

Influencia del dopante de In_2O_3 en las propiedades eléctricas de varistores a base de $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$

Julio Cesar Martínez Ramírez

Universidad Tecnológica de la Mixteca, Instituto de Electrónica y Mecatrónica, Carretera a Acatlima km. 2.5, C.P. 69000, Huajuapán de León, Oaxaca, México, Teléfono: (+52) 953 583 97 22
julio.cesar.martinez.ramirez.1@gmail.com

A.N. Bondarchuk

Universidad Tecnológica de la Mixteca, Instituto de Electrónica y Mecatrónica, Carretera a Acatlima km. 2.5, C.P. 69000, Huajuapán de León, Oaxaca, México
alexbondua@outlook.com

A.B. Glot

Universidad Tecnológica de la Mixteca, Instituto de Electrónica y Mecatrónica, Carretera a Acatlima km. 2.5, C.P. 69000, Huajuapán de León, Oaxaca, México
alexglot@mixteco.utm.mx

Resumen

Se investigó el efecto de adición de In_2O_3 sobre las propiedades eléctricas de cerámica para varistores a base de SnO_2 dopado con Co_3O_4 , Nb_2O_5 y Cr_2O_3 . Fue estudiada la dependencia de corriente contra voltaje y estimada la altura de barrera potencial en las cerámicas $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - In_2O_3$ sinterizadas a 1300°C y 1400°C. El coeficiente de no-linealidad estimado para estos materiales fue en el rango 36-38. Se encontró que el valor de campo eléctrico de ruptura y la corriente de fuga en cerámica obtenida dependen del contenido de óxido de indio y temperatura de sinterización. Con la aumento del contenido de In_2O_3 , se observa el desplazamiento del campo eléctrico de ruptura hacia valores más grandes y la disminución del valor de la corriente de fuga.

Palabra(s) Clave(s): corriente de fuga, dióxido de estaño, no linealidad, oxido de indio, varistores.

1. Introducción

En la actualidad la mayoría de sistemas electrónicos se encuentran expuestos a voltajes transitorios, lo cual puede causar daños severos al funcionamiento de dichos sistemas, por lo cual es importante destacar el desarrollo de los dispositivos de protección ante dichos fenómenos, por ejemplo, las resistencias de pre-inserción, diodos supresores y los varistores.

Un varistor (*variable resistor*) es un resistor cuya resistencia disminuye con el voltaje aplicado a este, por lo cual presenta un elevado comportamiento no lineal corriente-voltaje. El parámetro principal para describir el comportamiento no-ohmico de un varistor es el coeficiente de no-linealidad (β) que corresponde a densidad de corriente (J) igual a $1 \frac{mA}{cm^2}$ y se determina a partir de la siguiente ecuación [1]:

$$J = kE^\beta \quad (1)$$

Donde k es una constante relacionada con la microestructura del material y E es el campo eléctrico. El valor de E que corresponde a $1 \frac{mA}{cm^2}$ se llama el valor de campo eléctrico de ruptura (E_B) y es también un parámetro importante de varistor.

Hoy en día, para la producción comercial de varistores se usa la cerámica a base del óxido de zinc (ZnO), la cual tiene el coeficiente de no-linealidad alrededor de 40. Por primera vez, el varistor al base de la cerámica ZnO con $\beta > 20$ fue fabricado por Matsuoka en 1971 [1, 8, 9]. Sin embargo, los varistores ZnO tienen algunas desventajas como degradación y una complicada estructura química en los bordes de granos que complica su producción y eleva el costo. Por esto, existe la necesidad en la búsqueda y estudio de nuevos materiales que pueden ser mejores candidatos para fabricar los varistores. Actualmente, fue desarrollada una amplia variedad de sistemas cerámicos para aplicación en varistores que tienen óxidos base como TiO_2 [2], $SrTiO_3$ [3], WO_3 [4],

CeO_2 [5] y SnO_2 [6]. Entre estos materiales, cerámica a base del dióxido de estaño ha recibido una especial atención porque varistores SnO_2 tienen parámetros eléctricos (β y E_B) que se aproximan a los de los varistores a base de ZnO [1, 7, 8, 9, 10]. Además, varistor a base de dióxido de estaño tiene más simple la estructura química y más alta conductividad térmica que dispositivos a base de cerámica ZnO , lo que es importante para su fabricación y aplicación. También dióxido de estaño es un material más barato que óxido de zinc. Por eso, actualmente hay mucho interés y aparece gran variedad de trabajos dedicados a la investigación de cerámica para varistores a base de SnO_2 [11, 12, 13, 14, 15].

De acuerdo a la literatura, el dopante de In_2O_3 incrementó el coeficiente de no-linealidad y resistividad eléctrica de la cerámica $SnO_2 - Co_2O_3 - Ta_2O_5$ [16]. Existe la posibilidad de que el óxido de indio (In_2O_3) pueda influir de manera similar en las propiedades de una cerámica $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ y aumentar el coeficiente de no-linealidad. Para verificar esta suposición, fueron obtenidas cerámicas $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - In_2O_3$ sinterizadas a 1300°C y 1400°C. Posteriormente fueron estudiadas sus propiedades eléctricas. Los resultados de este estudio se muestran y discutan en el trabajo presente.

2. Desarrollo

Las composiciones químicas en porcentajes molares del sistema investigado se muestran en la Tabla 1. Los polvos de óxido fueron procesados por un método convencional de mezclado usando agua destilada durante 40 minutos y después secados. Luego el polvo obtenido fue compactado usando una prensa hidráulica axial CARVER® C (150 MPa) para obtener tabletas de 8 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor. La sinterización de cerámicas fue hecha en aire a una temperatura de 1300 °C o de 1400 °C durante de una hora en un horno Carbolite CFT-17/30 con controlador de temperatura 3508PI. La velocidad de calentamiento y enfriamiento de horno fue 2 °C/hora.

Para todas las muestras se utilizaron electrodos de plata (Ag) aplicados directamente a las superficies planas de la tableta y fijadas con un tratamiento térmico a una temperatura de 800 °C (10 min).

Los mediciones de la característica corriente- voltaje fueron hechos con un equipo Keithley 237 controlado por computadora. La densidad de corriente e intensidad de campo fueron calculados como $J = \frac{i}{s}$ y $E = \frac{V}{d}$ respectivamente, donde i es la corriente eléctrica, s es el área de los electrodos de plata y d el espesor de la muestra medida. El campo eléctrico de ruptura E_B fue medido a $1 \frac{mA}{cm}$. El coeficiente de no-linealidad β fue calculado a $1 \frac{mA}{cm}$, desde la curva de dependencia $J(E)$ como:

$$\beta = \frac{\log\left(\frac{J_2}{J_1}\right)}{\log\left(\frac{E_2}{E_1}\right)} \quad (2)$$

Donde E_1 y E_2 son la intensidad de campo eléctrico aplicado correspondiente a las densidades de corriente J_1 y J_2 respectivamente, $E_2 = E_b$ y $J_2 = 1 mA/cm^2$.

La altura de la barrera potencial φ fue estimada desde la ecuación:

$$J = J_0 \exp^{-\frac{\varphi}{kT}}, \quad (3)$$

Donde J_0 es una constante, K es la constante de Boltzman, y T es la temperatura absoluta.

3. Resultados y discusión

Para entender la influencia del dopante de óxido de indio en las propiedades eléctricas de la cerámica base de $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$, fueron obtenidos materiales con diferente contenido de In_2O_3 (Tabla 1) y estudiadas sus dependencias de corriente eléctrica contra voltaje (Fig. 1- Fig. 4).

Composición química [% mol]	Temperatura de sinterización [°C]	Campo eléctrico de ruptura E_B [V/cm]	Coefficiente de no-linealidad β
$98.9SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3$	1300	7900	36
$98.9SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3$	1400	1897	36
$98.85SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3 - 0.05In_2O_3$	1300	9660	33
$98.85SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3 - 0.05In_2O_3$	1400	3754	32
$98.8SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3 - 0.1In_2O_3$	1300	-	27
$98.8SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3 - 0.1In_2O_3$	1400	13033	36

Tabla 1. Parámetros de la composición $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - In_2O_3$.

En la Fig. 1 se presentan las dependencias $J(E)$ para las muestras de cerámicas $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ sinterizadas a temperaturas 1300°C (curva 1) y 1400°C (curva 2). Para cada curva $J(E)$ en la Fig. 1, es posible distinguir dos regiones: Región I (donde se cumple la ley de Ohm) y Región II (donde se observa el comportamiento no-lineal de la corriente respecto al voltaje).

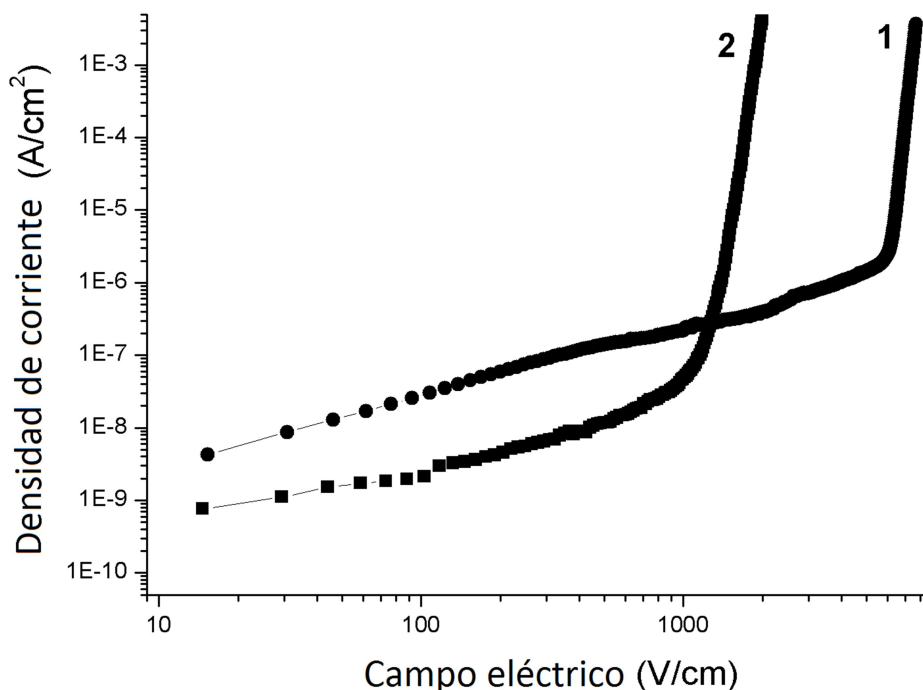


Fig. 1. Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ sinterizadas a temperaturas: 1300°C (curva 1) y 1400°C (curva 2).

Se observa que la Región II para el material $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ sinterizado a $1400^\circ C$ (Fig. 1, curva 2) se desplazada a campos más bajos que para la cerámica fabricada a $1300^\circ C$ (Fig. 1, curva 1). Esto puede ser explicado por la diferencia entre los tamaños de granos en las muestras obtenidas a diferentes temperaturas [7, 8, 12, 16]. El material sinterizado a $1400^\circ C$ puede tener mayor tamaño de granos, y por lo tanto un menor número de granos y barreras potenciales en contacto con los electrodos. Por eso, para este material la Región II comienza en campos eléctricos más débiles que para la cerámica sinterizada a $1300^\circ C$.

La Región I para el material obtenido a $1300^\circ C$ está desplazada a densidades de corriente más elevadas que para la cerámica fabricada a $1400^\circ C$ (Fig.1, curvas 1 y 2). Esto significa que el material obtenido a $1300^\circ C$ tiene menor resistividad que la cerámica sinterizada a $1400^\circ C$. Es conocido que la resistividad de cerámica en la Región I se determina por los bordes de granos, en donde existen barreras potenciales (BP) para los electrones [1, 16, 17]. Por lo tanto, estos datos permiten suponer que un material sinterizado a $1300^\circ C$ tiene menores BP en los bordes de grano que en la cerámica fabricada a $1400^\circ C$.

Para confirmar esta suposición, fue estimada la altura de BP en cerámicas $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ sinterizadas a 1300 y $1400^\circ C$ usando las dependencias de $J(E)$ registradas a diferentes temperaturas fijas (Fig.2). Conforme a la estimación, la altura de barrera potencial es $0.5eV$ para cerámica sinterizada a $1400^\circ C$ y $0.2eV$ para material obtenido a $1300C$.

Para cerámicas $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ es posible observar que con el aumento de la temperatura, la Región I de la curva $J(E)$ se desplaza hacia arriba (Fig.2). Esto está relacionado con el aumento de número de electrones, lo cuales pueden sobrepasar BP que determinan la corriente eléctrica que fluye a través de la muestra a temperatura fija.

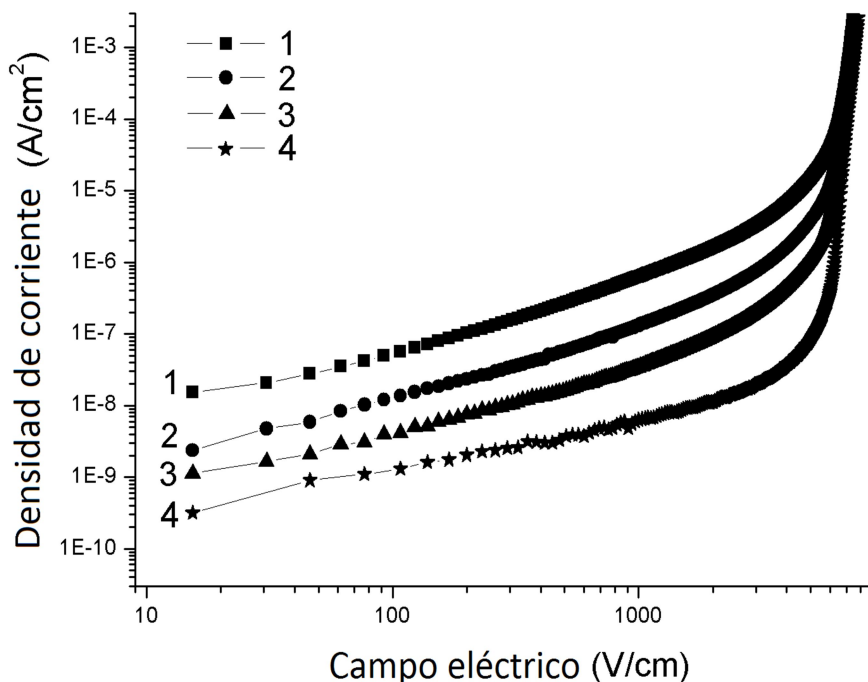


Fig. 2. Densidad de corriente contra campo eléctrico para la muestra cerámica $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ a diferentes temperaturas: 97 °C (curva 1), 77 °C (curva 2), 61.2 °C (curva 3) y 21 °C (curva 4).

Las características $J(E)$ de la cerámica $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - In_2O_3$ con diferentes cantidades de dopante de In_2O_3 obtenidas a temperaturas 1300 y 1400°C se presentan en la Fig. 3 y Fig. 4, respectivamente.

Es posible ver que para ambas temperaturas de sinterización el aumento de dopante de In_2O_3 tiende a desplazar la parte no-lineal de dependencia $J(E)$ hacia campos eléctricos más altos (Fig. 3 y Fig.4).

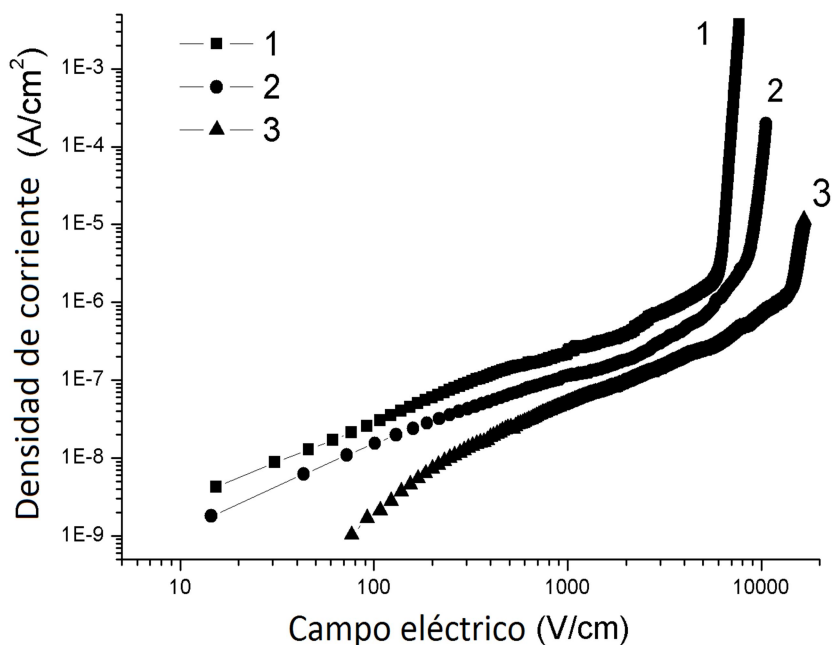


Fig. 3. Densidad de corriente contra campo eléctrico para la muestra cerámica $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (curva 1) y $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de indio: 0.05%mol (curva 2) y 0.1%mol (curva 3). Cerámicas obtenidas a 1300°C .

Este desplazamiento puede estar relacionado con la formación de granos más pequeños al aumentar la cantidad de dopante de In_2O_3 . Este efecto es observado en ambas temperaturas de sinterización, 1300°C (Fig. 3) y 1400°C (Fig. 4). Así mismo, el coeficiente de no-linealidad β no cambia significativamente al aumentar la cantidad de dopante de In_2O_3 hasta 0.1 mol. % y está en el rango 36-38.

Sin embargo, el valor de campo eléctrico de ruptura y la corriente de fuga en la cerámica obtenida dependen del contenido de óxido de indio. Con la aumento del contenido de In_2O_3 , se observa el desplazamiento del campo eléctrico de ruptura E_b hacia valores más grandes y la disminución del valor de la corriente de fuga en el Región I (Fig. 3 y Fig.4).

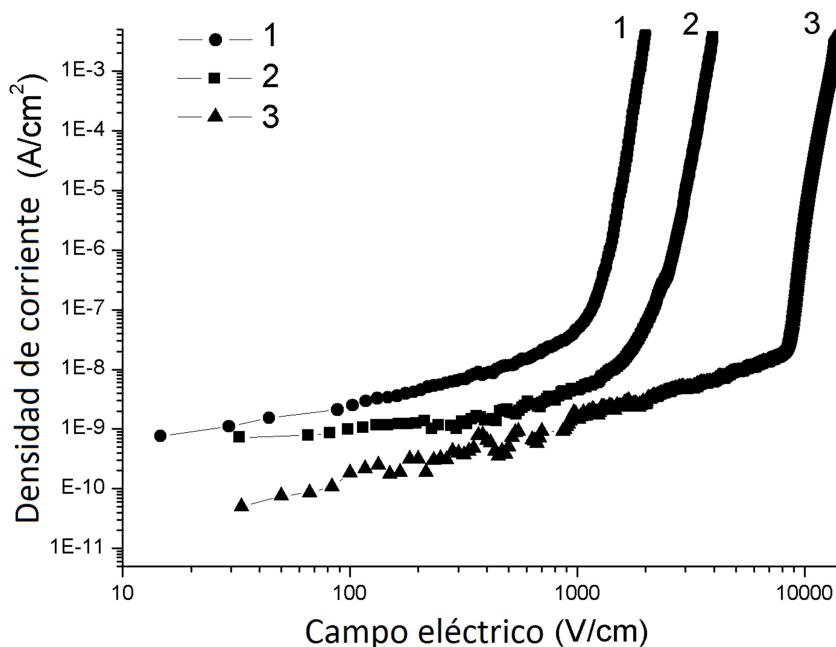


Fig. 4. Densidad de corriente contra campo eléctrico para la muestra cerámica $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (curva 1) y $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de indio: 0.05%mol (curva 2) y 0.1%mol (curva 3). Cerámicas obtenidas a 1400°C .

5. Conclusiones

Fueron obtenidos cerámicos $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de indio (0, 0.05 y 0.1 %mol.) a temperaturas de sinterización 1300 y 1400°C . Se mostró que el dopante de In_2O_3 decremento la conductividad de material en campos eléctricos bajos y aumenta el valor de campo eléctrico de ruptura registrado a $1 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Sin embargo, el coeficiente de no-linealidad en cerámicos $\text{Sn}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$ se mantiene elevado ($\beta = 36 - 38$) y es comparable con cerámica $\text{Sn}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\beta = 36$). Así, el óxido de indio puede ser usado como dopante para disminuir la corriente de fuga en cerámicas para varistores a base de dióxido de estaño.

6. Referencias

- [1] D. R. Clarke, "Varistor Ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 82. 1999. 485-502 pp.
- [2] L. Kong, L. Zhang and X. Yao, "TiO₂ based varistors derived from powders by a sol-gel process". *Mater. Lett.* Vol. 32. 1997. 5 pp.
- [3] J. Li, S. Li, F. Liu, M. A. Alim, G. Chen, "The origin of varistor property of SrTiO₃-based ceramics". *J. Mater. Sci.: Mater. Electr.* Vol.14. 2003. 483–486 pp.
- [4] V. Makarov, M. Trontelj, "Novel varistor material based on tungsten oxide". *J Mater Sci Lett.* Vol. 13. 1994. 937 pp.
- [5] V. V. Deshpande, M. M. Patil, V. Ravi, "SnO₂-Co₃O₄-Sb₂O₅ ceramics with additions of 0.0, 0.03, 0.05 and 0.07 mol % Cr₂O₃". *Ceram. Int.* Vol. 32. 2006.
- [6] A. B. Glot, A. P. Zoblin, "Non-ohmic conductivity of tin dioxide ceramics". *Neo. Mater.* Vol. 25. No.2. 1989. 274-276 pp.
- [7] J. A. Aguilar-Martínez, M. I. Pech-Canul, M. B. Hernández, A. B. Glot, E. Rodríguez, L. García Ortiz, "Effect of Cr₂O₃ on the microstructure and non-ohmic properties of (Co, Sb)-doped SnO₂ varistors". *Revista Mexicana de Física.* Vol. 59. 2013. 6-9 pp.
- [8] A. B. Glot. "A model of non-Ohmic conduction in ZnO varistors". *J. Mater. Sci.* Vol. 17. 2006. 755-765 pp.
- [9] M. Matsuoka, "Non-ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics". *J. App. Phy.* Vol. 10. Japan. 1971. 736-746 pp.
- [10] M. Peiteado. "Varistores cerámicos basados en óxido de zinc". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* Vol. 44. 2005. 77-87 pp.
- [11] G. F. Menegotto, S. A. Pianaro, A. J. Zara, S. R. M. Antunes, A. C. Antunes, "Varistor behavior of the system SnO₂-CoO-Ta₂O₅-Cr₂O₃". *J.Mater.Sci.* Vol. 13. 2012. 253-256 pp.

- [12] A. B. Glot. *Ceramics Materials Research Trends*. 2007. Nova Science Publisher Inc. Hauppauge, NY, USA. 227-273 pp.
- [13] S. R. Dhage, Violet Samuel, V. Ravi, "Varistor based on doped SnO₂". *Journal of Electroceramics*. Vol. 11. 2003. 81-87 pp.
- [14] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, "A new SnO₂ based varistor system". *J. Mater. Sci. Lett.* Vol. 14. 1995. 692-694 pp.
- [15] C. P. Li, J. F. Wang, W. B. Su, H. C. Chen, W. X. Wang, D. X. Zhuang, L. Xu, "Nonlinear electrical properties of cobalt doped SnO₂-Ni₂O₃-Nb₂O₅ varistors". *Europ. J. App. Phys.* Vol. 16. 2001. 3-9 pp.
- [16] M. O. Orlandi, P. R. Bueno, E. R. Leite, E. Longo, "Nonohmic behavior of SnO₂-MnO₂-Based ceramics". *Material Research*. Vol. 6. 2003. 279-283 pp.
- [17] A. B. Glot, I. A. Skuratovsky. "Non-Ohmic conduction in tin dioxide based varistor ceramics". *Mater. Chem. Phy.* Vol. 99. 2006. 487-493 pp.

7. Autores

Ing. Julio Cesar Martínez Ramírez realizó sus estudios de licenciatura en electrónica en la Universidad Tecnológica de la Mixteca. Actualmente realiza sus estudios de maestría en electrónica en la división de estudios de posgrado de la Universidad Tecnológica de la Mixteca.