 , 1 % de Sb_2O_3 , 0.5 % de MnO_2 , 0.5 % de Cr_2O_3 y 0.3 % de CoO (6,10,11). Las materias primas utilizadas tienen una pureza superior al 99.99% en todos los casos y su

tamaño de partícula se especifica en los datos de la Tabla I. La diferencia entre los dos materiales preparados reside en el tamaño de partícula del MnO_2 de partida utilizado en cada caso, mayor en el material A que en el material B (Tabla I). La homogeneización de la mezcla de óxidos se realizó en etanol mediante agitación a alta velocidad de cizalla. Posteriormente se secó en estufa a 60°C y se tamizó.

Se realizaron a continuación tratamientos térmicos de calcinación de dos horas sobre ambos polvos cerámicos, a temperaturas entre 700 y 1200°C . En todos los casos se utilizó una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Para la caracterización eléctrica y microestructural, se prensaron discos de 3 mm de altura por 15 mm de diámetro, mediante prensado uniaxial a una presión de referencia de 600 Kg/cm^2 y se sinterizaron a 1200°C durante 2 horas.

2.1 Caracterización de las muestras

El tamaño de partícula de los óxidos de partida se determinó mediante contador láser de Malvern Instruments. La evolución de las fases cristalinas en función de la temperatura de calcinación, se siguió mediante difracción de Rayos X (DRX) en un Difractómetro Siemens D 5000, utilizando una velocidad de barrido de $1^\circ 2\theta/\text{min}$ (radiación $\text{CuK}\alpha$). La densidad de los discos prensados y sinterizados a 1200°C 2 horas, se determinó por el método de Arquímedes por inmersión en agua, y en todos los casos se obtuvieron valores entre el 97-99 % de la densidad teórica del ZnO (~ 5.6 g/cm^3). La microestructura de los materiales se observó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un microscopio Zeiss DSM 950, sobre superficie pulida y atacada químicamente con una disolución de HCl al 5%. El tamaño de grano se evaluó por el método de intercepción sobre las micrografías obtenidas en MEB empleando un analizador de imágenes. La estadística se realizó sobre un número aproximado superior a 400 granos. La respuesta I-V en corriente continua se obtuvo sobre muestras electrodadas con pintura de plata y secadas a 120°C 2 horas, por medio de una unidad multímetro Keithley 2410 provista de una fuente de alto voltaje de 1100 voltios.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En las figuras 1 y 2 se muestran los resultados del análisis de DRX para muestras en polvo del material A y del material B a distintas temperaturas de calcinación. Inicialmente, el diagrama de difracción de la mezcla de óxidos a temperatura ambiente, presenta picos de difracción correspondientes a la fase mayoritaria ZnO , junto a picos más débiles que corresponden a los dopantes Bi_2O_3 y Sb_2O_3 (difractogramas no mostrados en la figura). Para las temperaturas más bajas de calcinación, aparece una fase correspondiente a un óxido triple de estructura tipo pirocloro y de composición variable según la literatura. Varios autores citan la fórmula estequiométrica $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (5), pero sus señales en DRX aparecen enmascaradas por las propias señales de ZnO y Bi_2O_3 . A temperaturas más altas, 800 - 900°C , se produce la reacción de esta fase pirocloro con el óxido de zinc, dando lugar a la formación de una fase secundaria, $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, con estructura tipo espinela (7,12):

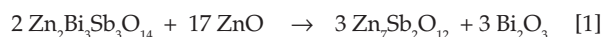


TABLA I. TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LAS MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN AMBOS MATERIALES.

	Tamaño promedio (μm)
ZnO	1.0 ± 0.1
Bi_2O_3	5.0 ± 0.5
Sb_2O_3	4.0 ± 0.4
MnO_2 - A	120.5 ± 10
MnO_2 - B	5.1 ± 0.5
Cr_2O_3	3.3 ± 0.3
CoO	10.3 ± 1.0

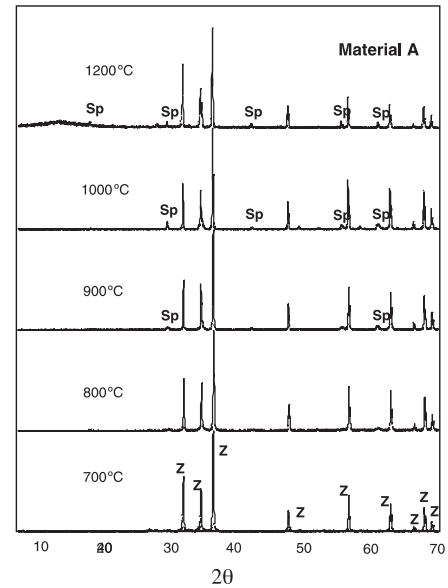


Fig. 1. Difractogramas de Rayos X para muestras en polvo del Material A, calcinadas a distintas temperaturas. Z: ZnO ; Sp: $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

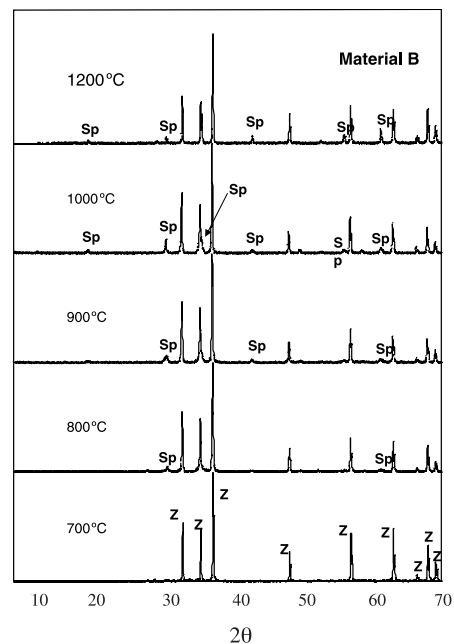


Fig. 2. Difractogramas de Rayos X para muestras en polvo del Material B, calcinadas a distintas temperaturas. Z: ZnO ; Sp: $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

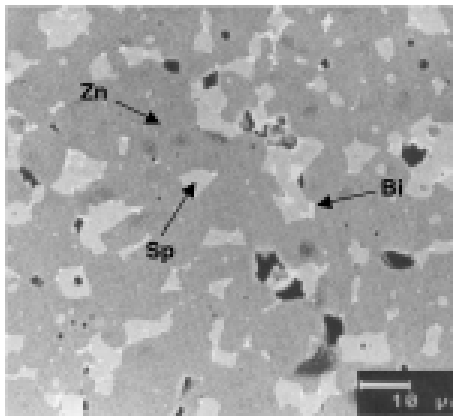


Fig. 3. Fases cristalinas presentes en una muestra sinterizada del material A (1200°C/2h). Zn: ZnO, zona gris oscura. Sp: $Zn_7Sb_2O_{12}$, zona gris claro. Bi: Bi_2O_3 , zona blanca brillante.

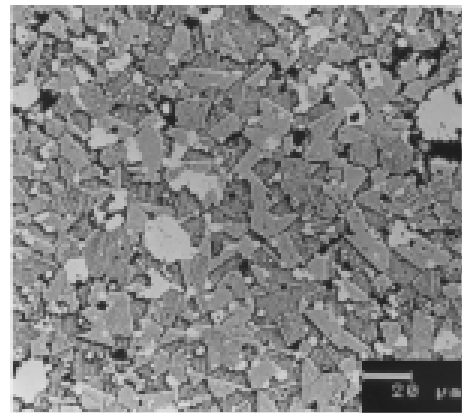


Fig. 4. Micrografía del Material A sinterizado a 1200°C 2h.

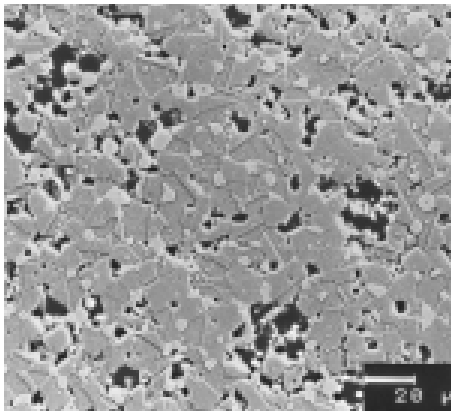


Fig. 5. Micrografía del Material B sinterizado a 1200°C 2h.

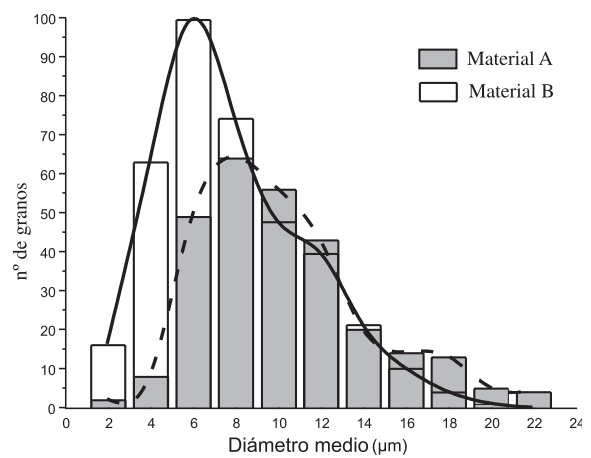


Fig. 6. Distribución del tamaño medio de grano para muestras sinterizadas de los Materiales A y B

Esta fase actúa retrasando la cinética de movimiento de los bordes de grano (13) y de este modo controla el crecimiento de los granos de ZnO. Una vez alcanzada la temperatura de sinterización, las fases que se distinguen en la microestructura del material varistor son por lo tanto tres: granos de ZnO, granos más pequeños de la fase espinela $Zn_7Sb_2O_{12}$ y óxido de bismuto mayoritariamente en su forma $\gamma-Bi_2O_3$ de simetría cúbica (14). En la figura 3 se señala la presencia de estas fases sobre un micrografía obtenida en MEB para una muestra sinterizada y pulida del material A.

Sin embargo, de acuerdo con los difractogramas de las figuras 1 y 2, existen diferencias en la evolución de las fases cristalinas de los materiales A y B, particularmente en lo que se refiere a la formación de la fase espinela. En el material B esta fase $Zn_7Sb_2O_{12}$ se aprecia claramente en muestras tratadas a 800°C, mientras que en el material A para esta misma temperatura la señal de espinela es aún incipiente. Este fenómeno se acentúa cuando aumenta la temperatura de tratamiento. El menor tamaño del MnO_2 en el material B (Tabla I), da lugar a un polvo de partida en el que la distribución de este dopante es más homogénea y, como consecuencia, la reacción de formación de la espinela en el material se generaliza a temperaturas inferiores. De acuerdo con esto, en el material B el control del crecimiento de los granos de ZnO será bastante más efectivo que en el material A. Tal situación se manifiesta en las

micrografías de las figuras 4 y 5, obtenidas mediante MEB para muestras de los materiales A y B respectivamente. La figura 5 muestra un tamaño medio de los granos de ZnO en el material B de $7.8 \pm 0.5\mu m$. El material A presenta un tamaño de grano mayor, $10.3 \pm 0.5\mu m$ (figura 4). Un análisis estadístico de la distribución del tamaño de grano del ZnO se muestra en las gráficas de la figura 6. La distribución de los distintos tamaños resulta más estrecha en el caso del material B. Se evidencia por tanto que la presencia más homogénea del MnO_2 en el polvo de partida, conduce a su vez a una mayor homogeneidad microestructural a través de su intervención en la formación de la fase espinela.

Las diferencias microestructurales observadas en ambos materiales tienen su reflejo en la respuesta eléctrica (figura 7). Como es conocido, el comportamiento no lineal de estas curvas puede describirse mediante la siguiente ecuación empírica (1,15):

$$I = kV^\alpha \quad [2]$$

donde V es el voltaje que se aplica al varistor (en voltios), I es la corriente que fluye a través de él (en miliamperios) y k es una constante que corresponde a una resistencia de tipo óhmico, lineal. De esta ecuación el coeficiente de no linealidad α se extrae matemáticamente:

$$\alpha = d(\log I) / d(\log V) \quad [3]$$

Los cálculos efectuados nos llevan a valores de $\alpha \approx 22$ para ambos materiales, es decir, la altura del potencial barrera en los bordes de grano eléctricamente activos no parece cambiar significativamente. Sin embargo, el voltaje de corte es más alto en el material B que en el material A: $V_B = 2.22 \pm 0.05$ kV/cm y $V_A = 1.92 \pm 0.05$ kV/cm (valores para una densidad de corriente de 5 mA/cm²). Es decir, $V_B \approx 1.16 V_A$. Considerando que la respuesta del material se puede asimilar a la conexión en serie de los microvaristores formados por los bordes de grano activos (16), se puede relacionar el aumento del voltaje de corte con la disminución del tamaño de grano (1,17):

$$V = d/g \cdot V_b \quad [4]$$

donde V es el voltaje de corte del varistor, d es el espesor, g es el tamaño de grano (luego d/g es el número de bordes de grano) y V_b es la altura del potencial barrera en cada borde de grano. De este modo, si la altura del potencial barrera es idéntica y se asume que todos los bordes de grano son activos, se tiene:

$$V_B/V_A \approx g_A/g_B \quad [5]$$

En este caso el tamaño de grano promedio del material A resulta ser: $g_A \approx 1.32 g_B$. Por lo tanto, el aumento del voltaje de corte es menor del esperado de acuerdo a la reducción del tamaño de grano promedio. Este resultado parece apuntar al efecto de la distribución de la fase secundaria rica en Bi³⁺, ya que la composición es la misma en ambos casos, y las fluctuaciones en el potencial barrera no justifican el grado de discrepancia. La fase rica en Bi₂O₃ está en estado líquido durante la sinterización del material y, por lo tanto, el volumen necesario para recubrir los granos de ZnO está en relación con la distribución del tamaño de grano. Parece lógico por tanto que, para un mismo volumen de fase líquida, el recubrimiento de los granos de ZnO sea más efectivo desde un punto de vista macroscópico en el material A, dando lugar a una mayor proporción de bordes de grano activos frente al número total de bordes de grano. Si en la ecuación [4] tomamos un valor típico de $V_b = 3$ voltios (1), el número de bordes de grano por centímetro (1/g) resulta ser 971 para el material A. Puesto que su voltaje de corte es 1.92kV, sólo 640 bordes de grano (66%) serán eléctricamente activos. Estos mismos cálculos para el material B dan 743 bordes de grano activos por centímetro (58%). En resumen, el efecto combinado de ambos factores, por un lado la disminución del tamaño de grano promedio en el material B y por otro, la mayor proporción de bordes de grano activos en el material A, provocan que el aumento de voltaje de un material respecto al otro no sea tan grande como lo esperado inicialmente.

4. CONCLUSIONES

Los resultados del presente trabajo indican que el manganeso además de incrementar el potencial de barrera del sistema varistor ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃, también juega un papel adicional en el control del número de barreras a través de la formación de la fase secundaria de estructura espinela, Zn₇Sb₂O₁₂. La mejor distribución del MnO₂ en el polvo de partida contribuye a aumentar la homogeneidad de la formación de dicha fase en el seno del material, y como consecuencia provoca una disminución del tamaño de grano del ZnO. Esto afecta también a la distribución de la fase rica en Bi₂O₃. El balance entre estos dos efectos proporciona un aumento del voltaje de corte del material, lo que representa un mejor comportamiento varistor.

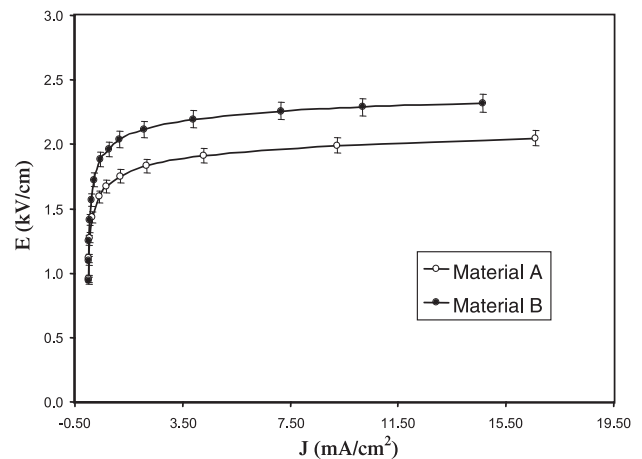


Fig. 7. Respuesta J-E característica para los materiales sinterizados A y B.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto COO 1999 AX012 financiado por la CICYT. Los autores agradecen a IKV S.A., Keraben S.A., e INAEL S.A. el apoyo prestado en la realización del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. D. R. Clarke. "Varistor Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [3] 485-502 (1999).
2. M. Elfving, R. Österlund, E. Olsson. "Differences in Wetting Characteristics of Bi₂O₃ Polymorphs in ZnO Varistor Materials". *J. Am. Ceram. Soc.* **83** [9] 2311-14 (2000).
3. E. Olsson, G. Dunlop, R. Österlund. "Development of Functional Microstructure during Sintering of a ZnO Varistor Material". *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [1] 65-71 (1993).
4. F. Greuter. "Electrically active interfaces in ZnO varistors". *Solid State Ionics* **75** 67-78 (1995).
5. E. Olsson, G. L. Dunlop, R. Österlund. "Development of interfacial microstructure during cooling of a ZnO varistor material". *J. Appl. Phys.* **66** [10] 5072-5077 (1989).
6. M. Matsuoka. "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics" *Jpn. J. Appl. Phys.* **10** [5] 736-746 (1971).
7. L. Hozer. "Metal-Oxide Varistors", pp. 44-108 en *Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects*. Ellis Horwood Series in Physics and its Applications, Chichester (England) 1994.
8. A. C. Caballero, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure, J. L. García Fierro. "Dopant Distribution and Grain Growth Control in BaTiO₃ Ceramics Doped with ZnO-SiO₂-P₂O₅". *J. Europ. Ceram. Soc.* **17** [10] 1223-1230 (1997).
9. A. C. Caballero, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure, Y. M. Chiang. "Grain Growth Control and Dopant Distribution in ZnO-Doped BaTiO₃". *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [4] 939-944 (1998).
10. M. Inada. "Microstructure of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics". *Jpn. J. Appl. Phys.* **17** [4] 673-677 (1978).
11. A. C. Costa, E. Guedes da Costa, L. N. Santana, L.R. Pontes. "Electrical characteristics of Ni₂O₃-doped ZnO-Bi₂O₃-Co₂O₃-MnO₂ varistor systems". *Cerâmica* **44** (287-288) 130-135 (1998).
12. L. Wu, C-Y. Shen, Y-C. Chen, Y-F. Wei, M-H. Chen, K-C Huang. "The Microstructure of ZnO varistor Doped with Antimony Oxide". *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** [11-A] 2850-2856 (1991).
13. A. C. Caballero. "Diseño de materiales basados en BaTiO₃ con microestructura controlada aplicables como condensadores cerámicos multicapa". Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (España) 1994.
14. H. Cerva, W. Russwurm. "Microstructure and Crystal Structure of Bismuth Oxide Phases in Zinc Oxide Varistor Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **71** [7] 522-530 (1988).
15. T. K. Gupta. "Application of Zinc Oxide Varistors". *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [7] 1817-1840 (1990).
16. K. O. Magnusson, S. Wiklund. "Interface formation of Bi on ceramic ZnO: A simple model varistor grain boundary". *J. Appl. Phys.* **76** [11] 7405-7409 (1994).
17. K. Eda. "Conduction mechanism of non-Ohmic zinc oxide ceramics". *J. Appl. Phys.* **49** [5] 2964-2972 (1978).

Recibido: 18.05.01

Aceptado: 10.10.01