Incorporación de la fase $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ previamente sintetizada en varistores cerámicos basados en ZnO

M. PEITEADO, J. F. FERNANDEZ, A. C. CABALLERO

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

Una de las reacciones que tiene lugar durante la sinterización de varistores cerámicos basados en el sistema $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ es la formación de la fase $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, de estructura tipo espinela, que ocurre en el intervalo de temperaturas comprendido entre 900 y 1100°C, dependiendo de la composición específica del material. Esta fase es la responsable del control del crecimiento de grano y su distribución en el seno del material como una segunda fase dispersa en la matriz mayoritaria de granos de ZnO determinará la cinética del crecimiento de los granos. Sin embargo, el proceso de nucleación y crecimiento de esta fase resulta difícil de controlar cuantitativamente, aspecto que se refleja en las características finales del dispositivo varistor obtenido. En el presente trabajo se analiza el efecto de la incorporación de la fase espinela previamente sintetizada a partir de los óxidos de zinc y antimonio. El análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de la microestructura de muestras sinterizadas a diferentes temperaturas, revela un mayor control microestructural en los materiales en los que se ha incorporado la espinela sintetizada. La respuesta Intensidad-Voltaje de estos materiales es coherente con las características microestructurales obtenidas, observándose una mayor reproducibilidad en el material.

Palabras clave: varistor, microestructura, espinela, bordes de grano.

Incorporation of $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ spinel phase previously synthesized on ZnO ceramic varistors.

During the sintering process of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ based varistors, different reactions take place. The formation of the $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ spinel phase occurs between 900 and 1100°C depending on the composition of the material. The spinel phase acts as ZnO grain growth inhibitor and its distribution on the whole material as a secondary phase in the matrix of ZnO grains determines the kinetics of grain growth. However, it is difficult to control the nucleation and growth of this phase, and this concerns on the final grain size and consequently on the characteristics of the varistor device. The present study has focused on the incorporation of the previously synthesized spinel phase. Scanning Electronic Microscopy analysis of sintered samples reveals a better control of microstructure in those materials with the synthesized spinel phase. The electrical behaviour of these materials agrees with the microstructural features and a greater reproducibility is observed.

Key words: varistor, microstructure, spinel, grain boundary

1. INTRODUCCION

Los varistores cerámicos basados en óxido de zinc son sistemas multicomponente caracterizados por un comportamiento eléctrico intensidad-voltaje no lineal, que se emplean como dispositivos protectores frente a sobretensiones transitorias y estabilizadores de voltaje en circuitos electrónicos (1,2,3). 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, constituida por granos de ZnO semiconductores separados por una fase intergranular aislante, rica en bismuto, de tal manera que en los bordes de grano se establecen barreras de potencial frente a la conducción eléctrica (4,5); los electrones sólo adquieren la energía suficiente para atravesar las barreras de potencial de los bordes de grano eléctricamente activos cuando el voltaje entre los electrodos del varistor es superior a un determinado valor característico del material, denominado *voltaje de corte* del varistor. El desarrollo de las uniones nanométricas $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ eléctricamente activas, tiene lugar durante el pro-

ceso de sinterización, en el que la formación de fases secundarias y los procesos de difusión en estado sólido y líquido juegan un papel crítico (3,6). En el inicio de la sinterización, llevada a cabo en atmósfera de aire, se forma una fase intermedia con estructura tipo pirocloro, $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{4/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_6$, que a temperaturas más elevadas se transforma en la fase espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, por medio de reacciones que dependen de la relación Bi/Sb, y que se ven modificadas por la presencia de los otros óxidos minoritarios (7,8).

La fase espinela es la responsable de controlar el crecimiento de los granos de ZnO y su distribución en el seno del material resulta clave para alcanzar un alto grado de homogeneidad en la distribución del tamaño de los granos, hecho este que afecta directamente a las propiedades eléctricas del material

(9,10,11). Cuando es preciso un control muy estricto del tamaño de grano final del material, es necesario recurrir a un doble tratamiento térmico con el objeto de formar primero la fase espinela y proceder a la sinterización después, garantizando de este modo la presencia de espinela desde el inicio de la sinterización y un mejor control en el crecimiento de grano (1,12). Sin embargo, la volatilización parcial de bismuto durante estos tratamientos puede afectar negativamente a las propiedades eléctricas del material final (13). En este marco, en el presente trabajo se ha estudiado la incorporación de la fase espinela previamente sintetizada en la composición de partida del material varistor, con el objeto de conseguir el mismo efecto sobre el crecimiento de los granos de ZnO , pero evitando la presencia de bismuto y su volatilización parcial en el primer tratamiento térmico realizado sobre la composición completa.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los materiales

La síntesis de la fase espinela $\text{Zn}_{6,99}\text{Sb}_{2,01}\text{O}_{12}$ se realizó partiendo de cantidades estequiométricas de los correspondientes óxidos de zinc y antimonio, a una temperatura de 900°C durante 4 horas. El polvo sintetizado se corresponde mayoritariamente con la fase $\text{Zn}_{6,99}\text{Sb}_{2,01}\text{O}_{12}$ (~93%), aunque también se observan restos de ZnO que ha quedado sin reaccionar (~4%) y de otra fase intermedia, ZnSb_2O_6 , que se forma a temperaturas inferiores (~3%) (Figura1).

A continuación se prepararon los dos materiales de estudio utilizando una composición característica de polvo varistor extraída de la literatura (6,14,15): 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 , para el material denominado material SE. El otro material, material CE, se obtuvo partiendo de esta misma composición pero añadiendo previamente la fase espinela sintetizada en lugar de las cantidades correspondientes de ZnO y Sb_2O_3 . En todos los casos, se emplearon materias primas de una pureza superior al 99.99%. La homogeneización de las dos mezclas de óxidos se llevó a cabo en medio etanólico mediante agitación energética. Los polvos obtenidos se secaron en estufa a 60°C y se tamizaron por debajo de las 100 μm . Para la caracterización eléctrica y microestructural de ambos materiales, se prensaron discos de 3 mm de altura por 15 mm de diámetro, mediante prensado uniaxial a una presión de referencia de 800 Kg/cm^2 . Finalmente se llevó a cabo la sinterización de las muestras a temperaturas de 1160, 1180, y 1200°C durante 2 horas.

2.2 Caracterización de las muestras

La evolución de las fases cristalinas en función de la temperatura de sinterización, se realizó 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 se determinó por el método de Arquímedes por inmersión en agua y en todos los casos se alcanzaron densidades finales en el rango 5.60-5.65 g/cm^3 . La microestructura de los materiales se observó mediante 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

Fig 1. Diagrama de DRX para la fase espinela sintetizada a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$. ▽: $\text{Zn}_{6,99}\text{Sb}_{2,01}\text{O}_{12}$ ★: ZnSb_2O_6 ●: ZnO .

método de intercepción sobre las micrografías obtenidas en MEB empleando un analizador de imágenes. La estadística se realizó sobre un número aproximado superior a 900 granos. La respuesta I-V en corriente continua se obtuvo sobre muestras electrodadas con pintura de plata tratada a 120°C 2 horas, por medio de una unidad multímetro Keithley 2410 provista de una fuente de alto voltaje de 1100 voltios. Los valores del *Voltaje de corte* se midieron para un valor fijo de densidad de corriente de $5\text{mA}/\text{cm}^2$ y los *Coefficientes de no linealidad α* para el rango entre 5 y $20\text{mA}/\text{cm}^2$.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En las figuras 2 y 3 se muestran los resultados del análisis de DRX para muestras en polvo de los materiales CE y SE. A temperatura ambiente, en el diagrama de difracción del material SE (Fig.2) se observan las señales correspondientes al ZnO , fase mayoritaria, junto a picos de menor intensidad que se identifican con los óxidos de bismuto y antimonio presentes. Estas últimas señales son sustituidas por las de la fase espinela $\text{Zn}_{6,99}\text{Sb}_{2,01}\text{O}_{12}$ que se forma durante la sinterización del material a las temperaturas de tratamiento estudiadas, 1160, 1180 y 1200°C . Por su parte los difractogramas del material CE (Fig.3) muestran cómo a temperatura ambiente no existe señal alguna del óxido de antimonio y sí de la fase espinela $\text{Zn}_{6,99}\text{Sb}_{2,01}\text{O}_{12}$ sintetizada; al sinterizar este material, los diagramas de difracción que se obtienen presentan señales prácticamente idénticas a las del otro material, por lo tanto, de una manera cualitativa, las fases cristalinas presentes en la microestructura de las muestras sinterizadas son las mismas en los dos materiales de estudio, lo cual es coherente con su idéntica composición nominal. Esto se pone de manifiesto al analizar ambos materiales mediante MEB, sobre muestras pulidas y atacadas químicamente. Las micrografías obtenidas para el material SE (Fig.4) muestran una evolución creciente del tamaño de los granos de ZnO con el aumento de la temperatura de sinterización, y de igual modo se comportan las muestras del material CE (Fig.5).

Fig 2. Evolución de las fases cristalinas con la temperatura para el material SE. Z: ZnO Bi: Bi_2O_3 Sp: $\text{Zn}_{6.99}\text{Sb}_{2.01}\text{O}_{12}$ Sb: Sb_2O_3 .

Fig 3. Evolución de las fases cristalinas con la temperatura para el material CE. Z: ZnO Bi: Bi_2O_3 Sp: $\text{Zn}_{6.99}\text{Sb}_{2.01}\text{O}_{12}$.

Fig 4. Evolución de la microestructura del Material SE con respecto a la temperatura de sinterización. A)1160°C B)1180°C C) 1200°C.

Fig 5. Evolución de la microestructura del Material CE con respecto a la temperatura de sinterización. A)1160°C B)1180°C C) 1200°C.

TABLA I. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE AMBOS MATERIALES EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN.

	Temperatura de sinterización	Tamaño medio de grano ($\pm 0.2 \mu\text{m}$)	Voltaje de corte (V/cm)	α varistor
Material SE	1160°C	5.5	2432	51
	1180°C	7.1	2340	54
	1200°C	7.7	2213	51
Material CE	1160°C	7.7	2265	50
	1180°C	8.2	2120	53
	1200°C	8.5	1985	46

 Fig 6. Variación del tamaño medio de grano de ZnO (en μm) con la temperatura de sinterización.

La Tabla I resume los valores del tamaño medio de los granos de ZnO para las muestras estudiadas de ambos materiales, y su representación gráfica, tamaño medio de grano frente a temperatura de sinterización, se muestra en la Figura 6. De estos datos se deduce que para una misma temperatura de tratamiento, el material CE siempre da lugar a tamaños de grano superiores a los del material SE, donde la espinela se ha formado durante las reacciones de la sinterización. Parece evidente por tanto que cuando la fase espinela se forma *in situ* el control sobre el crecimiento de los granos de ZnO resulta más efectivo que cuando se añade inicialmente en la composición de partida, lo cual obedece a una mejor distribución en el seno del material de la espinela reactiva frente a la sintetizada. Un análisis más detallado de la distribución del tamaño de grano a las distintas temperaturas estudiadas, nos muestra también cómo dicha distribución siempre es más estrecha en el caso de las muestras del material SE, (3-4 μm , Fig.7) que en las del material con la fase espinela sintetizada, material CE (5-7 μm , Fig.8), confirmando que el control sobre el crecimiento de los granos es más efectivo cuando la espinela se forma durante la sinterización.

Sin embargo, el análisis microestructural también revela una diferencia de comportamiento de ambos materiales respecto a la temperatura de sinterización; a parte de las diferencias en el tamaño medio de los granos de ZnO para una misma temperatura de tratamiento, la Figura 6 indica que la evolución creciente de dicho tamaño medio de grano con la temperatura es más suave en el material que contiene la fase espinela sintetizada, material CE, que en el material con la espinela

 Fig 7. Distribución del tamaño de grano (en μm) para el Material SE a las distintas temperaturas de sinterización estudiadas.

 Fig 8. Distribución del tamaño de grano (en μm) para el Material CE a las distintas temperaturas de sinterización estudiadas.

formada *in situ*, material SE (Tabla I). En la Figura 9 se muestran los resultados de la caracterización eléctrica de los dos materiales. Junto a la representación gráfica, los parámetros eléctricos que describen la respuesta I-V del material varistor se resumen en la Tabla I; las diferencias en los valores de *Coficiente de no linealidad* α no son muy significativas, lo cual supone que la altura del potencial barrera en los bordes de grano eléctricamente activos es muy similar en uno y otro material. Y algo parecido ocurre con el comportamiento de ambos materiales en la zona de conducción lineal, definido por los valores de las *Corrientes de fuga*, también muy similares en todas las temperaturas ensayadas ($\sim 10^{-2}$ mA/cm²). Donde sí se observan diferencias es en los valores del *Voltaje de corte*, que siempre resultan superiores para el material SE frente a los del material CE para una misma temperatura de sinterización. 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 por medio de la siguiente ecuación empírica (1,17):

$$V_{\text{teórico}} = d/g \cdot V_b \quad [3]$$

donde $V_{\text{teórico}}$ sería 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. Si en la ecuación [3] tomamos un valor típico de $V_b = 3$ voltios (1), podemos construir una nueva tabla de datos, Tabla II, en la cual se observan diferencias entre los valores teórico y experimental del voltaje de corte. Estas diferencias son más acentuadas en el caso del material SE. La explicación hay que encontrarla en el cálculo del porcentaje del número de bordes de grano eléctricamente activos, que son aquellos que contribuyen de manera eficaz al comportamiento varistor del material (7). Partiendo de la ecuación [3], el número de bordes de grano vendría dado por el cociente d/g y el número de bordes eléctricamente activos por el cociente V_{exp}/V_b con $V_b = 3$ voltios. La Tabla III muestra el resultado de estos cálculos: para el material CE el porcentaje de bordes de grano eléctricamente activos alcanza un valor máximo (58%) en todo el rango de temperaturas ensayadas; en cambio para el material SE con la espinela formada durante la sinterización, este valor máximo de bordes de grano activos en porcentaje, sólo se alcanza a temperaturas de sinterización superiores a 1160°C. Este resultado está de acuerdo con la diferencia de comportamiento que se observaba en la evolución del tamaño medio de grano con la temperatura, mucho menos pronunciada, y controlable de cara a la reproducibilidad del material, cuando la fase espinela se incorpora en la composición de partida.

4. CONCLUSIONES

Los procesos que conllevan la formación, nucleación y crecimiento de la fase espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ responsable del control del crecimiento de los granos de ZnO durante la sinterización de un varistor cerámico basado en ZnO, resultan difíciles de controlar cuantitativamente y esto repercute directamente en las propiedades eléctricas del material. La incorporación de la fase espinela previamente sintetizada en el material varistor reduce los parámetros críticos de la sinterización reactiva y permite un mayor control de la conformación de la microestructura, observándose una mayor reproducibilidad en el material como consecuencia de una mayor homogeneidad microestructural.

Fig 9. Respuesta eléctrica (I-V) de ambos materiales en función de la temperatura de sinterización.

Tabla II. CÁLCULO DEL VOLTAJE DE CORTE TEÓRICO ($V_{\text{teórico}}$) MEDIANTE LA ECUACIÓN EMPÍRICA $V = d/g \cdot V_b$, TOMANDO UN VALOR ESTÁNDAR DEL POTENCIAL DE BARRERA $V_b = 3$ VOLTIOS.

	Temperatura de sinterización	Tamaño de grano, g ($\pm 0.2 \mu\text{m}$)	$V_{\text{teórico}}$ (voltios)	$V_{\text{experimental}}$ (voltios)
Material SE	1160°C	5.5	797	357
	1180°C	7.1	653	363
	1200°C	7.7	635	361
Material CE	1160°C	7.7	570	331
	1180°C	8.2	532	310
	1200°C	8.5	539	304

Tabla III. ESTIMACIÓN DEL NÚMERO DE BORDES DE GRANO ELÉCTRICAMENTE ACTIVOS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN.

	Temperatura de sinterización	Bordes de grano	Bordes eléctricamente activos	Porcentaje de bordes activos
Material SE	1160°C	1808	811	45%
	1180°C	1404	780	56%
	1200°C	1299	738	57%
Material CE	1160°C	1300	755	58%
	1180°C	1215	707	58%
	1200°C	1174	662	57%

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto C00 1999 AX012 (CICYT). Los autores agradecen a INAEI S.A, KERABEN S.A, IQB S.A, IKV S.A., y al CSIC, el apoyo prestado en la realización del trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. D. R. Clarke. "Varistor Ceramics". J. Am. Ceram. Soc. **82** [3] 485-502 (1999).
2. M. Matsuoka. "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics" Jpn. J. Appl. Phys. **10** [5] 736-746 (1971).
3. T. K. Gupta. "Application of Zinc Oxide Varistors". J. Am. Ceram. Soc. **73** [7] 1817-1840 (1990).
4. M. Elfving, R. Österlund, E. Olsson. "Differences in Wetting Characteristics of Bi_2O_3 Polymorphs in ZnO Varistor Materials". J. Am. Ceram. Soc. **83** [9] 2311-14 (2000).
5. 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).
6. 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).
7. F. Greuter. "Electrically active interfaces in ZnO varistors". Solid State Ionics **75** 67-78 (1995).
8. 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).
9. Z. Brankovic, G. Brankovic, D. Poleti, J.A. Varela. "Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases". Ceramics International **27** 115-122 (2001).
10. Y. S. Lee, T. Y. Tseng. "Effects of spinel phase formation in the calcination process on the characteristics of ZnO-glass varistors". J. Mater. Sci. Mater. Elec. **8** 115-123 (1997).
11. N. Daneu, A. Recnik, S. Bernik, D. Kolar. "Microstructural Development in SnO_2 -Doped ZnO- Bi_2O_3 Ceramics". J. Am. Ceram. Soc. **83** [12] 3165-71 (2000).
12. 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.
13. M. Peiteado, J. F. Fernández, M. Villegas, A. C. Caballero. "Influencia del tamaño de partícula del MnO_2 en la evolución microestructural de varistores cerámicos basados en ZnO". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. **40** [6] 435-438 (2001).
14. M. Inada. "Microstructure of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics". Jpn. J. Appl. Phys. **17** [4] 673-677 (1978).
15. A. C. Costa, E. Guedes da Costa, L. N. Santana, L.R Pontes. "Electrical characteristics of Ni_2O_3 -doped ZnO- Bi_2O_3 - Co_2O_3 - MnO_2 varistor systems". Cerâmica **44** (287-288) 130-135 (1998).
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: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01