



Varistores cerámicos basados en óxido de cinc

M. PEITEADO

Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio
Camino de Valdelatas s/n, Campus de Cantoblanco 28049 Madrid, España

Los varistores basados en ZnO son dispositivos electrocerámicos caracterizados por una elevada respuesta eléctrica no lineal, que se origina en una microestructura funcional con unas características bien definidas. En el presente artículo de revisión se examina como ha tenido lugar el desarrollo de estos materiales desde su descubrimiento a principios de los años 70. No obstante, a pesar del importante avance tecnológico registrado desde entonces, numerosos aspectos básicos relacionados con su microestructura funcional siguen siendo discutidos a día de hoy.

Palabras Clave: varistor, ZnO, dopantes, microestructura, procesamiento, propiedades eléctricas.

Zinc oxide-based ceramic varistors

ZnO-based varistors are electroceramic devices with an extremely high non-linear electrical response, originated on a functional microstructure with well defined characteristics. In the present paper the development of these materials since its discovery in the earlier seventies is reviewed. In spite of the important technological progress achieved, several essential features of its functional microstructure remain however unsolved.

Keywords: varistor, ZnO, dopants, microstructure, processing, electrical properties.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Dispositivos protectores frente a sobretensiones

Esencialmente un varistor es un resistor de impedancia variable que presenta un elevado comportamiento no lineal intensidad-voltaje. Este hecho los convierte en materiales adecuados para la protección frente a sobretensiones transitorias, entendiéndose como tal un aumento no permanente del potencial eléctrico por encima del umbral de tolerancia de la tensión nominal de trabajo de un determinado sistema (1). En circuitos eléctricos las sobretensiones transitorias se presentan como resultado de una repentina liberación de energía, que bien puede haberse acumulado en el interior del propio circuito y ser liberada por una acción de conexión-desconexión del mismo, o bien puede provenir del exterior y ser inyectada o acoplada en el circuito por una acción ajena al propio diseño del circuito (1-3). Su tiempo de acción es muy corto, del orden de millonésimas de segundo. Las redes de suministro eléctrico que generan, transportan y distribuyen la energía eléctrica, las líneas telefónicas y de datos, y en general todos los equipos, máquinas y dispositivos electrónicos que operan bajo la acción de la corriente eléctrica, se encuentran expuestos a la aparición de sobretensiones transitorias que pueden provocar desde colapsos temporales prácticamente indetectables, hasta la completa destrucción de instalaciones y equipos. El problema ha recibido una mayor atención en los últimos años por el empleo masivo de componentes electrónicos y dispositivos miniaturizados en estado sólido, que son altamente sensibles a las variaciones de tensión (4-6). En la práctica y dependiendo de la aplicación, diferentes sistemas de protección se disponen

entre tierra y los conductores activos, individualmente o combinados, de manera que el comportamiento limitador del circuito se acerque lo máximo posible a la curva idealizada (7). Entre los métodos o dispositivos más utilizados para controlar las sobretensiones se encuentran el blindaje de líneas de transmisión y subestaciones, la incorporación de resistencias de preinserción, descargadores y diodos supresores y, fundamentalmente, el empleo de varistores. Cuando se somete a transitorios de voltaje, el varistor cambia su impedancia varios órdenes de magnitud desde un estado de casi circuito abierto (resistencia muy elevada) a un nivel altamente conductor. La energía potencialmente destructiva del pulso transitorio incidente es entonces absorbida por el varistor, que de esta forma protege los componentes vulnerables del circuito. Una vez eliminada la amenaza, el voltaje regresa a su valor habitual y el material recupera su estado altamente resistivo, evitando pérdidas innecesarias de corriente. En ausencia de picos de tensión el varistor actúa como un elemento pasivo que no influye en el funcionamiento normal del equipo que protege.

Los varistores cerámicos fueron inicialmente desarrollados en los años 30 con el objeto de reemplazar a los rectificadores de selenio que protegían los sistemas telefónicos. Se trataba de materiales compactos parcialmente sinterizados constituidos por partículas de carburo de silicio (8). Estos materiales mejoraban algunas de las propiedades de los diodos, principalmente en lo referente a la disipación energética, pero

tampoco estaban exentos de limitaciones; de hecho, su elevada tensión residual y su alta densidad de corriente de fuga, los hace poco rentables a la hora de proteger determinados sistemas. Algunos de estos problemas se subsanaron con la aparición de los varistores de óxido de cinc, materiales con un elevado comportamiento no lineal que reúnen unas altas prestaciones y un coste de fabricación realmente bajo en comparación con el del resto de dispositivos (9). Los primeros trabajos sobre las propiedades eléctricas de materiales cerámicos basados en ZnO aparecieron en Rusia en los años 50 (10), pero fue en el año 1971 cuando, a raíz del trabajo de Matsuoka (11), la investigación en el campo de la protección frente a sobretensiones comenzó a centrarse en torno a los varistores de ZnO. Dicho trabajo describe un material cerámico constituido por una matriz de granos de óxido de cinc semiconductores separados por bordes de grano que constituyen uniones eléctricamente activas responsables de la respuesta intensidad-voltaje no lineal.

En la actualidad los varistores basados en óxido de cinc compiten en el mercado en diferentes campos de aplicación (12,13), siendo una tecnología más aceptada en aplicaciones de alta energía donde en forma de grandes bloques monolíticos de hasta $5 \times 5 \text{ cm}^2$ pueden conmutar reversiblemente desde estados de resistividad $\rho > 10^{12} \Omega\text{-cm}$ hasta $\rho < 1 \Omega\text{-cm}$ con un tiempo de respuesta inferior a los nanosegundos, y soportando grandes picos de corriente ($\geq 10^4 \text{ A/cm}^2$) y de energía ($\geq 1 \text{ kJ/cm}^3$) bajo cargas pulsadas (14). No obstante, aunque la mayor parte del desarrollo de estos materiales se ha llevado a cabo en el campo de las aplicaciones de alto voltaje (constituyen el cuerpo funcional de los pararrayos destinados a proteger las líneas de suministro eléctrico) su empleo en medio (hasta 1 kV) y bajo voltaje (desde 3-12 V) es cada vez más frecuente. Tal es el caso de los dispositivos multicapa, constituidos por láminas intercaladas de electrodo y de varistor cerámico, y que encuentran su principal aplicación en la industria automovilística, en la industria de las comunicaciones y en la de los semiconductores electrónicos en general (15).

1.2. Respuesta eléctrica no lineal en cerámicos policristalinos.

1.2.1. Curva I-V

El comportamiento intensidad-voltaje del material varistor presenta una forma característica que recibe el nombre de curva I-V del varistor (curva J-E en parámetros intensivos). Tal y como se observa en la representación de la Figura 1 dicha curva I-V muestra cómo pequeñas variaciones en el campo aplicado producen enormes cambios en el valor de la densidad de corriente que fluye a través del material. Desde el punto de vista práctico, directamente relacionado con el diseño de protecciones para sistemas eléctricos, se pueden distinguir tres regiones diferenciadas en la curva I-V del varistor: la Región de pre-encendido (I), en la cual la intensidad de corriente que circula a través del material, la Corriente de Fuga, es función de la temperatura; la Región de conmutación (II), altamente no lineal e independiente prácticamente de la temperatura; y la Región de remonte ("up-turn") o de altas corrientes (III), donde el varistor vuelve a tener un comportamiento lineal. La transición entre el estado altamente resistivo y el estado conductor, que marca la entrada en el régimen de no-linealidad, tiene lugar para un determinado valor de voltaje denominado Tensión de Conmutación o Voltaje de Corte (Figura 1). El valor de este parámetro definirá el campo de

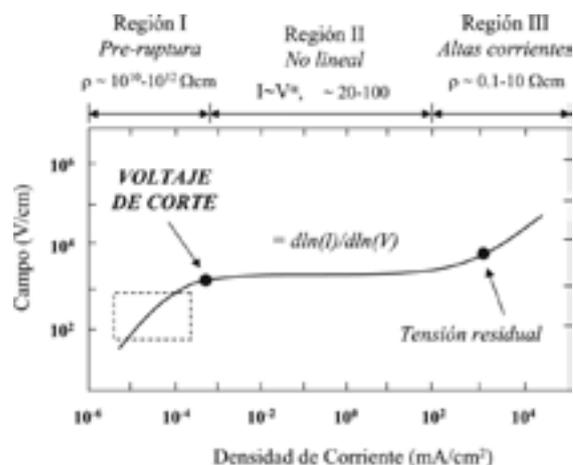


Fig. 1.- Respuesta I-V característica de un varistor cerámico basado en ZnO. Cuando el campo eléctrico aplicado excede el Voltaje de Corte, la resistividad del varistor desciende abruptamente varios órdenes de magnitud, permitiéndole rectificar grandes densidades de corriente. Diferentes regiones de la curva definen los parámetros funcionales del dispositivo protector (el recuadro en línea discontinua marca la región de corrientes de fuga).

aplicación del dispositivo varistor protector. En ingeniería de protecciones para sistemas eléctricos se suele definir como la tensión correspondiente a una densidad de corriente de 0.38 mA/cm² (16). En la práctica, sin embargo, resulta complicado determinar la localización exacta del voltaje de corte, debido principalmente a que no se produce un cambio brusco en el codo de transición de la curva I-V, de ahí que su definición difiera según los distintos autores. En el régimen de no-linealidad la relación entre la corriente y el voltaje se expresa usualmente en términos de la siguiente ley de potencia:

$$I \approx KV^\alpha \quad [1]$$

donde α es el llamado Coeficiente de no-linealidad del varistor. En una situación ideal, la anchura de la Región I debería ser reducida totalmente a cero de tal manera que hasta no alcanzar un determinado valor de voltaje, el varistor se comportase como un perfecto aislante. La Región II por su parte debería correr paralela al eje de abscisas, y de acuerdo entonces con la expresión 1, el exponente α tendería a infinito. En la práctica sin embargo α es un número finito, y lo que se pretende es alcanzar un valor lo más elevado posible de dicho coeficiente de no-linealidad. En el caso particular de los varistores basados en óxido de cinc, α suele presentar valores entre 20 y 100. Las características principales que por tanto se buscan en el diseño de un varistor son las propiedades no lineales o no-ohmicas en el modo conductor, así como la baja corriente de fuga en el modo resistivo bajo el voltaje nominal de funcionamiento del equipo al que se protege.

1.2.2. Fundamentos físicos del comportamiento varistor

La respuesta eléctrica no lineal de un varistor se asemeja a la de una unión p-n del tipo diodo Zener, en cuya interfaz se establece una barrera de potencial frente a la conducción eléctrica (17). En semiconductores policristalinos semejantes uniones eléctricamente activas se producen en las regiones de borde de grano, de tal forma que cada borde de grano equivaldría a una unión n-p-n, o n-aislante-n, con la consiguiente formación

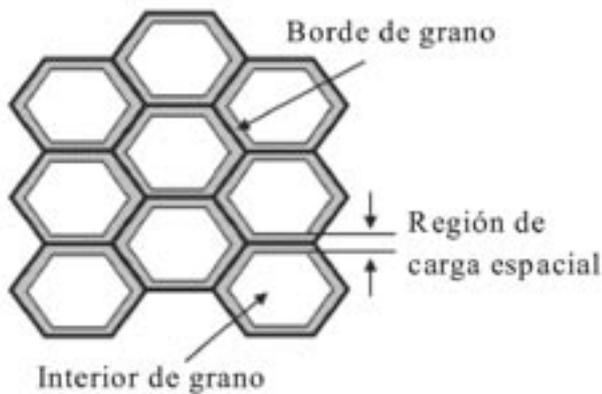


Fig. 2.- Representación esquemática de la microestructura de un semiconductor policristalino.

de una doble barrera de potencial eléctrico que impide el paso de corriente en ambas direcciones. De acuerdo con ello en la morfología microscópica de un material policristalino con bordes de grano activos se pueden distinguir diferentes regiones (Figura 2): los bordes de grano en sí mismos, que típicamente se extienden unas pocas monocapas atómicas, las regiones de carga espacial, que aparecen alrededor de los bordes de grano penetrando unos 50-100 nm hacia el interior del grano, y el interior de grano, con propiedades similares a las del material sin interfaces. Cada una de estas regiones se caracteriza por una estructura electrónica específica que interactúa con la de las otras contribuyendo a la estructura electrónica global y a las propiedades físicas macroscópicas del material. La formación de las barreras de potencial en los bordes de grano se entiende con el Modelo de la Doble Barrera Schottky, y son consecuencia de la presencia de electrones atrapados en estados superficiales introducidos en el gap de bandas de energía del semiconductor (18). En una situación de equilibrio termodinámico, la energía que

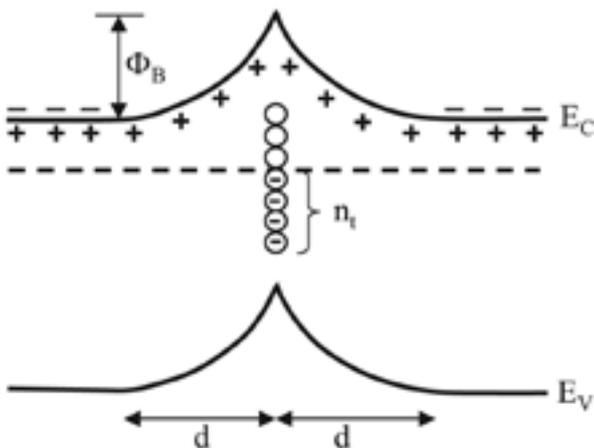


Fig. 3.- Formación de la barrera Schottky de potencial en un borde de grano en varistores basados en ZnO. Φ_B es la altura de la barrera, d es la anchura de la zona de depleción, y n_t representa la carga atrapada en la interfase. E_V y E_C representan respectivamente el techo de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción del semiconductor dopado (ZnO) [ref. 17].

mantiene unido al electrón en un estado atrapado es la misma que la energía electrostática gastada en mover un electrón del interior de los granos al borde de grano. Los electrones atrapados forman una capa de carga negativa en el borde de grano que es neutralizada por una capa de sitios donadores cargados positivamente a ambos lados del borde de grano, dando lugar a la mencionada región de carga espacial o región de depleción (depletion layer). Como resultado se produce la aparición de un campo electrostático en la zona que provoca la curvatura de las bandas de energía y con ello origina la formación de una doble barrera Schottky de potencial en el borde de grano (Figura 3).

La altura de la barrera de potencial es función tanto de la densidad de estados superficiales como de la tensión aplicada a través de la misma, y de este modo se genera el comportamiento rectificador en el material: el transporte de portadores mayoritarios (electrones) a través de un borde de grano cargado es función del voltaje aplicado a través del mismo, o lo que es lo mismo, los electrones solo tendrán energía suficiente para atravesar las barreras cuando se alcance un determinado valor del potencial entre los electrodos del material, el voltaje de corte del varistor (19-21). De una manera simplificada, la variación de la altura de la barrera de potencial Φ_B con el voltaje aplicado se puede estimar mediante la siguiente expresión (16):

$$\Phi_B(V) \approx \frac{V'}{4} \left(1 - \frac{V'}{V'} \right)^2 \quad [2]$$

En principio, de acuerdo a la expresión (2) la barrera disminuye con la diferencia de potencial aplicada, desde $\Phi_B = V'/4$ a $V = 0$, hasta $\Phi_B = 0$ a $V = V'$. Sin embargo esta evolución no es tan sencilla debido al efecto opuesto introducido por la carga atrapada en la interfase, es decir, por la ocupación de estados ligados de la interfase. Al disminuir la altura de la barrera por efecto del voltaje aplicado, nuevos estados de interfase pueden ser rellenados, de tal forma que la carga atrapada aumentaría y con ello la altura de la barrera. Es decir, el aumento del voltaje aplicado incide en la altura de la barrera mediante dos efectos contrapuestos: un efecto directo que tiende a disminuir Φ_B y otro indirecto que tiende a aumentar la carga atrapada y por tanto a aumentar Φ_B . A este fenómeno se le conoce con el nombre de anclaje de la barrera de potencial (22), y de hecho, el colapso de la barrera sólo se producirá cuando todos los estados de interfase hayan sido ocupados, lo cual es función del voltaje aplicado, pero también de cuál sea la estructura de defectos particular del borde de grano.

2. VARISTORES BASADOS EN ZNO

2.1. Propiedades del ZnO

Los modelos definidos indican que para alcanzar un comportamiento varistor efectivo son necesarios ciertos requisitos tales como la existencia de barreras de potencial elevadas y bien ancladas, un alto nivel de dopaje y una movilidad suficientemente alta de los portadores. Semejantes condiciones se reúnen en numerosos semiconductores policristalinos, Si, Ge, GaAs, GaP, InSb, SiC, TiO_2 , SnO_2 , $BaTiO_3$, $SrTiO_3$,... pero en ninguno de estos materiales los efectos son

tan pronunciados como en el caso del ZnO (13,21). El óxido de cinc combina ciertas ventajas físicas y comerciales tales como un gap de energías grande, una estructura electrónica favorable de sus defectos de red, una movilidad electrónica aceptable, alta pureza y bajo coste, facilidad de procesamiento, etc., que explican su extraordinario éxito en la producción a gran escala de dispositivos supresores de voltaje.

El ZnO es un semiconductor tipo n con una estructura wurtzita (grupo $P6_3mc$) que obedece a un empaquetamiento hexagonal compacto de iones O^{2-} apilados a lo largo de la dirección (0001), con los cationes Zn^{2+} ocupando la mitad de las posiciones tetraédricas (Figura 4). Se trata de una estructura relativamente abierta, con todas las posiciones octaédricas y la

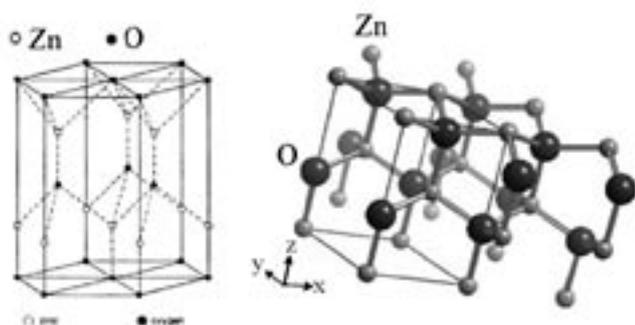


Fig. 4.- Estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO. En el esquema de la derecha las líneas negras indican las dimensiones de la celda unidad ($Z = 2$).

mitad de las tetraédricas desocupadas, que va a facilitar tanto la incorporación de dopantes externos a la red como la difusión de sus propios defectos intrínsecos. Aunque existen diferentes opiniones sobre el tipo de defectos puntuales presentes en la estructura del ZnO, el carácter parcialmente iónico de los enlaces, en torno al 50-60 % (23), no da ninguna indicación sobre la presencia de unos u otros defectos. Diversos estudios demuestran la presencia de vacantes de cinc que pueden ser doblemente ionizadas actuando como doblesceptoras de huecos (24); dado que el ZnO es un semiconductor tipo n con exceso de metal, $Zn_{1+x}O$ (25), la densidad en equilibrio de dichas vacantes de cinc será inferior que las densidades de los correspondientes defectos donadores intrínsecos: cinc intersticiales, Zn_i^x , y vacantes de oxígeno, V_o^x . Ahora bien, cuál de ellos es el predominante también es fuente de discusión en la literatura; inicialmente se propuso que el defecto más común en el ZnO es el catión metálico en posiciones intersticiales, sin embargo estudios posteriores parecen indicar que son las vacantes de oxígeno las que predominan (26). La Figura 5 esquematiza un posible diagrama de bandas de energía para el ZnO, con los defectos formados termodinámicamente de forma natural ocupando niveles donadores y aceptores dentro del gap de energías prohibidas. Esta asociación de niveles de energía con los defectos intrínsecos del ZnO es algo que sin embargo todavía no está establecido de una manera irrefutable. A pesar de que en la actualidad se dispone de numerosas técnicas experimentales, tales como la espectroscopía transitoria de nivel profundo (DLTS), la fotoluminiscencia, o la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), con las que poder medir la energía de estados electrónicos discretos (13), lo cierto es que a día de hoy, ni los propios defectos del ZnO ni el origen de los estados de interfase

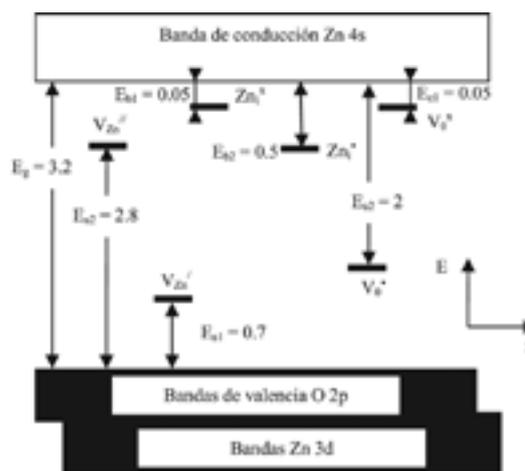


Fig. 5.- Niveles de energía formados en la banda prohibida del ZnO debido a los defectos puntuales. (Valores de energía en eV) [ref. 21].

son conocidos. En contraste con la aparentemente sencilla identificación de defectos e interfaces en semiconductores elementales, los bordes de grano en varistores no representan planos cristalográficos bien definidos, lo cual dificulta en gran medida la identificación de los posibles estados de interfase. Identificarlos, y una vez identificados asociarlos con especies químicas específicas, sigue siendo todavía hoy uno de los mayores retos en el campo de investigación de varistores, (27-29) fundamentalmente de cara a interpretar el papel de los dopantes individuales en la química del borde de grano.

2.2. Papel de los dopantes: sistema base $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$

Aunque existe evidencia de que los defectos intrínsecos del óxido de cinc por sí solos pueden resultar en la formación de barreras de potencial, la altura de la barrera y el grado de no-linealidad obtenidos son realmente bajos (30). Para obtener una repuesta aceptable desde un punto de vista tecnológico, la estructura del ZnO necesita ser modificada con la incorporación de ciertos dopantes externos. Medidas de espectroscopía de admitancia demuestran no obstante la existencia de los mismos niveles de defectos y en idénticas posiciones energéticas aún empleando diferentes formulaciones y diferentes condiciones de procesamiento; sólo la carga atrapada en la interfase depende del nivel de dopaje y del tratamiento térmico empleados, lo cual indica que es en realidad la interacción de dichos defectos intrínsecos de la red del ZnO con especies químicas segregadas en los bordes de grano la que permite obtener niveles apropiados de carga atrapada en la interfase como para construir materiales varistores altamente no-lineales (14,31).

Característicamente los estados aceptores de la interfase se obtienen con la adición de óxidos metálicos cuyo radio iónico sea superior al del Zn^{2+} , ya que debido a su tamaño no entran en solución sólida dentro de la red del óxido de cinc y muestran por ello una clara tendencia a ser segregados a los bordes de los granos. Entre tales óxidos se encuentran el de praseodimio y otras tierras raras, el de bario, e incluso los de cationes pequeños como el vanadio (32-36), aunque éste último no entra en la red del ZnO no por su tamaño sino porque forma fases secundarias activas en la interfase de los granos de ZnO. Pero sin duda el que mejor contribuye a la formación del comportamiento varistor ("varistor forming dopant") es

el Bi₂O₃ (37). De acuerdo con el diagrama de fases del binario ZnO-Bi₂O₃ ambos óxidos son prácticamente insolubles el uno en el otro (38,39). El bismuto induce estados electrónicos de superficie capaces de atrapar carga en la interfase ZnO-ZnO, contribuyendo eficazmente a la formación de la barrera de potencial. La identidad de tales estados no está sin embargo definida, pero es posible, que se trate de vacantes de oxígeno creadas por la formación de enlaces de iones de bismuto con la superficie del ZnO, en manera similar a la coordinación Bi-O en el Bi₂O₃.

La incorporación de Bi₂O₃ provoca la aparición del comportamiento no óhmico en el material, pero el grado de no-linealidad alcanzado es todavía muy pobre, con valores de α en el entorno de 2-4 (40). Lo que ocurre es que de cara a la generación de estados ligados con capacidad de atrapar carga, en la interfase, y acompañando al bismuto, también debe darse un exceso de oxígeno (41). En la composición binaria ZnO-Bi₂O₃ sí se observa una importante acumulación de bismuto en la interfase, pero apenas se detecta enriquecimiento de oxígeno y de ahí los bajos valores de α. Esto se debe a que la necesaria acumulación de oxígeno en los bordes de grano tan sólo es posible con dopaje simultáneo de bismuto y al menos un óxido de un metal de transición del periodo IV (42); debido a su menor tamaño estos cationes entran dentro de la red del ZnO y favorecen un aumento de la adsorción de oxígeno en la interfase por medio de mecanismos que todavía están por esclarecer. Experimentalmente los más eficaces a la hora de obtener buenas propiedades no lineales son manganeso y cobalto en su estado divalente, aunque su mecanismo de funcionamiento tampoco está muy claro todavía (43-45). Níquel, cromo, metales del periodo V como itrio y niobio, o incluso metales alcalinos, también son habituales en las composiciones de varistores para favorecer la adsorción de oxígeno en la interfase (13,46,47). Particularmente los óxidos de níquel (II) y de cromo (III), y otros como el óxido de aluminio (III) o el óxido de plata (I), también son empleados porque aumentan la estabilidad del dispositivo frente a la degradación eléctrica, impidiendo no sólo la difusión del oxígeno fuera del material, sino también la migración de iones cinc intersticiales a la zona espacial de carga que de esta forma podrían recombinarse con los estados de interfase y rebajar con ello la altura de la barrera de potencial (48,49).

Finalmente, en la formulación del varistor también se han de emplear dopantes que ejerzan un control sobre la evolución microestructural del cerámico durante la sinterización. Los dos aspectos microestructurales esenciales que controlan la respuesta no lineal en varistores basados en ZnO-Bi₂O₃ son por un lado la formación de bordes de grano activos enriquecidos en bismuto, y por otro, el tamaño de los granos de óxido de cinc. Toda vez que la configuración de las barreras de potencial se ha desarrollado adecuadamente, con una transición abrupta entre el estado aislante y la región no lineal, y una baja densidad de corriente de fuga, el voltaje de corte del varistor (y su capacidad para disipar la energía asociada al impulso eléctrico) resulta entonces directamente proporcional al número de bordes de grano por unidad de espesor y, por tanto, inversamente proporcional al tamaño de los granos de ZnO (12,21):

$$V_c = \frac{d}{G} V_B \quad [3]$$

donde V_c es el voltaje de conmutación del varistor, d es el

espesor del espécimen o distancia entre los electrodos, G es el tamaño medio de los granos de ZnO y V_B es el valor del voltaje a través de una barrera de potencial o voltaje a través de un borde de grano individual. De acuerdo con esto la producción de dispositivos con un voltaje de corte específico se reduce a la obtención de unidades con el número apropiado de granos entre los electrodos, algo que se puede alcanzar bien modificando el espesor del dispositivo, o bien, manteniendo constante dicho espesor, a través de la microestructura del cuerpo cerámico, es decir, a través del tamaño de grano del ZnO. En este sentido, el control del tamaño de grano durante la etapa de sinterización se convierte en un importante parámetro de procesamiento en la fabricación de varistores (50,51). Concretamente en sistemas basados en ZnO dopado con Bi₂O₃ dicha sinterización está marcada por la aparición de un líquido eutéctico hacia 740°C (38,52). La fase líquida proporciona un camino de alta difusividad para el transporte de material que favorece la densificación del cerámico, pero también provoca un crecimiento desmesurado y descontrolado (no homogéneo) de los granos de ZnO (53). Para controlar dicho crecimiento se añaden entonces nuevos dopantes a la composición del varistor, entre los cuales el más efectivo resulta ser el Sb₂O₃ (54). El óxido de antimonio está involucrado en la formación de fases secundarias de estructura tipo espinela que a modo de inclusiones situadas en los bordes de grano, impiden el movimiento de éstos y con ello el crecimiento de los granos de ZnO (55). Además del antimonio, otros dopantes que se han empleado como inhibidores del crecimiento de grano del ZnO son el SnO₂, que también origina estructuras tipo espinela similares a las del Sb₂O₃, el SiO₂, quien además interviene en la estabilización de los polimorfos de baja temperatura del óxido de bismuto, y otros como Al₂O₃, TiO₂, BeO, o Li₂O, en diferentes combinaciones y con diferentes resultados (13,46).

En resumen, junto al mayoritario óxido de cinc, un gran número de otros óxidos adicionales se encuentran presentes en la composición de varistores, a menudo en proporciones inferiores al 1 % en moles. La cantidad total de dopantes necesaria para alcanzar una concentración de donadores y unas condiciones de exceso de oxígeno propicias, se cifra en torno al 3-5 % en moles del total. El sistema base desarrollado por Matsuoka se fundamenta en el ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ (11), más cantidades inferiores de óxidos de cobalto, manganeso y cromo, y hasta la fecha continúa siendo el que proporciona materiales con una respuesta no lineal más

TABLA I. DIFERENTES COMPOSICIONES DE MATERIALES VARISTORES EMPLEADAS EN LA LITERATURA.

	Composición
Matsuoka (1971; ref. 11)	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , CoO, MnO, Cr ₂ O ₃
Mukae et al. (1977; ref. 32)	ZnO, Pr ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , MnO ₂
Asokan et al. (1987; ref. 46)	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , CoO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , NiO, Al ₂ O ₃
Kutty et al. (1995; ref. 49)	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , Na ₂ O
Bernik et al. (2001; ref. 59)	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , SnO ₂ , Co ₃ O ₄ , Mn ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , NiO
Peiteado et al. (2004; ref. 75)	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , SnO ₂ , Co ₃ O ₄ , MnO, NiO

eficaz. Aun así, gran cantidad de trabajo se han llevado a cabo desde entonces con objeto de optimizar la formulación de la composición del varistor y de aportar un mayor conocimiento sobre los distintos mecanismos que se esconden tras la adición de cada dopante. En la Tabla I se resumen algunas de las composiciones utilizadas a lo largo de la investigación con varistores basados en ZnO. Todas ellas obedecen a diferentes experimentos de error y ensayo que reflejan el empirismo que todavía rodea este aspecto de la fabricación de estos materiales.

3. MICROESTRUCTURA FUNCIONAL

Clásicamente en un varistor basado en el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ más ciertos óxidos de elementos de transición, la microestructura del material sinterizado está constituida por una fase mayoritaria de ZnO, una fase secundaria compuesta por cinc y antimonio y con estructura tipo espinela, y diferentes fases ricas en bismuto (56) (Figura 6). El óxido de cinc se encuentra en forma de granos orientados al azar con pequeñas cantidades de metales de transición en solución sólida, y de un tamaño medio que varía usualmente entre 8 y 20 μm dependiendo de la composición y las condiciones de tratamiento. La gran mayoría de estos granos presenta la existencia de twin boundaries o dominios de inversión (IB),

claramente diferenciados en la microestructura en forma de una línea recta que bisecta el grano de ZnO (Figura 6). El origen de estos dominios de inversión está asociado al dopaje con Sb₂O₃ (57) y al carácter no-centrosimétrico de la estructura wurtzita del ZnO, que con un eje c (0001) polar permite una diferente orientación de las posiciones tetraédricas ocupadas por los átomos de cinc. La nucleación del IB se produce como consecuencia de la reacción en estado sólido entre ZnO y Sb₂O₃ en las etapas iniciales de la sinterización, dando lugar a una monocapa de un óxido doble de cinc y antimonio con estructura cúbica tipo espinela compatible cristalográficamente con la estructura hexagonal del ZnO. Estudios recientes parecen indicar que tales dominios intervienen en el proceso de control del crecimiento de los granos, pero también se sospecha que son eléctricamente activos (58). También se han observado defectos similares en sistemas de ZnO dopados con SnO₂ o TiO₂ (59,60).

En cuanto a la fase con estructura tipo espinela, normalmente se presenta en forma de granos acumulados en los bordes de grano y puntos triples con objeto de minimizar las energías interfaciales (Figura 6). Su composición básica obedece a la fórmula Zn₇Sb₂O₁₂, si bien también contiene significantes cantidades de cationes disueltos: cinc, cobalto, manganeso, cromo, y níquel en diferentes estados de oxidación. Se trata de una estructura ortorrómbica perteneciente al grupo de las espinelas inversas tipo B(AB)O₄, pudiendo por tanto escribirse como Zn(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O₄, con 8 de las posiciones tetraédricas ocupadas por cationes Zn²⁺ y 16 de las posiciones octaédricas ocupadas aleatoriamente por cationes Zn²⁺ y Sb⁵⁺ (61). Como se ha mencionado esta fase interviene en el proceso de control del crecimiento de los granos de ZnO; el tamaño final de los granos es función de la coexistencia de dos factores antagónicos: la presencia de fase líquida por un lado, favoreciendo el crecimiento de los granos de ZnO, y la presencia de partículas de espinela inhibiéndolo por otro. El balance entre ambas fases se establece como producto de las reacciones que tienen lugar entre los componentes de la composición del varistor durante el calentamiento del material, lo que confiere una especial trascendencia al control de la cinética de crecimiento de grano del ZnO (43,61). La composición final de la microestructura del varistor va a depender por tanto de la existencia y evolución de tales reacciones durante la etapa de sinterización. En un sistema varistor que contenga ZnO, Bi₂O₃ y Sb₂O₃, estos tres óxidos gobiernan las reacciones a alta temperatura, mientras el resto de dopantes se mantiene en un segundo plano disolviéndose e incorporándose paulatinamente en las diferentes fases formadas. Inada fue el primero en proponer un mecanismo por el cual la fase espinela se forma a partir de una fase intermedia Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ con estructura tipo pirocloro (62):

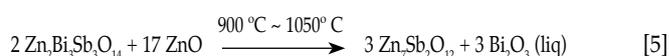
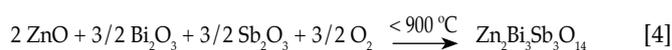


Fig. 6.- Micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido mostrando la microestructura típica de un varistor sinterizado basado en el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃. a) Granos de la fase mayoritaria ZnO y granos de la fase espinela Zn₇Sb₂O₁₂ (más pequeños y de un color gris más claro); en su mayoría los granos de ZnO se encuentran bisectados por un dominio de inversión. b) Detalle de las fases secundarias ricas en bismuto (región blanca brillante).

De acuerdo con estas reacciones la aparición de las fases líquida y fase espinela, y con ello la densificación del material y el crecimiento de los granos de ZnO, son función indirecta de cuál sea la relación Sb₂O₃/Bi₂O₃ en la composición de partida del varistor (54): siendo Sb/Bi = 1 la relación correspondiente a

la formulación estequiométrica del pirocloro, relaciones Sb/Bi > 1 retrasan la aparición del líquido hasta la descomposición del pirocloro por encima de los 900°C (reacción 5); en cambio relaciones Sb/Bi < 1 permiten que la fase líquida se forme a temperaturas inferiores en el entorno de los 740°C (eutéctico en el sistema ZnO-Bi₂O₃). Desde el trabajo inicial de Inada, se han publicado numerosas propuestas con objeto de aclarar este aspecto del procesamiento de varistores basados en ZnO, sin que a día de hoy exista un consenso unánime sobre el desarrollo de tales reacciones (63,64). Estudios recientes apuntan no obstante a la existencia de dos caminos de reacción simultáneos para explicar la formación de la espinela y la fase líquida en sistemas con relaciones Sb/Bi > 1 , iniciados ambos a partir de la oxidación parcial del Sb₂O₃ al compuesto Sb₂O₄ (61).

Por último, además de ZnO y granos de espinela, en la microestructura de varistores basados en ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ también están presentes diferentes fases secundarias ricas en bismuto (Figura 6), las cuales constituyen el esqueleto de la microestructura en forma de una red tridimensional e interconectada que se extiende por todo el material (13). Dentro de estas fases secundarias se incluyen la citada fase con estructura pirocloro, las diferentes fases cristalinas del Bi₂O₃, y una fase amorfa también rica en Bi (56). A campos por debajo del voltaje de corte, la corriente a través de las uniones ZnO/ZnO activas es suficientemente baja como para que la conducción a través del esqueleto contribuya de una manera significativa a la corriente total, produciendo pérdidas indeseables cuando el varistor está en estado inactivo. Este es el origen de la mencionada corriente de fuga y su magnitud es función de las fases cristalinas de bismuto presentes en la microestructura del material, pues poseen diferentes propiedades eléctricas (65). La presencia de una u otra fase de bismuto en el material sinterizado dependerá una vez más de la composición química del varistor así como de las condiciones de tratamiento.

En conjunto esta microestructura genera una situación en la que se pueden distinguir hasta cuatro tipos diferentes de interfases entre los granos de ZnO (66): uniones ZnO/ZnO separadas por una lamina delgada de fase amorfa rica en Bi (~ 2nm), homouniones ZnO/ZnO con átomos de bismuto segregados, uniones gruesas separadas por cristales de las fases con estructura espinela o pirocloro, y uniones gruesas separadas por las distintas fases cristalinas de Bi₂O₃ (Figura 7).

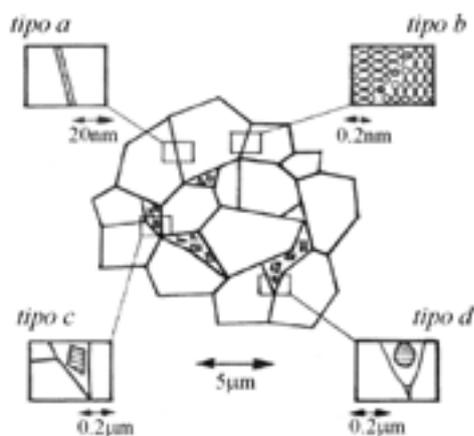


Fig. 7.- Esquema de las posibles interfases presentes entre los granos de ZnO [ref.66]

De todas ellas, tan sólo las dos primeras pueden originar una región de carga espacial bien definida y simétrica respecto al borde de grano que se traduce en la formación de barreras de potencial efectivas frente a la conducción eléctrica.

4. PROCESAMIENTO: ASPECTOS MÁS RELEVANTES

Como ha quedado patente en secciones anteriores la formulación de varistores implica un complejo sistema multicomponente constituido por un conjunto de óxidos con propiedades físico-químicas muy diferentes, léase grado de acidez, tamaño de partícula, densidad, etc. Desde un punto de vista químico este hecho representa una enorme complejidad adicional de cara a la obtención de una mezcla homogénea con la consistencia apropiada, que minimice la presencia de posibles defectos en el varistor consolidado.

Los varistores basados en ZnO dopado con Bi₂O₃ y Sb₂O₃ se preparan siguiendo los distintos pasos del procesamiento cerámico, con una etapa inicial en la que los dopantes son incorporados al óxido de cinc bien por métodos mecánicos, mezcla convencional de los óxidos constituyentes, o bien a partir de métodos más sofisticados que implican reacciones químicas bajo condiciones cuidadosamente controladas, vías químicas. En el primero de los caminos, las partículas del polvo varistor son activadas en una etapa inicial de desmenuzando y molienda que tiene por objeto reducir el tamaño de partida de un material grueso y granular; tras esta etapa, que permite la obtención de polvos con un tamaño medio de partícula incluso inferior a 1 µm (67), se lleva a cabo un proceso de mezclado en medio líquido con el que se pretende alcanzar un grado de homogeneidad de la mezcla de óxidos lo más elevado posible. Y es que una formación estable y uniforme de las barreras de potencial a lo largo de toda la microestructura del varistor requiere de la existencia de estados similares en todas las interfases, o lo que es lo mismo, de un mismo patrón de distribución de los dopantes en cada unión grano-borde de grano. En este sentido la obtención del polvo cerámico varistor a partir de rutas químicas alternativas ofrece importantes ventajas sobre los métodos convencionales del procesamiento cerámico, con los cuales resulta difícil garantizar un alto grado de homogeneidad, y en los que además son necesarias elevadas temperaturas y largos tiempos de sinterización para obtener unidades varistores satisfactorias. La modificación superficial de las partículas de ZnO en suspensión mediante la precipitación controlada de los dopantes es una técnica ampliamente utilizada en la obtención de polvos cerámicos varistores (68,69); métodos tales como la co-precipitación secuencial de los diferentes componentes, el método sol-gel, o incluso el método de citratos de Pechini habitual en la producción de condensadores, se han puesto en práctica a nivel de laboratorio dando lugar a resultados muy prometedores en la mayoría de los casos (70-73). A pesar de ello sin embargo, lo cierto es que actualmente la síntesis de varistores cerámicos de ZnO está dominada comercialmente por la ruta convencional de mezcla de los óxidos constituyentes. El escalado de las rutas químicas a la producción industrial se ve impedido fundamentalmente por el bajo rendimiento productivo asociado con la baja reproducibilidad obtenida en algunos casos. Esta ausencia de reproducibilidad y la propia sofisticación de las distintas técnicas englobadas, suponen un incremento en el coste de fabricación frente a los métodos convencionales que no resulta viable de acuerdo con el volumen de mercado actual. A día de hoy, una técnica

de preparación de polvos varistores homogéneos por vía química, conveniente y adaptable comercialmente, permanece todavía por desarrollar.

Una vez obtenido el polvo, el procesamiento del material varistor continúa entonces con subsiguientes etapas de conformado y sinterización. En la producción de varistores cerámicos basados en ZnO, la necesidad de un empaquetamiento homogéneo y consistente se resuelve principalmente mediante las técnicas de prensado, particularmente mediante prensado axial de doble efecto debido a la fácil automatización del proceso y a las altas velocidades de producción; ciertas aplicaciones específicas como el caso de los mencionados dispositivos multicapa requieren sin embargo de un conformado a partir de suspensiones (15). Especialmente relevante resulta el ciclo de sinterización aplicado: típicamente los varistores basados en ZnO dopado con Bi_2O_3 y Sb_2O_3 son consolidados mediante un proceso de sinterización isoterma y en atmósfera de aire para permitir una buena oxigenación de los bordes de grano. Muestras densas y libres de defectos se pueden preparar en un rango de temperaturas que va desde los 900 hasta los 1300°C, sin embargo, desde el punto de vista de la configuración de la microestructura de los bordes de grano, tanto la temperatura como el tiempo de permanencia a la máxima temperatura han de tener en cuenta el balance densidad-tamaño de grano-homogeneidad; temperaturas de sinterización bajas impiden una configuración satisfactoria de las barreras de potencial (61), mientras que tratamientos prolongados o a temperaturas demasiado elevadas, pueden llevar a una degradación de la no linealidad del varistor por un problema de volatilización del óxido de bismuto (74,75); estudios recientes demuestran además que dicha volatilización del Bi_2O_3 es función de la distancia a la superficie (Figura 8) y de la relación área-volumen del espécimen (76,77). Esto tiene un efecto inmediato sobre el tamaño final de los granos: al disminuir la cantidad total de líquido (rico en Bi_2O_3), se reducen los caminos de alta difusividad para la materia y en consecuencia los granos crecen más lentamente (75). Existe por tanto una relación directa entre las variables de la sinterización (binomio temperatura-tiempo) y la microestructura del material consolidado, que se canaliza a través del análisis de la cinética de crecimiento de los granos de ZnO. De este modo y dado que el voltaje de conmutación depende del tamaño de grano final del ZnO es posible predecir la tendencia que experimentará la variación

de la respuesta eléctrica en función de las condiciones de preparación del material. Es decir, para una composición dada es posible obtener una expresión empírica que relacione directamente el voltaje de conmutación del varistor con la temperatura y el tiempo de sinterización aplicados (61).

5. FENÓMENO DE DEGRADACIÓN

Los varistores basados en ZnO se pueden degradar bajo la acción de diferentes fenómenos, pero normalmente como degradación o envejecimiento se entiende el deterioro de las propiedades eléctricas del varistor en la zona de pre-ruptura (previa al voltaje de corte), resultante de someter el material a series de pulsos o a un voltaje ac o dc constante (78). Dicho deterioro implica un considerable incremento de la densidad de corriente de fuga, y por ende de la potencia consumida por el varistor en estado inactivo. Industrialmente los varistores son sometidos a ensayos acelerados de vida media consistentes en aplicar al material un voltaje menor o igual a su correspondiente voltaje de corte durante 1000 horas y a una temperatura aproximada de 120°C (14). Dependiendo de la composición y de las condiciones de procesamiento, algunos materiales presentan un lento pero constante incremento en la potencia consumida durante el periodo de aplicación del ensayo. La Figura 9 ilustra la degradación provocada por la aplicación de un voltaje dc constante durante un periodo de tiempo prolongado; inicialmente las características I-V del varistor son independientes de la polaridad, pero tras el ensayo se observa una apreciable asimetría acompañada de un importante incremento de la corriente de fuga en ambas polaridades.

Sin embargo el comportamiento I-V original se puede recuperar llevando a cabo un recocido del varistor degradado a temperaturas relativamente bajas, en el entorno de 200°C (annealing) (13). El recocido suele provocar la generación de una corriente, lo cual indica que durante la degradación hay carga atrapada en el borde de grano que, por acción de la temperatura (corrientes estimuladas térmicamente), se mueve durante el post-tratamiento y permite adoptar la distribución de carga original (79). Atendiendo al modelo de la doble barrera Schottky los cambios observados durante la degradación se pueden entender si, por un lado, en la parte positivamente

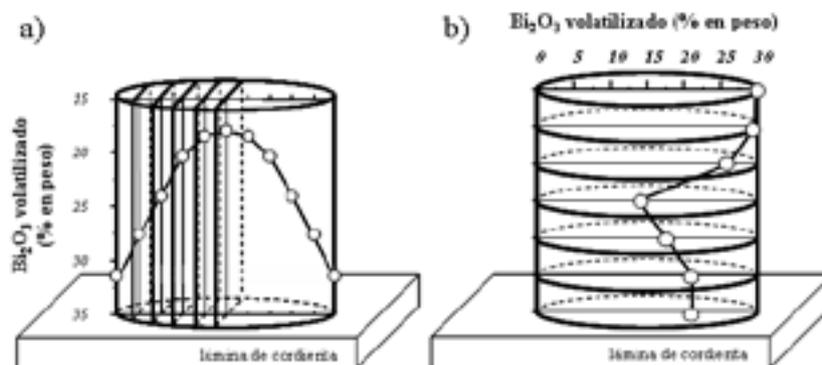


Fig. 8.- Determinación de la volatilización de Bi_2O_3 en varistores basados en ZnO mediante Fluorescencia de Rayos X. a) Gradiente longitudinal y b) gradiente transversal, para un material sinterizado a 1240°C durante 4h [ref. 75].

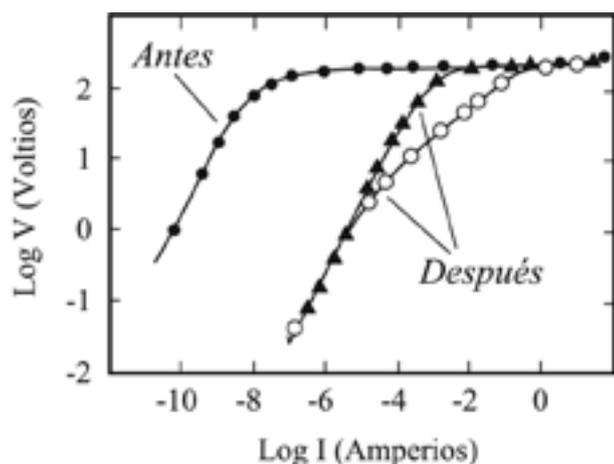


Fig. 9.- Respuesta I-V de un varistor basado en ZnO antes y después de ser sometido a un voltaje dc constante por un periodo de tiempo prolongado [ref. 13].

polarizada de la interfase la concentración neta de dopantes se reduce respecto a la del lado opuesto, y por otro lado si, para una degradación severa, la densidad total de estados de interfase disminuye (14). El primer punto produciría la observada respuesta I-V asimétrica, mientras que el segundo punto conjuntamente con el primero explicaría el incremento en la densidad de corriente de fuga. Esencialmente se han propuesto dos mecanismos para explicar la degradación en varistores basados en ZnO. El primer mecanismo asume que los estados de interfase están asociados con la quimisorción de oxígeno en los bordes de grano y que durante la degradación se produce una desorción de oxígeno que lleva a la reducción del número total de estados de interfase (41); como consecuencia la altura de la barrera de potencial disminuye y la densidad de corriente de fuga aumenta. El segundo mecanismo se basa en la existencia de una especie altamente móvil en la zona de depleción, los iones cinc intersticiales Zn_i^* (80). Bajo la influencia del campo aplicado estos iones, cargados positivamente, comienzan a migrar lentamente de la parte inversamente polarizada de la zona de depleción hacia el borde de grano y una vez allí neutralizan la carga negativa atrapada en la interfase. Este fenómeno de recombinación de los estados de interfase provoca igualmente una reducción de la altura de la barrera y el consiguiente aumento de la densidad de corriente de fuga. Al realizar un post-tratamiento de recocido en atmósfera oxidante se favorece por un lado la re-adsorción de oxígeno en la interfase, y por otro la oxidación de iones cinc intersticiales que ya no podrán participar en el proceso de recombinación, y de esta manera ambos mecanismos explicarían la recuperación de las propiedades eléctricas.

La extensión de la degradación puede minimizarse aplicando tratamientos térmicos adecuados o como se ha mencionado mediante el empleo de ciertos dopantes. Sin embargo el mecanismo por el cual contribuyen a mejorar la estabilidad del varistor aun está por determinar. Estudios recientes mediante técnicas de espectroscopía de impedancia y de admitancia revelan que tanto la conductividad del interior grano como la resistencia del borde de grano son alteradas por el paso de una corriente (81-83). Todavía existe una considerable incertidumbre sobre el verdadero papel que los dopantes y los propios defectos del ZnO juegan, no sólo en la degradación del material, sino en general en la

respuesta eléctrica del varistor. Incluso el propio origen de la barrera de potencial es un tema fuertemente discutido a día de hoy, y que, poco a poco, deberá irse esclareciendo conforme surjan nuevas técnicas experimentales y se desarrollen nuevos modelos teóricos.

6. NUEVOS MATERIALES VARISTORES

La investigación en varistores basados en ZnO representa un excitante campo de estudio que a día de hoy permanece completamente abierto debido a la abundancia de fenómenos químicos, electrónicos, y estructurales que tienen lugar entorno a las particulares propiedades eléctricas de los bordes de grano. Aun así prácticamente desde el propio descubrimiento de estos materiales, gran cantidad del esfuerzo científico se ha centrado igualmente en la búsqueda de materiales alternativos con los que obtener varistores con mejores propiedades eléctricas. Dado que el principal requisito es que el material sea un semiconductor policristalino dopado, existe una amplia variedad de posibilidades. Por ejemplo se ha trabajado con varistores basados en TiO_2 , en los cuales iones divalentes tales como bario y calcio desempeñan el papel del bismuto (varistor forming dopant) e iones pentavalentes como tántalo o niobio contribuyen a incrementar la no-linealidad del dispositivo (84). También se ha encontrado comportamiento varistor en materiales basados en $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, o incluso en WO_3 (85,86), pero sin duda los mejores resultados se han encontrado con los varistores basados en SnO_2 (87). El óxido de estaño es un semiconductor tipo n similar al ZnO y al TiO_2 que sin embargo presenta problemas de densificación en ausencia de aditivos. Como sucede con el óxido de cinc, la adición de ciertos dopantes tales como CuO , MnO_2 , CoO , o incluso el propio ZnO mejoran su sinterabilidad y le proporcionan una elevada respuesta no lineal. En general el comportamiento eléctrico de estos materiales resulta muy prometedor, presentando, como principal ventaja respecto a los varistores basados en ZnO, una menor sensibilidad microestructural frente a las variables del tratamiento térmico. Aun así lo cierto es que los varistores basados en SnO_2 todavía han de recorrer mucho camino antes de poder sustituir comercialmente a los basados en óxido de cinc.

7. SUMARIO

Desde su descubrimiento hace aproximadamente 30 años una gran cantidad de trabajo de investigación se ha desarrollado en el campo de los varistores basados en ZnO, resultando en materiales cada vez más estables y reproducibles. El refinamiento de su procesamiento y la optimización de su formulación los ha convertido en artículos de primera calidad, producidos en masa en algunos países, y con aplicaciones que van desde la protección de líneas de transmisión eléctrica hasta su empleo en la industria automovilística y en la industria de los semiconductores electrónicos. En la actualidad sin embargo son numerosos los aspectos del diseño de varistores basados en ZnO que aun no son bien conocidos, debido fundamentalmente a la complejidad química y física del sistema. De hecho a día de hoy estos materiales siguen siendo objeto de permanente estudio pues presentan serios problemas de estabilidad y reproducibilidad, y muchos aspectos de su optimización se encuentran aún sometidos a numerosos parámetros experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. Chowdhuri, "Electromagnetic Transients in Power Systems", en "High Voltage Power Transmission Series". Editado por John Wiley & Sons, New York, 1996.
2. M. S. Naidu y V. Kamaraju, "High Voltage Engineering", 2^a ed. Editado por McGraw-Hill, New York, 1995.
3. P. Chowdhuri, S. Li y P. Yan, "Review of research on lightning-induced voltages on an overhead line" *IEE Proc.-Gener. Transm. Distrib.* **148** [1] 91-95 (2001).
4. F. D. Martzloff y L. M. Levinson, "Surge Protective Devices" pp. 275-305 en "Electronic Ceramics: Properties, Devices and Applications". Editado por L. M. Levinson, Marcel Dekker, New York, 1988.
5. "Transient Voltage Suppression Devices". Editado por Harris Semiconductors Co., USA, 1995.
6. "Varistors: General Technical Information" en Epcos AG Product Catalogue. Editado por Epcos AG Corporate Publications, Munich, Germany, 2002.
7. F. D. Martzloff, "Matching surge protective devices to their environment", *IEEE Trans.* **IA-21**, 1 (1985).
8. T. Masuyama y M. Matsuoka, "Current Dependence of Voltage Nonlinearity in SCi varistors", *Jpn. J. Appl. Phys.* **7** 1294 (1968).
9. M. Matsuoka, "Discovery of ZnO Varistors and their Progress for the two Decades", pp. 3-9 en "Ceramic Transactions, Vol. 3: Advances in Varistor Technology". Editado por L. M. Levinson. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1989.
10. M. S. Kosman y E. G. O. Petcold, "Fabrication of ZnO-Bi₂O₃", *Uchonyie Zapiski. LGPI en A. Gertsena.* **207**, 191 (1961).
11. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **10** [6] 736-746 (1971).
12. T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors", *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [7] 1817-1840 (1990).
13. D. R. Clarke. "Varistor Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [3] 485-502 (1999).
14. F. Greuter, "Electrically Active Interfaces in ZnO Varistors", *Solid State Ionics* **75**, 67-78 (1995).
15. M. Villegas, "Materiales Cerámicos Multicapa" pp. 26.1-26.10 en "Introducción a la Electrocerámica". Editado por J. F. Fernández y J. de Frutos, Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones, Madrid, 2003.
16. Tesis Doctoral: "Caracterización Eléctrica de Semiconductores Policristalinos. Aplicación al Óxido de Cinc". D. Fernández Hevia, Departamento de Física Aplicada a las tecnologías de la Información, E.T.S.I. de Telecomunicación, UPM, 2004.
17. G. E. Pike, "Semi-conducting Polycrystalline Ceramics", pp. 731-754 en "Materials Science and Technology", Vol. 11. Editado por M. V. Swain. VCH, Weinheim, Germany, 1994.
18. G. Blatter y F. Greuter, "Electrical Properties of Grain Boundaries in Polycrystalline Compound Ceramics", *Semicond. Sci. Technol.* **5** [1] 111-137 (1990).
19. K. Eda, "Conduction Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", *J. Appl. Phys.* **49**, 2964-2972 (1978).
20. F. Greuter, G. Blatter, F. Stucki y M. Rossinelli, "Conduction Mechanism in ZnO Varistors: An Overview", pp. 31-53 en "Ceramic Transactions, Vol. 3: Advances in Varistor Technology". Editado por L. M. Levinson. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
21. L. Hozer, "Metal-Oxide Varistors", pp. 44-109 en "Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects", Polish Scientific Publishers, Warszawa, Poland, 1994.
22. D. Fernández Hevia, J. de Frutos, A. C. Caballero, y J. F. Fernández, "Mott-Schottky Behaviour of Strongly Pinned Barriers and Characterization of Ceramic Varistors", *J. Appl. Phys.* **92** [5] 2890-2898 (2002).
23. G. Neumann. "Non-stoichiometry and defect structure", en "Current Topics in Materials Science, Vol. 7 (Zinc Oxide)". Editado por E. Kaldis, North Holland, Amsterdam, 1981.
24. J. F. Cordaro, "Deep Levels in Zinc Oxide Materials", pp. 125-134 en "Ceramic Transactions, Vol. 3: Advances in Varistor Technology". Editado por L. M. Levinson, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989.
25. K. Lott, S. Shinkarenko, T. Kirnasova, L. Türn, E. Gorohova, A. Grebennik y A. Vishnjakov, "Zinc Nonstoichiometry in ZnO", *Solid State Ionics* **173**, 29-33 (2004).
26. G. D. Mahan, "Intrinsic Defects in ZnO Varistors", *J. Appl. Phys.* **54** [7] 3825-3832 (1983).
27. Y. Ohbuchi, T. Kawahara, Y. Okamoto y J. Morimoto, "Distributions of Interface States and Bulk Traps in ZnO Varistors", *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** [Part1-1] 213-219 (2001).
28. A. C. Caballero, D. Fernández-Hevia, J. de Frutos, M. Peiteado, y J. F. Fernández, "Bulk Grain Resistivity of ZnO-Based Varistors", *J. Electroceram.* **13**, 759-763 (2004).
29. D. Fernández Hevia, M. Peiteado, J. de Frutos, A. C. Caballero y J. F. Fernández, "Wide Range Dielectric Spectroscopy of ZnO-based Varistors as a Function of Sintering Time", *J. Eur. Ceram Soc.* **24**, 1205-1208 (2004).
30. M. H. Sukkar y H. L. Tuller, "Electrical Characteristics of Single ZnO Grain Boundaries" in "Electroceramics and Solid State Ionics, Proceedings. Vol. 88-3". Editado por H. L. Tuller y D. M. Smyth, Electrochemical society inc., 1988.
31. H. L. Tuller, "ZnO Grain Boundaries: Electrical Activity and Diffusion" *J. Electroceram.* **4**:S1, 33-40 (1999).
32. K. Mukae, K. Tsuda, y I. Nagasawa, "Nonohmic Properties of ZnO-Rare Earth Metal Oxide-Co₃O₄ Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **16**, 1361-1368 (1977).
33. H. Avila, A. M. Cruz, M. Villegas, A. C. Caballero y J. E. Rodríguez-Páez, "Estudio Comparativo de dos Métodos de Síntesis para la Obtención de Polvos Cerámicos de ZnO-Pr₂O₃-CoO", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **V. 43** [4] 740-744 (2004).
34. A. C. Caballero, F. J. Valle, M. Villegas, C. Moure, P. Durán y J. F. Fernández, "Características Microestructurales de Varistores del Sistema ZnO-BaO-P₂O₅", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **V. 38** [5] 431-434 (1999).
35. A. C. Caballero, F. J. Valle, M. Villegas, C. Moure, P. Durán y J. F. Fernández, "Improved Chemical Stability of ZnO-BaO Based Varistors", *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 2767-2772 (2000).
36. H. H. Hng y K. M. Knowles, "Microstructure and Current-Voltage Characteristics of Multicomponent Vanadium-doped Zinc Oxide Varistors", *J. Am. Ceram. Soc.* **83** [10] 2455-2462 (2000).
37. K. O. Magnusson y S. Wiklund, "Interface Formation of Bi on Ceramic ZnO: A Simple Model Varistor Grain Boundary", *J. Appl. Phys.* **76** [11] 7405-7409 (1994).
38. J. H. Hwang, T. O. Mason y V. P. Dravid, "Microanalytical Determination of ZnO Solidus and Liquidus Boundaries in the ZnO-Bi₂O₃ System", *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [6] 1499-1504 (1994).
39. M. A. de la Rubia, M. Peiteado, J. F. Fernández y A. C. Caballero, "Estudio de la Región Rica en Bi₂O₃ en el Sistema Binario ZnO-Bi₂O₃", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **V. 43** [4] 745-747 (2004).
40. S. Tanaka, C. Akita, N. Ohashi, J. Hawaii, H. Haneda y J. Tanaka, "Chemical State Analysis of Grain Boundaries in ZnO Varistors", *J. Solid State Chem.* **105** [1] 36-43 (1993).
41. F. Stucki y F. Greuter, "Key Role of Oxygen at Zinc Oxide Varistor Grain Boundaries", *Appl. Phys. Lett.* **57** [5] 446-448 (1990).
42. F. Oba, I. Tanaka, y H. Adachi, "Effect of Oxidation on Chemical Bonding around 3d Transition-Metal Impurities in ZnO", *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3569-3575 (1999).
43. Y. C. Chen, Y. C. Shen, H. Z. Chen, Y. F. Wei y L. Wu, "The Effects of Valence States of Manganese on Electrical Properties of ZnO Varistors", *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** [8] 1746-1752 (1991).
44. M. Yodogawa y T. Yamakazi, "The Role of Co Ions on the Appearance of Nonlinear I-V Characteristics in ZnO Based Ceramics", *J. Electroceram.* **4**: S1, 49-53 (1999).
45. M. Peiteado, J. F. Fernández, M. Villegas y A. C. Caballero, "Influencia del Tamaño de Partícula del MnO₂ en la Evolución Microestructural de Varistores Cerámicos Basados en ZnO", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **V. 40** [6] 435-438 (2001).
46. T. Asokan, G. N. K. Iyengar y Nagabhushana, "Influence of Additive Oxides on the Electrical Characteristics of ZnO-based Composites", *Br. Ceram. Trans. J.* **86**, 190-193 (1987).
47. C. Y. Shen, L. Wu y Y. C. Chen, "Effect of Additions on Conduction Properties of ZnO Varistors", *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** [Part1-5A] 2043-2046 (1993).
48. J. Fan y R. Freer, "The Roles Placed by Ag and Al Dopants in Controlling the Electrical Properties of ZnO Varistors", *J. Appl. Phys.* **77** [9] 4795-4800 (1995).
49. T. R. N. Kutty y S. Ezhilvalavan, "Influence of Alkali Ions in Enhancing the Nonlinearity of ZnO-Bi₂O₃-Co₃O₄ Varistor Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** [Part1-11] 6125-6132 (1995).
50. M. Peiteado, J. F. Fernández y A. C. Caballero, "Incorporación de la Fase Zn₂Sb₂O₁₂ Previamente Sintetizada en Varistores Cerámicos Basados en ZnO", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **V. 41**[1] 92-97 (2001).
51. M. Peiteado, J. F. Fernández, y A. C. Caballero, "Processing Strategies to Control Grain Growth in ZnO Based Varistors", *J. Eur. Ceram. Soc. En prensa.*
52. J. P. Guha, S. Kunej y D. Suvorov, "Phase Equilibrium Relations in the Binary System Bi₂O₃-ZnO", *J. Mater. Sci.* **39** [3] 911-918 (2004).
53. D. Dey y R. C. Bradt, "Grain Growth of ZnO during Bi₂O₃ Liquid-Phase Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.* **75** [9] 2529-2534 (1992).
54. J. Kim, T. Kimura y T. Yamaguchi, "Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bismuth Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.* **72** [8] 1390-1395 (1989).
55. T. Senda y R. C. Bradt, "Grain Growth of Zinc Oxide during the Sintering of Zinc Oxide-Antimony Oxide Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [6] 1296-1302 (1991).
56. E. Olsson, G. Dunlop y R. Österlund, "Development of Functional Microstructure during Sintering of a ZnO Varistor Material", *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [1] 65-71 (1993).
57. A. Reznik, N. Daneu, T. Walther y W. Mader, "Structure and Chemistry of Basal-Plane Inversion Boundaries in Antimony Oxide-Doped Zinc Oxide", *J. Am. Ceram. Soc.* **84** [11] 2657-2668 (2001).

58. B. A. Haskell, S. J. Souri y M. A. Helfand, "Varistor Behaviour at Twin Boundaries in ZnO", *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [8] 2106-2110 (1999).
59. S. Bernik y N. Daneu, "Characteristics of SnO₂-doped ZnO-based varistor ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1879-1882 (2001).
60. D. Makovec y M. Trontelj, "Extended Defects in ZnO Ceramics Containing Bi₄Ti₃O₁₂ Additive", *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [5] 1202-1208 (1994).
61. Tesis Doctoral: "Control de la Microestructura Funcional en Varistores Cerámicos de Alto Voltaje Basados en ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃". M. Peiteado, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, UAM, 2004.
62. M. Inada, "Formation Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** [3] 409-419 (1980).
63. E. R. Leite, M. A. L. Nobre, E. Longo y J. A. Varela, "Microstructural Development of ZnO Varistor during Reactive Liquid Phase Sintering", *J. Mater. Sci.* **31**, 5391-5398 (1996).
64. J. Ott, A. Lorenz, M. Harrer, E. A. Preissner, C. Hesse, A. Feltz, A. H. Whitehead y M. Schreiber, "The Influence of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ on the Electrical Properties of ZnO-based Varistors", *J. Electroceram.* **6** [2] 135-146 (2001).
65. H. A. Harwig y A. G. Gerards, "Electrical Properties of the α , β , γ and δ Phases of Bismuth Sesquioxide", *J. Solid State Chem.* **26**, 265-274 (1978).
66. E. Olsson y G. Dunlop, "Characterization of Individual Interfacial Barriers in a ZnO Varistor Material", *J. Appl. Phys.* **66** [8] 3666-3675 (1989).
67. C. P. Fah y J. Wang, "Effect of High-Energy Mechanical Activation on the Microstructure and Electrical Properties of ZnO-based Varistors", *Solid State Ionics* **132**, 107-117 (2000).
68. K. Kikuta, S. Takahashi, H. Matsuomoto, K. Moneda y S. Hirano, "Chemical Preparation of ZnO Varistor", pp. 533-538 en "Ceramic Transactions, Vol. 22: Ceramic Powder Science IV". Editado por S. Mirano, G. L. Messing y H. Hausner. American Ceramic Society, Westerville, Ohio (1991).
69. J. E. Rodríguez-Páez, "Síntesis de Polvos Cerámicos por el Método de Precipitación", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **40** [3] 173-184 (2001).
70. Y. Karacas y W. E. Lee, "Processing and Phase Evolution in ZnO Varistor Prepared by Oxide Coprecipitation", *Brit. Ceram. T.* **93** [2] 65-70 (1994).
71. J. E. Rodríguez-Páez, C. Moure, P. Durán y J. F. Fernández, "Método de Precipitación Controlada de ZnO: Estudio de las Diferentes Etapas", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **37** [2-3] 187-192 (1998).
72. S. Y. Chu, T. M. Yan y S. L. Chen, "Analysis of ZnO Varistors Prepared by the Sol-Gel Method", *Ceram. Int.* **26**, 733-737 (2000).
73. A. Lorenz, J. Ott, M. Harrer, E. A. Preissner, A. H. Whitehead y M. Schreiber, "Modified Citrate Gel Techniques to Produce ZnO-based Varistors (Part I. Microstructural Characterization)", *J. Electroceram.* **6** [1] 43-54 (2001).
74. R. Metz, H. Delalu, J. R. Vignalou, N. Achard y M. Elkhatib, "Electrical Properties of Varistors in Relation to their True Bismuth Composition After Sintering", *Mater. Chem. Phys.* **63**, 157-162 (2000).
75. M. Peiteado, M. A. de la Rubia, M. J. Velasco, F. J. Valle, y A. C. Caballero, "Bi₂O₃ Vaporization from ZnO-based Varistors", *J. Eur. Ceram. Soc.* En prensa (disponible online).
76. M. A. de la Rubia, M. Peiteado, J. F. Fernández y A. C. Caballero, "Efecto de la Relación Área-Volumen en la Sinterización de Varistores Cerámicos Basados en ZnO-Bi₂O₃", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **41** [1] 194-197 (2002).
77. M. A. de la Rubia, M. Peiteado, J. F. Fernández y A. C. Caballero, "Compact Shape as a Relevant Parameter for Sintering ZnO-Bi₂O₃ Based Varistors", *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, [6] 1541-1544 (2004).
78. H. R. Philipp y L. M. Levinson, "Degradation Phenomena in ZnO Varistors: A Review", pp. 1-21 en "Advances in Ceramics, Vol. 7: Additives and Interfaces in Electronic Ceramics". Editado por M. F. Yan y A. H. Heur, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1983.
79. K. Sato y Y. Takada, "A Mechanism of Degradation in Leakage Currents through ZnO Varistors", *J. Appl. Phys.* **53** [12] 8819-8826 (1992).
80. T. K. Gupta, y W. G. Carlsson "A Grain Boundary Defect Model for Instability/Stability of a ZnO Varistor", *J. Mater. Sci.* **20**, 3487-3500 (1985).
81. T. Asokan y R. Freer, "Grain and Grain Boundary Conduction in Zinc Oxide Varistors Before and After dc Degradation", *J. Eur. Ceram. Soc.* **11**, 545-550 (1993).
82. D. Fernández-Hevia, A. C. Caballero, J. De Frutos y J. F. Fernández, "Espectroscopias de Admitancias de Banda Ancha aplicada al Control Microestructural de Propiedades Eléctricas en Varistores Cerámicos", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **43** [3] 674-678 (2004).
83. M. S. Castro, M. P. Suárez y C. M. Aldao, "Análisis de Varistores mediante STM y STS" *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **41** [1] 143-146 (2002).
84. M. F. Yan y W. W. Rhodes, "Preparation and Properties of TiO₂ Varistors", *Appl. Phys. Lett.* **40** [6] 536-537 (1982).
85. T. R. Nutty y V. Ravi, "Varistor Property of n-BaTiO₃-Based Current Limiters", *Appl. Phys. Lett.* **59** [21] 2691-2693 (1991).
86. W. B. Su, J. F. Wang, H. C. Chen, W. X. Wang, G. Z. Zang y C. P. Li, "Novel TiO₂-WO₃ Varistor System", *Mat. Sci. Eng.* **99**, 461-464 (2003).
87. M. R. Cássia-Santos, V. C. Sousa, M. M. Oliveira, F. R. Sensato, W. K. Bacelar, J. W. Gomes, E. Longo, E. R. Leite y J. A. Varela, "Recent Research Developments in SnO₂-based Varistors", *Mater. Chem. Phys.* **90**, 1-9 (2005).

Recibido: 15.11.04

Aceptado: 04.02.05



NOVEDAD NOVEDAD NOVEDAD NOVEDAD NOVEDAD NOVEDAD NOVEDAD
NOVEDAD NOVEDAD
NOVEDAD NOVEDAD NOVEDAD



El presente libro aparece por la necesidad actual de fomentar y difundir el conocimiento de los Biomateriales, debido a su gran importancia económica y sanitaria, así como por su gran repercusión social.

Su contenido está basado en los cursos internacionales impartidos por la Red CYTED VIII J, para estudiantes de Ciencia de Materiales, Ingeniería, Biología, Odontología, Medicina, etc., así como para profesionales de dichas disciplinas. El libro cubre, de una manera condensada y didáctica y con amplia bibliografía, las principales familias de los materiales actualmente empleados como Biomateriales así como aquellas aplicaciones más representativas de los mismos.

El carácter multidisciplinar de los Biomateriales justifica que en su elaboración hayan participado destacados especialistas (físicos, químicos, biólogos, ingenieros, traumatólogos, odontólogos, patólogos, etc.), lo que contribuye a una visión amplia y actual de la problemática de dichos materiales.

P.V.P. 59,00€

SOLICÍTELO ENVIANDO UN FAX A:

064 24 10 10

E-mail: elona@faenza.es



CYTED
CENTRO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y TECNOLÓGICAS



SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO



faenza editrice ibérica s.l.