

ESTUDIO DE CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS, MORFOLÓGICAS, COMPOSICIONALES Y ELÉCTRICAS DE VARISTORES COMERCIALES

EUGENIO GIRALDO*
GUILLERMO L. MIRANDA**
PABLO ABAD***

RESUMEN

Se reporta un estudio comparativo de productos existentes en el mercado, para definir criterios con respecto a los cuales se puedan comparar muestras obtenidas en investigación de varistores o definir estándares de control de calidad para consumidores. Se estudiaron características cristalográficas y morfológicas de varistores con diferentes voltajes de ruptura, presumiblemente de composición estándar de óxido de cinc, mediante DRX y SEM; se realizó el análisis químico cuantitativo y de caracterización eléctrica para obtener la curva característica I-V.

PALABRAS CLAVE: varistor; cerámica policristalina; cerámica semiconductor; microestructura.

ABSTRACT

A comparative market existing products study is presented to define criteria with regard of which samples obtained by varistor research can be compared or to define quality control standards for consumers. Crystallographic and morphologic characteristics of varistors with different break voltages were studied, presumably with standard composition of zinc oxide, through DRX and SEM; the quantitative chemical and electric characterization analyses were realized to obtain the characteristic curve I-V.

KEY WORDS: varistor; polycrystalline ceramics; semiconductor ceramics; microstructure.

* Físico, Universidad de Antioquia; estudiante de Maestría en Física, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Docente, Escuela de Ingeniería de Antioquia, EIA. pfgira@eia.edu.co.

** Físico, Universidad de Antioquia, estudiante de Maestría en Física, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Docente, Escuela de Ingeniería de Antioquia, EIA pfgmiranda@eia.edu.co.

*** Doctor en Física, Universidad Autónoma de Madrid, UAM, España. M. Sc en Física, Universidad de Puerto Rico, UPR, Puerto Rico. Ingeniero Civil, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Profesor, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. pdjabad@unal.edu.co.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se han desarrollado materiales cerámicos con propiedades mecánicas y eléctricas específicas, resultantes de la comprensión y manipulación de su microestructura y del desarrollo de técnicas controladas de procesamiento. Un caso particular de estos materiales son los varistores que, según el voltaje al que se encuentren sometidos, pueden conmutar su naturaleza eléctrica de aislante a conductor y regresar a su estado pasivo original, una vez superadas las condiciones de voltaje que originaron su transición. Este comportamiento hace que los varistores tengan una aplicación práctica como supresores de sobrevoltaje para proteger tanto líneas de transmisión como circuitos electrónicos.

A diferencia de los conductores óhmicos que presentan un comportamiento lineal descrito por la relación funcional $V=RI$ o $E=\rho J$, donde ρ es la resistividad del material y R la resistencia, los varistores presentan una respuesta no lineal con tres regiones típicas en la curva I-V característica [1] (figura 1).

Para un primer intervalo de valores de voltaje, el varistor presenta un comportamiento óhmico altamente resistivo, con valores de densidad de corrientes menores de 10^{-4} A/cm² [2]. Idealmente se espera que en esta región el varistor no conduzca corriente alguna evitando pérdidas de energía. Sin embargo, en la realidad, el varistor permite el paso

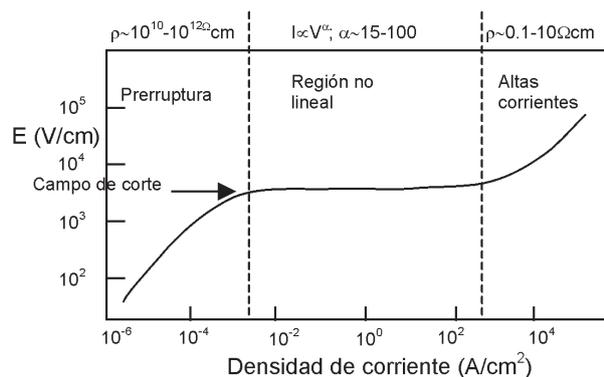


Figura 1. Curva densidad de corriente contra campo eléctrico característica de varistores

de corrientes conocidas como corrientes de fuga, que dependen de la temperatura del varistor. En esta región se encuentra que las corrientes de fuga registradas con voltaje alterno superan en cerca de dos órdenes de magnitud a las obtenidas con voltaje directo [2].

La segunda región de no linealidad representa el comportamiento característico del varistor. Está delimitada de la región anterior por el voltaje de corte o voltaje de conmutación [3], también denominado por algunos autores como voltaje de ruptura [4], que define el voltaje a partir del cual operaría como dispositivo de protección eléctrica. En esta región, ante pequeños aumentos de voltaje la corriente aumenta 6 ó 7 órdenes de magnitud [2]. Este comportamiento no lineal se suele modelar por la ecuación empírica $I=CV^\alpha$ [5], donde α y C son constantes, α se conoce como coeficiente de no linealidad del varistor. El caso óhmico se obtiene con $\alpha = 1$, y para un varistor ideal α tendría valor infinito [1]. Los valores del coeficiente de no linealidad en varistores de óxido de cinc varían de 20 a 100 [3], aunque se han reportado valores de 135 [6] y de 270 [7]. Los varistores comerciales presentan valores del coeficiente de no linealidad entre 20 y 80 [4]. En esta región la corriente es prácticamente independiente de la temperatura [8].

En la tercera región de remonte (“up-turn”) o de altas corrientes, el varistor adquiere nuevamente un comportamiento lineal similar al de la región de preruptura pero con una resistividad mucho menor, cuyo valor se encuentra entre 0,1 y 10 Ωcm . La densidad de corriente en esta región puede ser mayor de 10^3 A/cm² y está controlada por la impedancia de los granos de ZnO, por lo tanto, los dopantes que le modifican la microestructura son determinantes en la conducción en el rango de altas corrientes [2].

Los varistores, en un comienzo fabricados con SiC, tenían valores de α menores de 10, además de otras limitaciones [3]. Actualmente para la fabricación se usa una matriz de óxido de cinc [5] dopada con compuestos tales como: Al_2O_3 , Bi_2O_3 , CoO ,



CO_3O_4 , Cr_2O_3 , MgO , MnO , NiO , Sb_2O_3 , TiO_2 , Pr_2O_3 y La_2O_3 [9], composición que además de su facilidad de procesamiento agrega diferentes ventajas físicas, como una banda prohibida de energía grande, movilidad electrónica aceptable, alta pureza, valores de alfa entre 20 y 100, etc.; por tanto, los varistores de ZnO son exitosos para la producción en gran escala y atractivos para la investigación [3].

En un varistor de óxidos de cinc, bismuto, antimonio, cromo, manganeso y cobalto, en escala microestructural, se pueden distinguir el grano, el borde de grano, la fase intergranular [10] y cristales con estructura de espinela (figura 2) como los constituyentes del material, cada uno con un rol importante en el comportamiento del varistor [8].

Los granos están constituidos principalmente por el óxido de cinc, que tiene una estructura tipo wurtzita [3]. La resistividad del grano limita la conductividad en la región no lineal y en la de altas corrientes. Durante el tratamiento térmico, el óxido de cinc tiende a conformarse en granos con estructura cristalina y el bismuto tiende a segregarse en los bordes de grano [5].

2. CARACTERIZACIÓN DE LOS VARISTORES

Se escogieron como referencias siete varistores comerciales con voltajes de corte desde 17 V hasta 620 V, todos en forma de disco y con diferentes di-

ZnO

Espinela

Bi_2O_3

Figura 2. Microestructura de un varistor basado en ZnO

mensiones. A las muestras se les quitaron las cubiertas aislantes y los electrodos, para medir sus espesores y diámetros, y se les calculó la densidad por el método de Arquímedes utilizando una balanza Adam AAA 160 L. Las referencias y los resultados de estas mediciones se resumen en la tabla 1. En la figura 3 se presenta la relación entre el voltaje del varistor informado por el fabricante y el espesor, observándose una relación creciente del voltaje con el espesor.

Tabla 1. Referencias usadas

Referencia	Voltaje (V)	Densidad (g/cm^3)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)
S14K17	17	5,22	14,40	1,00
JNR-10D390K	39	5,32	10,10	1,00
S10K60	60	5,31	10,30	0,65
HEL-10D201K	130	5,50	10,00	0,95
NFV-20D201K	130	5,51	20,00	1,00
SAS-241KD20	240	5,40	19,80	1,25
TNR-23G102K	620	5,51	20,60	4,70

2.1 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM)

De cada referencia se obtuvieron muestras pulidas para su caracterización mediante análisis

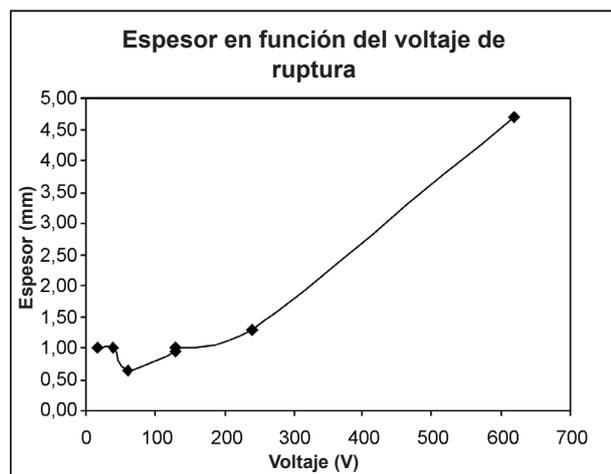


Figura 3. Curva del espesor contra voltaje de trabajo

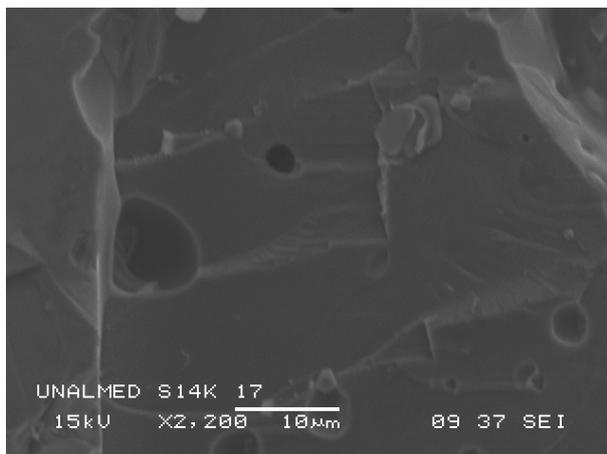
químico cuantitativo EDS. Algunas de estas muestras se fracturaron para obtener micrografía SEM de su estructura interna. Las muestras fueron cubiertas con oro mediante *sputtering* y fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5910 LV, y se obtuvieron micrografías a 2.000 aumentos que permitieron observar la morfología.

En la figura 4 (a), correspondiente al varistor de referencia S14K con voltaje de 17 V, se aprecia estructura con fractura concoidea y poros redondeados que oscilan entre $3\ \mu\text{m}$ y $9\ \mu\text{m}$, asociados posiblemente a gasificaciones. En la micrografía 4 b) del varistor de 39 V se aprecia una estructura similar a la anterior, en la que se pueden distinguir dos fases o morfologías, una amorfa con tamaños del orden de $50\ \mu\text{m}$ y otra cristalina cuyos granos oscilan entre $1\ \mu\text{m}$ y $7\ \mu\text{m}$. También son abundantes los poros redondeados con tamaños entre $1\ \mu\text{m}$ y $14\ \mu\text{m}$, que cubren más o menos el 2% del área analizada. Se pueden distinguir regiones con geometrías tabulares del orden de $50\ \mu\text{m}$ y regiones con fluencia o fusión parcial.

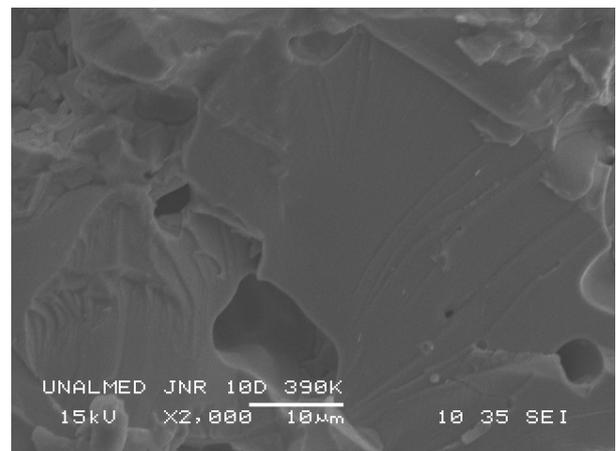
En la micrografía de la figura 5 a), correspondiente al varistor S10K60 con voltaje de 60 V, se observa menor cantidad de poros aparentemente asociados a procesos de sinterización, con tamaños del orden de $6\ \mu\text{m}$. También se pueden clasificar dos

grupos de granos, unos redondeados de tamaños entre $10\ \mu\text{m}$ y $15\ \mu\text{m}$ y otros alargados del orden de $2\ \mu\text{m}$. Se observan estructuras tipo tabloide con tamaños entre $1\ \mu\text{m}$ y $2\ \mu\text{m}$ en el interior de poros y zonas de segregación de fase líquida con tamaños que oscilan entre $4\ \mu\text{m}$ y $8\ \mu\text{m}$. El varistor de referencia NFV-20D201K de la figura 5 b) presenta en su microestructura poros asociados a sinterización y gases confinados con tamaños que oscilan entre $2\ \mu\text{m}$ y $6\ \mu\text{m}$. Se observan granos redondeados grandes con tamaños que oscilan entre $9\ \mu\text{m}$ y $20\ \mu\text{m}$ y estructuras granulares pequeñas bien sinterizadas con tamaños entre $1\ \mu\text{m}$ y $2\ \mu\text{m}$. Se aprecia segregación en contornos de grano.

Para el varistor HEL-10D201K de la figura 6 a) se observa sinterización total y baja porosidad asociada, fractura concoide en granos grandes y estructuras vacías dejadas por granos arrancados en la fractura. El tamaño de los granos grandes oscila entre $5\ \mu\text{m}$ y $11\ \mu\text{m}$ y los pequeños entre $2,5\ \mu\text{m}$ y $4,5\ \mu\text{m}$. Se pueden ver segregaciones en bordes de grano, poros confinados y segregaciones de fase líquida del orden de $3\ \mu\text{m}$. Para el varistor SAS-241KD20 de la figura 6 b) se observa un material bien sinterizado con poros que representan más o menos el 1% del área, con tamaños entre $3\ \mu\text{m}$ y $7\ \mu\text{m}$ asociados al proceso de sinterización. Se distinguen granos redondeados

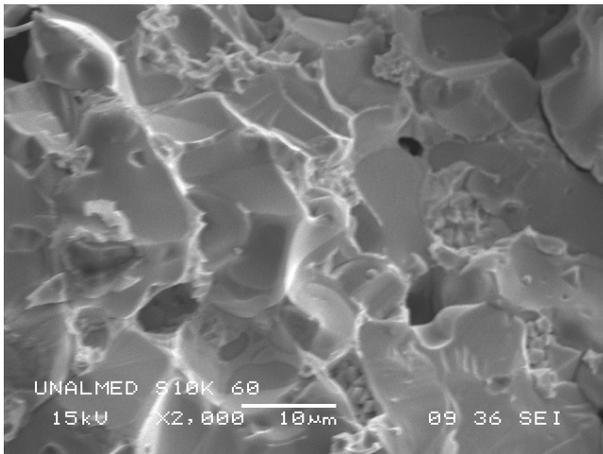


a)

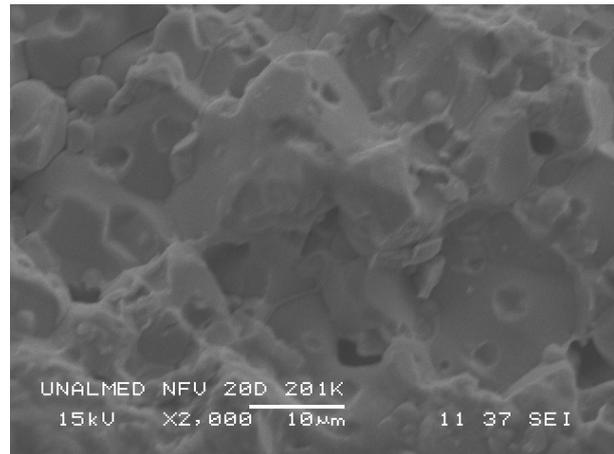


b)

Figura 4. Micrografías SEM a) Varistor de 17 V b) Varistor de 39 V



a)



b)

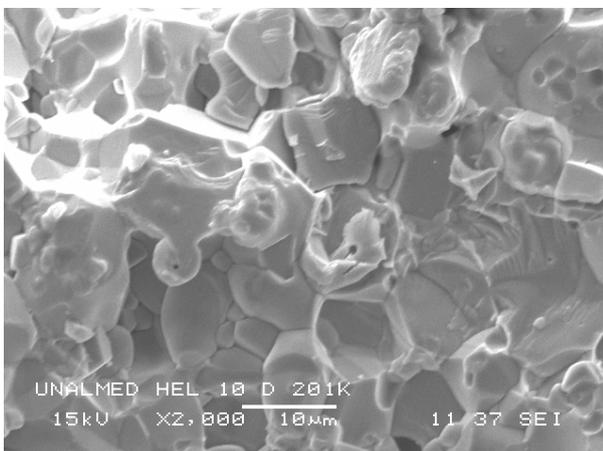
Figura 5. Micrografías SEM a) varistor de 60 V b) Varistor de 130 V

y amorfos entre $12\ \mu\text{m}$ y $16\ \mu\text{m}$ y otros policristalinos pequeños asociados a otras morfologías con tamaños del orden de $3\ \mu\text{m}$.

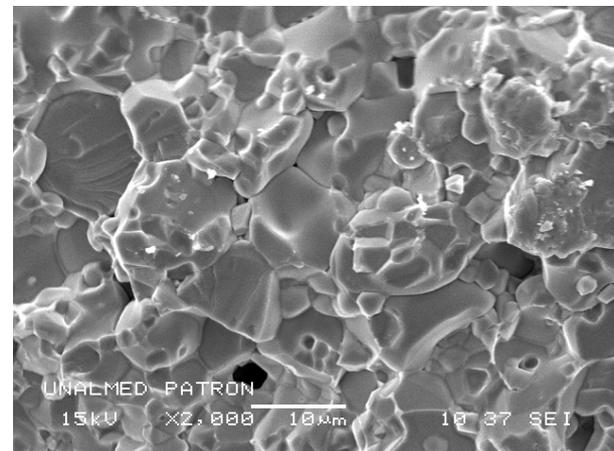
En la imagen correspondiente al varistor TNR-23G102K de la figura 7 se aprecia un material bien sinterizado con baja porosidad, tamaño de poro del orden de $2\ \mu\text{m}$ y zonas con fluencia, presencia de

granos grandes de tamaños entre $4\ \mu\text{m}$ y $15\ \mu\text{m}$, poca fractura vítrea, estructura policristalina dominante y granos sinterizados cristalizados.

Para el análisis EDS se usó una región amplia que permitiera determinar la composición global de cada muestra, explorando la presencia de Sn, Pr, La y Ti, sin detectarlos.



a)



b)

Figura 6. Micrografías SEM a) Varistor de 130 V b) Varistor de 240 V

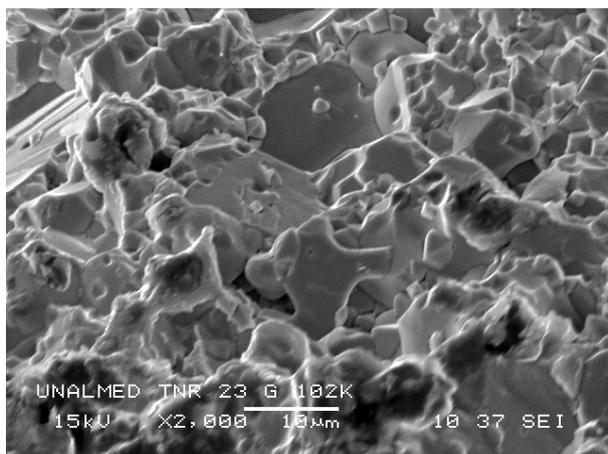


Figura 7. Micrografías SEM del varistor de 620 V

2.2 Análisis cristalográfico por difracción de rayos X

A todas las muestras se les hizo el registro de RX en polvo, una vez fueron maceradas en mortero de ágata. El equipo utilizado fue un Rigaku Miniflex utilizando radiación $K-\alpha$ del cobre. El análisis mostró

que todas las muestras presentan alta cristalinidad con picos bien definidos.

Como se aprecia en la superposición de registros de la figura 8, en las muestras S14K17, JNR-10D390K, S10K60 y SAS-241KD20, la única fase identificada con gran precisión corresponde a ZnO, cincita (registro de la base de datos PDF # 050664).

Los difractogramas de las muestras TNR-23G102K, HEL-10D201K y NFV-20D201K de la figura 9 indican una mezcla de cincita, la fase tipo espinela $Zn_7Sb_2O_{12}$ (registro PDF #741858) y otra fase no identificada. La coincidencia de los difractogramas con la fase Bi_2O_3 , silenita (PDF # 060312) no es muy exacta, lo cual indica la presencia del bismuto en fase amorfa.

2.3 Caracterización eléctrica. Curva característica I-V (E-J).

Utilizando los electrodos originales de las muestras, se procedió a su caracterización eléctrica

Tabla 2. Resultados del análisis EDS para las muestras seleccionadas

ELEMENTOS	REFERENCIAS						
	S14K17	JNR-10D390K	S10K60	HEL-10D201K	NFV-20D201K	TNR-23G102K	SAS-241KD20
	%W						
O	22,00	28,52	29,55	25,86	28,59	18,98	10,60
Zn	69,17	55,63	55,10	59,04	56,88	61,97	75,65
Bi	8,07	12,24	14,39	9,79	12,52	11,01	7,84
Sb		1,56		2,51	0,96	5,63	3,97
Co		2,04		2,34	0,66	1,67	0,73
Mn			0,96		12,52	0,74	0,51
Cr	0,75			0,46	0,09		0,70
	% Atómico						
O	55,31	65,07	66,65	61,33	65,15	52,14	34,4
Zn	42,56	31,06	30,37	34,27	31,72	41,67	60,1
Bi	1,55	2,14	2,48	1,78	2,18	2,03	1,95
Sb		0,47		0,78	0,29	2,03	1,69
Co		1,46		1,51	0,41	1,24	0,64
Mn			0,63		0,19	0,59	0,49
Cr	0,58			0,43	0,07		0,7

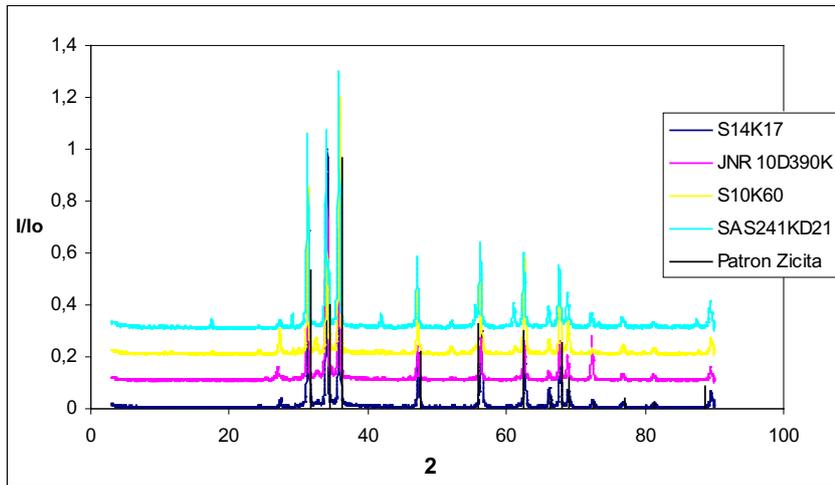


Figura 8. Identificación de fases por difracción de RX

con voltaje directo (DC), para ello se usó una fuente de corriente marca Hatkit Regulated H. V. Power Supply Model IP-17 con un intervalo de voltajes entre 0 V y 400 V, a una corriente máxima de 100 mA. Las lecturas de voltaje y corriente se realizaron con dos multímetros Uni Volt DT-888. Los resultados de las medidas se resumen en los gráficos de la figura 10.

Los puntos en rojo corresponden a la caracterización eléctrica suministrada por el fabricante

de la referencia SAS-241KD20. Al comparar estos datos reportados en el catálogo LAUBE Technology [13] con los obtenidos en la región de no linealidad, se encuentra una diferencia que oscila entre el 2% y el 4%, lo cual indica un alto grado de confiabilidad de las mediciones. Los valores del coeficiente de linealidad α fueron calculados realizando regresión polinómica a los datos obtenidos en la región de no linealidad mediante el método de mínimos cuadrados, y se obtuvo en todos los casos un coeficiente de

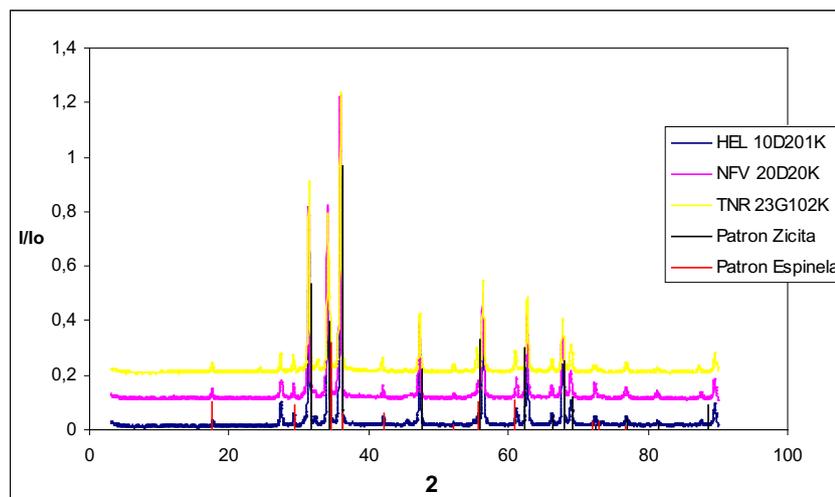


Figura 9. Identificación de fases por difracción de RX

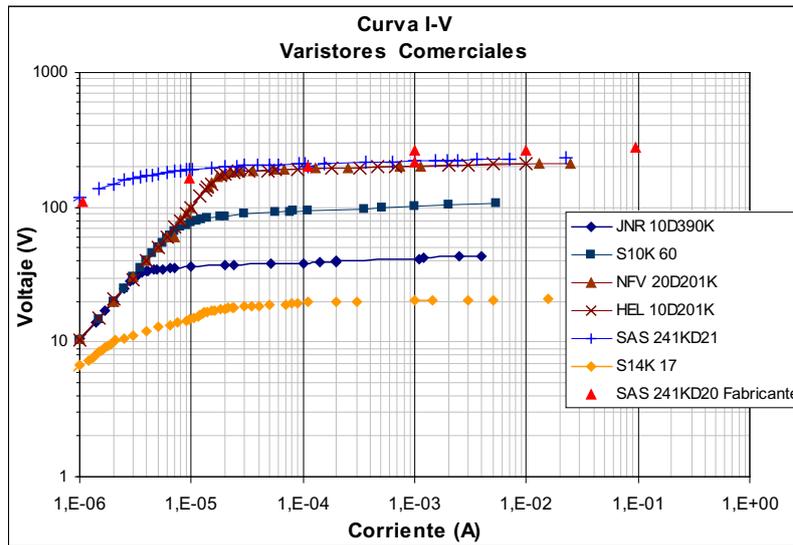


Figura 10. Resultado de la caracterización eléctrica de los varistores comerciales en estudio

correlación superior a 0,99. Los voltajes de conmutación fueron calculados a partir del valor del campo eléctrico obtenido cuando la densidad de corriente toma los valores 0,5 mA/cm², 0,38 mA/cm² y 0,1 mA/cm². Los resultados de estos cálculos se resumen en la tabla 3 de caracterización eléctrica.

Los voltajes de conmutación calculados siguiendo el procedimiento descrito para las diferentes densidades de corriente presentan pocas diferencias, en tanto que estos valores con respecto al voltaje de varistor reportado por el fabricante presentan diferencias muy amplias en algunos varistores.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La morfología de los varistores observada en orden ascendente de voltaje evoluciona mostrando que progresivamente la porosidad disminuye y la sinterización mejora, en tanto que el tamaño de grano se hace menor para los voltajes superiores.

Las referencias muestran una densidad volumétrica promedio de 5,4 g/cm³ ± 0,1 g/cm³ presentando valores mayores para las muestras de voltajes más altos, lo cual coincide con una disminución de la porosidad, mejoramiento de la sinterización y menor tamaño de grano detectados por SEM.

Tabla 3. Caracterización eléctrica

Referencia	Voltaje (V)	α	V_b a $E_{0,5}$ (V)	V_b a $E_{0,38}$ (V)	V_b a $E_{0,1}$ (V)
S14K17	17	21	38	37,6	35
JNR-10D390K	39	31	51	51	48
S10K60	60	28	128	127	121
HEL-10D201K	130	43	231	230	223
NFV-20D20K	130	53	230	230	223
SAS-241KD20	240	51	255	253	247
TNR-23G102K	620	-	-	-	-



Los resultados del análisis EDS indican para todas las muestras la presencia mayoritaria de Zn y de O, la presencia significativa de Bi y de por lo menos un cuarto elemento. Estas composiciones se hacen más complejas para los varistores de mayor voltaje, con presencia en bajas proporciones de Sb, Mn, Co y Cr.

La fase identificada con gran precisión en todos los varistores corresponde a ZnO, cincita, resultado que concuerda con el análisis composicional descrito. En las muestras de más alto voltaje, también se detectó una mezcla de cincita, con la fase tipo espinela $Zn_7Sb_2O_{12}$ en tanto que la fase Bi_2O_3 , silenita, no fue identificada.

Los coeficientes de no linealidad α varían en el intervalo de 20 a 50, situándose entre los reportados en la literatura para varistores de cinc ($20 \leq \alpha \leq 100$), y muestran una tendencia a aumentar con el voltaje del varistor. La confiabilidad del procedimiento de medición eléctrica se validó por comparación con un registro reportado por el fabricante que indicó una diferencia entre el 2% y el 4%.

4. CONCLUSIONES

En resumen, los varistores comerciales caracterizados tienen una composición de ZnO con Bi, Mn, Cr, Sb o Co en porcentajes cercanos a la composición propuesta por Matsuoka [5], e igual sucede con los valores de los coeficientes de no linealidad que se encuentran entre los valores reportados para estas composiciones. La morfología es la convencional policristalina con granos de ZnO inmersos en una matriz amorfa con Bi. La dependencia del voltaje del varistor con el espesor de la muestra es directamente proporcional e independiente del área.

El comportamiento de varistor se registra en cerámicas que pueden variar, desde una sinterización pobre con porosidad apreciable hasta materiales compactos resultantes de un proceso de sinterización controlado para varistores de mayores especificaciones. Igualmente, junto a esta mayor

densificación, la composición tiende a volverse más compleja para varistores con voltaje mayor.

Las diferencias entre los voltajes reportados por los fabricantes y los obtenidos de la caracterización eléctrica se pueden explicar teniendo en cuenta que no todos los fabricantes informan las mismas especificaciones para sus productos. Por ejemplo, para la referencia HEL-10D201K el fabricante reporta un voltaje estimado en AC rms de 130 V y DC de 170 V y un voltaje de varistor en el intervalo 185V-225 V [14], y el voltaje calculado con $E_{0,1}$ según la caracterización hecha es de 223 V, que está dentro de las especificaciones. Otro ejemplo lo constituye la referencia JNR-10D390K para la cual, según el fabricante, el voltaje del varistor es 39 V en el intervalo 35 V-43 V calculado con $E_{0,1}$, pero sin especificar si se midió con AC o DC, lo que no permite hacer una comparación con los resultados obtenidos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al profesor Carlos Paucar por su colaboración en los análisis de las micrografías SEM, al Instituto de Física de la Universidad de Antioquia por permitirles hacer la caracterización eléctrica, al DIME y al Grupo de Cerámicos y Vítreos de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por la financiación de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Levinson, L. M. and Philipp, H. R. Zinc oxide varistors: a review. *Ceramic Bulletin* V. 65 No. 4 (1996).
- [2] Gupta, T. K. Application of zinc oxide varistors. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 [7] (1990) 1817-1840.
- [3] Peiteado, M. Varistores cerámicos basados en óxido de cinc. *Bol. Soc. Esp. Ceram* V. 44 [2] (2005) 77-87.
- [4] Alvarez-Fregoso, O.; Chávez J. A.; Aguilar H. y Díaz, H. M. Elaboración y caracterización de varistores cerámicos. *Superficies y Vacío* 3 (1991) 73-77.
- [5] Matsuoka, M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 (No. 6) (1971) 736-746.
- [6] Zhang, J.; Cao, S.; Zhang, R.; Yu, L. and Jing, C. Effect of fabrication conditions on I-V properties for

- ZnO varistor with high concentration additives by sol-gel technique. *Current Applied Physics* 5 (2005) 381-386.
- [7] Durán, P.; Tartaj, J. and Moure C. Fully dense, fine-grained, doped zinc oxide varistors with improved nonlinear properties by thermal processing optimization. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 86 [8] (2003) 1326-1329.
- [8] Clarke D. R. Varistor ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 82 No. 3 (1999) 485-502.
- [9] Williams, P.; Krivanek, O. L. and Thomas, G. Microstructure-property relationship of rare-earth-zinc-oxide varistors. *J. Appl. Phys.* 51(7) (1980) 3930.
- [10] Hozer, L. Semiconductor ceramic, grain boundary effects. Ellis Horwood, England 1994.
- [11] Lee J. R.; Chiang, Y. M. and Ceder, G. Pressure-thermodynamic study of grain boundaries: Bi segregation in ZnO. *Acta Mater.* V. 45 No. 3 (1997) 1247-1257.
- [12] Cerva, H. and Russwurm, W. Microstructure and crystal structure of bismuth oxide phases in zinc oxide varistor ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 73 (No. 7) (1988) 522-530.
- [13] Catálogo LAUBE Technology. Metal oxide varistor catalogs en www.laube.com/catalogs/ Consultada en agosto de 2006.
- [14] CSA International Certification Record by Hongzhi Enterprises Ltd. tomado de <http://www.hongzhi.net.co> Consultada en agosto de 2006.
- [15] Ceramate suppressors metal oxide varistor. New Chien Wei Electronics Co., Ltd. En <http://www.jt-capacitor.com.tw>. Consultada en agosto de 2006.