

## Características microestructurales de varistores del sistema ZnO-BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A. C. CABALLERO, F. J. VALLE\*, M. VILLEGAS, C. MOURE, P. DURÁN, J. F. FERNÁNDEZ

Departamento de Electrocerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. 28500 Arganda del Rey, Madrid.

(\*) Departamento de Métodos Físico-químicos

Los materiales basados en el sistema ZnO-BaO presentan unas propiedades de gran interés para su aplicación como varistores. Sin embargo, la fase rica en BaO localizada en el borde de grano exhibe una solubilidad elevada en agua que origina una rápida degradación del material. Para soslayar este problema se ha estudiado la incorporación adicional de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con el objeto de formar las fases BaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. La estabilidad de estos nuevos materiales frente a la humedad se ha evaluado mediante ensayos de lixiviación. La sinterización se ha seguido mediante dilatometría y la microestructura de los materiales sinterizados se ha analizado por Microscopía Electrónica de Barrido, MEB. La respuesta eléctrica de los materiales muestra un comportamiento varistor comparable al que se observa en los del sistema binario ZnO-BaO.

*Palabras clave:* Varistores, ZnO, estabilidad química.

### Microstructural characteristics of varistors in the ZnO-BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system.

Ceramic materials based on the system ZnO-BaO show a great potential for varistor applications. However, the BaO rich phase located at the grain boundaries shows high solubility in water which causes severe damage of the materials. In order to overcome this problem, doping with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to form BaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> has been studied. The resistance of these materials to degradation by moisture has been evaluated by lixiviation experiments. Sintering has been followed by means of dilatometric technique and microstructure was analysed by Scanning Electron Microscopy, SEM. The electrical properties of these materials evidence a varistor behaviour similar to that observed for materials in the system ZnO-BaO.

*Keywords:* Varistors, ZnO, Chemical stability.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos basados en ZnO que contienen pequeñas cantidades de diferentes óxidos dopantes, presentan un comportamiento no lineal de su curva característica intensidad-voltaje. Este comportamiento les permite actuar como limitadores de señal, de manera similar a como actúa un diodo Zener. Frente a estos últimos presentan la ventaja de que son capaces de absorber pulsos transitorios de alta energía, por lo que son ampliamente utilizados en la fabricación de componentes varistores. Las composiciones comerciales que se utilizan para este fin están basadas fundamentalmente en los sistemas ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, si bien la utilización de Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> está mucho más limitada que la de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1).

El origen de la respuesta I-V no lineal en materiales basados en ZnO está relacionada con sus características microestructurales. Básicamente, la microestructura puede considerarse como una estructura bifásica formada por granos de ZnO semiconductores rodeados de bordes de grano aislantes. Esta configuración da lugar a la formación de potenciales barrera en borde de grano (modelo de Doble Barrera Schottky) que gobiernan la respuesta I-V del material (2). La diferenciación de la región de borde de grano se consigue mediante la introducción de un catión dopante que presenta muy baja solubilidad sólida en ZnO, y que por lo tanto, se concentra en el borde grano. El efecto varistor en ZnO dopado con óxidos de cationes con radio iónico grande ha sido descrito en la literatura (2,3).

Los materiales basados en el sistema ZnO-BaO presentan gran interés para su aplicación como varistores. Los estudios realizados en el sistema binario ZnO-BaO (4,5) han permitido

obtener materiales con un coeficiente de no linealidad mayor incluso que el que se obtiene en materiales dentro del sistema binario ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la fase rica en BaO localizada en el borde de grano exhibe una solubilidad elevada en agua que produce una rápida degradación de estos materiales cuando son, por ejemplo, almacenados al aire. Este problema supone una seria limitación a su uso en la fabricación de componentes comerciales.

Con el objeto de evitar este problema, manteniendo la respuesta I-V no lineal del material, en el presente trabajo se ha abordado la incorporación de P<sup>5+</sup> a los materiales de ZnO-BaO. De acuerdo con el diagrama de fases del sistema ZnO-BaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (6), la incorporación de una cierta cantidad de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puede evitar la presencia de BaO y conducir a la formación de las fases BaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ó Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, ninguna de las cuales es soluble en agua (7). La formación de Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a temperaturas del orden de 900°C en materiales de BaTiO<sub>3</sub> dopados con éster fosfato ya ha sido descrita en la literatura, jugando además un papel determinante en la evolución microestructural del BaTiO<sub>3</sub> (8,9).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparación y caracterización del material

El óxido de cinc utilizado fue Merck (pureza >99%) con un tamaño de partícula promedio en torno a 2 µm. El fósforo fue

incorporado a partir de una mezcla de mono- y di-éster fosfato previamente descrita en la literatura (8), mientras que el bario lo fue a partir del carbonato de bario Merck (pureza >99%) con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 1.7  $\mu\text{m}$ . Los polvos cerámicos de  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{ZnO}$  se dispersaron en el seno de una disolución de éster fosfato en alcohol isopropílico mediante agitación con una turbina de alta velocidad de cizalla (6000 rpm). Posteriormente el material se secó en estufa  $\sim 60^\circ\text{C}$  y se tamizó a través de una malla de 100  $\mu\text{m}$ . Los compactos en verde se obtuvieron mediante prensado isostático (200 MPa). La sinterización isotérmica se realizó a diferentes temperaturas durante 2 horas y con velocidades de calentamiento y enfriamiento de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . La caracterización eléctrica se realizó sobre discos planoparalelos con un espesor de 1.5 mm, y utilizando electrodos de plata. La respuesta I-V del material se obtuvo en corriente continua y el coeficiente  $\alpha$  de no linealidad se calculó a partir de los datos obtenidos para valores de intensidad comprendidos entre 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

La evolución del material durante la sinterización se siguió mediante dilatometría, utilizando la misma velocidad de calentamiento y enfriamiento que en los materiales sinterizados isotérmicamente. Las fases cristalinas presentes se determinaron mediante Difracción de Rayos X de muestras en polvo, con una velocidad de barrido de  $1^\circ/\text{min}$ . La caracterización microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido se llevó a cabo sobre superficies pulidas y atacadas de muestras sinterizadas. El tamaño de grano promedio se determinó sobre las micrografías por el método de intercepción de línea (considerando más de 300 granos en cada caso).

## 2.2. Ensayos de lixiviación y análisis químico

La solubilidad en agua de las fases presentes en el material sinterizado se ha estudiado mediante ensayos de lixiviación acuosa que se ha hecho extensivo a los tres cationes de la composición (Ba, P y Zn). El procedimiento seguido en estos ensayos ha sido el propuesto por H. Bennett y R. A. Red (10) para determinar sales solubles en arcillas y refractarios. El material es molido mediante un mortero de ágata por debajo de 100  $\mu\text{m}$ . 1,00 gr de este material se coloca en un vaso de polietileno que contiene 50 ml de agua destilada. La suspensión se somete a agitación magnética durante 60 minutos. Concluida la operación y decantado el sólido, la solución se filtra a través de doble papel de filtro de poro fino ALBET 242. El filtrado lavado se aforó a 100 ml quedando preparado para la determinación de los cationes.

Paralelamente a estos ensayos, se ha llevado a cabo el análisis químico del material en verde y sinterizado. Este último se muele con un mortero de ágata. En ambos casos, la muestra con una granulometría similar a la empleada en el ensayo de lixiviación, se ha puesto en solución por ataque con  $\text{HCl}$  1+1. Se pesa 1,000 gr de muestra y se digiere con 50 ml de  $\text{HCl}$  1+1 en caliente hasta completa disolución. El resultado del ataque se afora a 100 ml y se procede a su análisis.

La determinación de fósforo, bario y cinc en las muestras se ha llevado a cabo mediante la técnica de Espectrometría de Plasma de Acoplamiento Inductivo, ICP, con un espectrómetro secuencial Jobin-Yvon modelo JY-38-VHR. Las líneas analíticas elegidas han sido las más sensibles recogidas en la bibliografía (11). Tanto la iónica Ba II 455.403 nm como las atómicas P I 214.914 nm y Zn I 213.856 nm se han encontrado libres de interferencias. El fondo espectral originado por el ataque ácido

de las muestras se ha corregido preparando los patrones con un blanco de reactivo que ha tenido en cuenta la acidez empleada en la puesta en solución de las muestras. En el caso del lixiviado acuoso no ha sido necesario utilizar un blanco de reactivo.

Se han preparado dos patrones multielementales en agua desmineralizada (Ba, P y Zn) y otros dos patrones en medio  $\text{HCl}$  (P y Ba), con un intervalo de concentración que comprende el contenido de los elementos en el lixiviado y en las muestras respectivamente. Mientras que el análisis del lixiviado contempla la determinación de P, Ba y Zn, el análisis de las muestras se ha circunscrito a los dos primeros, ya que la determinación de ZnO, por su elevada concentración en el material, carece de sentido, siendo más exacto expresar su resultado por diferencia entre el 100% y la suma del resto de los componentes presentes analizados.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Composición y fases cristalinas

La tabla I recoge los resultados del análisis químico del material en verde y sinterizado así como los correspondientes al ensayo de lixiviación. Los datos referidos al contenido de fósforo en el material en verde y en el sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$  sugieren una ligera volatilización de este componente durante el proceso de sinterización. A pesar de esta ligera pérdida de fósforo, la composición del material final está dentro del triángulo de compatibilidad  $\text{ZnO}-\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2-\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , en el diagrama de fases del sistema  $\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  (6). La figura 1 corresponde al difractograma de la muestra en polvo del material sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$ , en él se observa la presencia de dos fases cristalinas ZnO (JCPDF n° 36-1451) y  $\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2$  (JCPDF n° 16-554), la concentración esperada de  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  debe ser inferior al 1%, situándose por debajo del límite de detección de la técnica. Por otro lado, si la composición se hubiera desplazado al triángulo  $\text{ZnO}-\text{BaZn}_2(\text{PO}_4)_2-\text{BaO}$ , el ensayo de lixiviación hubiera debido mostrar una gran cantidad del catión Ba ya que la fase BaO es altamente soluble en agua.

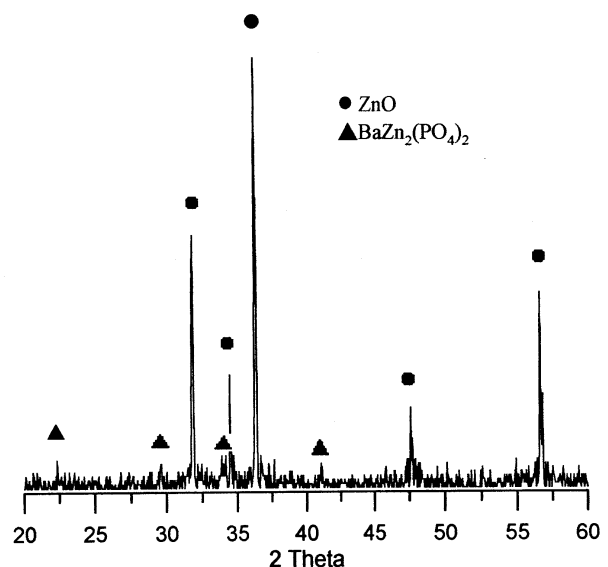


Figura 1. Difractograma de la muestra en polvo de material sinterizado a  $1200^\circ\text{C}$ .

TABLA I. ANÁLISIS QUÍMICO EXPRESADO EN PORCENTAJE EN PESO DEL MATERIAL EN VERDE, MATERIAL SINTERIZADO Y LIXIVIADO ACUOSO.

Componente	Material en verde	Material sinterizado a 1200°C	Material lixiviado	C. M. D. en el lixiviado
BaO	0.27	0.28	0.0013	0.00080
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.36	0.32	<0.0050	0.0050
ZnO	99.37	99.40	0.0095	0.0010

C.M.D.: Concentración mínima determinable expresada en % en peso de la muestra.

La presencia de estas fases supone por lo tanto una ventaja adicional en lo que se refiere a la resistencia del material a la degradación por efecto de la humedad, ya que ninguna de ellas es sensiblemente soluble en agua. El análisis químico del lixiviado apoya esta aseveración. El contenido lixiviado de BaO es inferior al 0.5% del total de BaO presente en el material, ocurriendo otro tanto en el caso del resto de los componentes que muestran un contenido lixiviado inferior al 1% del total de su concentración en el material.

### 3.2. Sinterización y microestructura

En la figura 2 se muestran las curvas de contracción y velocidad de contracción del material hasta 1300°C. La contracción tiene lugar entre 500°C y 1200°C. En la curva de velocidad de contracción se distinguen tres regiones bien diferenciadas: una primera hasta 800°C, una segunda entre 800°C y 1000°C en la que se produce un fuerte aumento de la velocidad de contracción (con el máximo de la velocidad de contracción a 910°C aproximadamente) y una tercera que se extiende hasta 1200°C. La descomposición del ester fosfato ocurre a temperaturas inferiores a 500°C por lo que no afecta al comportamiento observado en la contracción. La descomposición del BaCO<sub>3</sub> si bien puede influir en la contracción que se registra inicialmente, no justifica la magnitud de dicha contracción. La curva de densificación en condiciones isotérmicas (figura 3) da cuenta de un aumento brusco de la densidad al pasar de la tempera-

tura de 1000°C a 1050°C. Para temperaturas de sinterización comprendidas entre 1050°C y 1200°C, la densidad se mantiene aproximadamente constante entre un 96% y un 98% de la densidad teórica (tomando la densidad del ZnO como densidad teórica). De acuerdo con lo descrito en la literatura (12), en materiales del sistema ZnO-BaO la sinterización ocurre en presencia de fase líquida. Si además se tiene en cuenta que el diagrama de fases del sistema ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (13) muestra un eutéctico en torno a 1000°C, parece razonable suponer que en este caso la rápida densificación observada entre 800 y 1000°C se corresponde con un proceso de sinterización en presencia de una fase líquida.

La figura 4 recoge las micrografías obtenidas mediante SEM de las muestras sinterizadas a 1050°C y 1150°C. Si bien la densidad relativa de estos materiales no presenta cambios sustanciales, el tamaño de grano promedio aumenta con la temperatura de sinterización desde un valor de 6 µm para la muestra sinterizada a 1050°C hasta 15 µm para la muestra sinterizada a 1150°C (Tabla II).

### 3.3. Caracterización eléctrica

De acuerdo con los datos que se muestran en la tabla II, la disminución en el campo eléctrico de trabajo que experimentan las distintas muestras está directamente relacionada con el aumento del tamaño de grano observada en estos materiales a medida que aumenta la temperatura de sinterización. Este

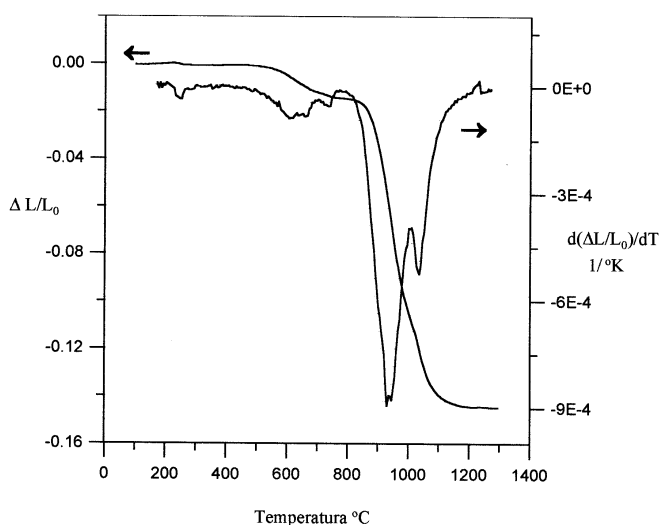


Figura 2. Curvas de contracción lineal y velocidad de contracción frente a temperatura.

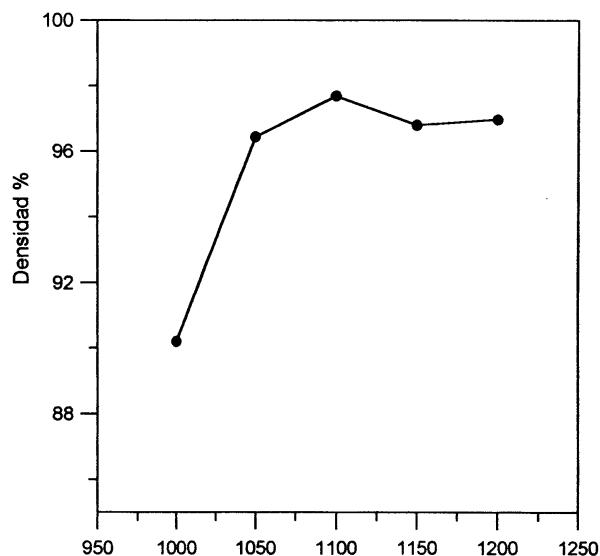


Figura 3. Densidad aparente frente a temperatura de sinterización para un tiempo de tratamiento de 2 horas.

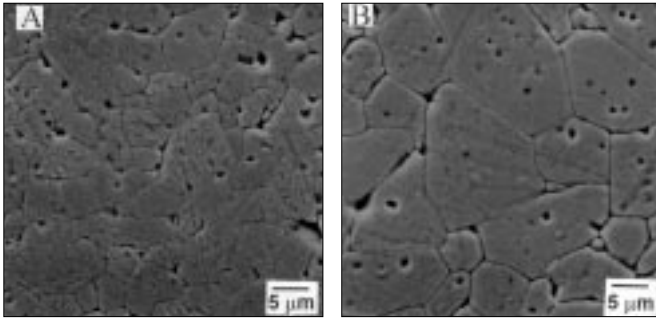


Figura 4. Micrográficas obtenidas mediante MEB de superficies pulidas y atacadas de las muestras sinterizadas a (a) 1050°C y (b) 1150°C.

comportamiento es coherente con el descrito en la literatura (3), puesto que el número de bordes de grano para un espesor de muestra fijo es menor al aumentar el tamaño de grano, disminuye también el número de regiones eléctricamente activas. No obstante, debido al menor tamaño de grano que presentan estos materiales respecto a los obtenidos en el sistema binario ZnO-BaO, el voltaje es superior al descrito en la literatura para esto últimos (5). Los coeficientes de no linealidad dependen fundamentalmente de la composición del material y de la distribución de las fases presentes. Como se observa en los datos que se muestran en la Tabla II el coeficiente  $\alpha$  de no linealidad aumenta con la temperatura de sinterización, lo que parece indicar una mayor homogeneidad de los bordes de grano en los materiales sinterizados a 1200°C. El valor del coeficiente a medido en los materiales sinterizados a 1200°C es 7, relativamente elevado cuando se compara con el valor de 3 reflejado en la literatura para un material binario conteniendo el doble de BaO que los aquí ensayados.

Sin embargo, cuando se observa la figura 5 en la que se representa el voltaje por borde de grano (calculado a partir del espesor de la muestra y del tamaño de grano promedio) frente a la densidad de corriente, se aprecia que la barrera de potencial en borde de grano debe ser más baja (3) en el caso de la muestra sinterizada a 1200°C. Por lo tanto, el aumento del coeficiente no lineal en este material parece relacionado con una mejor definición de la estructura grano-borde de grano, i.e., la altura neta de la barrera de potencial es algo inferior pero más estrecha, permitiendo una mayor contribución de la corriente tunel en la región de voltaje de trabajo (3).

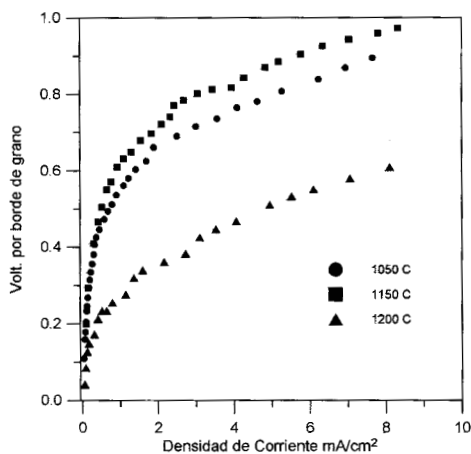


Figura 5. Campo eléctrico por borde de grano frente a intensidad de corriente para muestras sinterizadas a diferentes temperaturas.

TABLA II. TAMAÑO DE PARTÍCULA, COEFICIENTE DE NO LINEALIDAD Y CAMPO ELÉCTRICO DE REFERENCIA PARA MUESTRAS SINTERIZADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Temperatura de sinterización (°C)	Tamaño de partícula promedio (nm)	Coefficiente no-lineal $\alpha$	Campo eléctrico a 1mA/cm <sup>2</sup> (V/cm.)
1050	6±0.5	2	930
1100	10±0.5	4	520
1150	15±0.5	5	330
1200	19±0.5	7	180

#### 4. CONCLUSIONES

La incorporación de una cierta cantidad de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a los materiales basados en el sistema ZnO-BaO evita la presencia de fases ricas en BaO solubles en agua y conduce a la formación de las fases BaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Los ensayos de lixiviación realizados sobre muestras sinterizadas indican que son estables frente al ataque químico por efecto de la humedad.

Para temperaturas de sinterización comprendidas entre 1050°C y 1200°C, la densidad se mantiene aproximadamente constante entre un 96% y un 98% de la densidad teórica, experimentándose un aumento del tamaño de grano con la temperatura de sinterización. La rápida densificación observada entre 800 y 1000°C indica que la sinterización ocurre en presencia de fase líquida.

El valor del coeficiente  $\alpha$  de no linealidad medido en los materiales sinterizados a 1200°C es superior al reflejado en la literatura para un material binario conteniendo el doble de BaO que los ensayados en el presente trabajo.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado dentro del proyecto CICYT MAT97-0694-CO2-01.

#### BIBLIOGRAFÍA

- R. Einzinger. "Metal Oxide Varistors", *Ann. Rev. Mater. Sci.* **17**, 299-321, (1987).
- M. Matsuoka. "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 5, 736-746, (1971).
- F. Greuter. "Electrically Active Interfaces in ZnO Varistors", *Solid State Ionics* **75**, 67-78, (1995).
- B. Bhushan, S. C. Kashyap, K. L. Chopra. "Novel Nonohmic Binary Composite", *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 3, 160-161, (1981).
- J. Fan, R. Freer. "Varistor Properties and Microstructure of ZnO-BaO Ceramics", *J. Mat. Sci.* **32**, 415-419, (1997).
- M. V. Hoffman. "The Systems BaO-MgO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and BaO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Compounds and Fluorescence", *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 12, 1223-1227, (1963).
- "Handbook of Chemistry and Physics". 46<sup>th</sup>. Edition 1965-1966. Pub. by The Chemical Rubber Co., Cleveland, OHIO, USA.
- A. C. Caballero, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure. "Efecto de la incorporación de fósforo en la microestructura y propiedades eléctricas del BaTiO<sub>3</sub> cerámico", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **32**, 3, 169-174, (1993).
- A. C. Caballero, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure. "Phosphor-Doped BaTiO<sub>3</sub>: Microstructure Development and Dielectric Properties", *J. Mat. Sci.* **30**, 3799-3804, (1995).
- H. Benett, R. A. Reed. "Chemical Methods of Silicate Analysis". Pub. by The British Ceramic Research Association. Academic Press, London y New York (1971).
- "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy". Ed. by P. W. J. M. Boumans. Wiley Interscience Publications. New York 1987.
- K. Uematsu, A. Terada, T. Morimoto, N. Uchida, K. Saito. "Direct Determination of Grain Growth Mechanism in Zinc Oxide with Added Barium Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 6, 1070-1072, (1989).
- A. G. Nordand, P. Kierkegaard. "Crystal Chemistry of Some Anhydrous Divalent-Metal Phosphates", *Chem. Scr.* **15**, 27-39, (1980).