

## Análisis de varistores mediante STM y STS

M.S. CASTRO, M.P. SUÁREZ, C.M. ALDAO

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA).  
Universidad Nacional de Mar del Plata - CONICET 7600 Mar del Plata, Argentina.

Varistores de ZnO fueron estudiados mediante el empleo de microscopía y espectroscopía de efecto túnel. Las curvas de corriente túnel vs. tensión indican que las muestras presentan una conducta rectificante. Dado que la conducción en la zona de pre-ruptura es controlada por la formación de barreras de Schottky en los bordes de grano debidas a la presencia de estados intergranulares, las curvas de densidad de corriente vs. temperatura fueron ajustadas considerando la corriente túnel que atraviesa dichas barreras. La altura de las barreras de Schottky determinada con el modelo es comparada con las alturas obtenidas a través del análisis de barrido por espectroscopía túnel (STS) en la región del borde de grano.

*Palabras claves:* STM, Varistores de ZnO, Barreras de Schottky

### STM and STS analysis of ZnO varistors

ZnO-Varistors have been studied by scanning tunnelling microscopy and spectroscopy. Tunnelling current-voltage characteristics indicate that grains present a rectifying behaviour. Since the prebreakdown zone is controlled by Schottky barriers formed by intergranular states, current density vs. temperature curves were fitted considering the tunnelling current through these barriers. Then, the Schottky barrier heights determined using the model are compared with the barrier heights obtained from the scanning tunnelling spectroscopy analysis in the grain boundary.

*Keywords:* STM, ZnO-varistors, Schottky barrier

## 1. INTRODUCCIÓN

Los varistores de ZnO presentan un comportamiento en las curvas tensión-corriente altamente no-lineal. Esta característica los hace muy apropiados para la protección de circuitos ante sobretensiones. Dada la naturaleza cerámica de estos dispositivos, pueden ser fabricados en una amplia variedad de formas y tamaños lo que facilita ampliamente su utilización. En la región de ruptura la relación tensión-corriente puede describirse a través de  $I=V^\alpha$ , donde  $\alpha$  es el exponente de no-linealidad. Este exponente toma un valor de 1 para un conductor óhmico y un valor  $\infty$  para un varistor ideal. En el caso de los varistores de ZnO este exponente es aproximadamente 50 (1). Al respecto, se ha encontrado que el comportamiento eléctrico de los varistores de ZnO es altamente dependiente de la microestructura, composición y proceso de fabricación (2).

En trabajos anteriores se ha determinado que el proceso de conducción en la zona de pre-ruptura depende de la existencia de barreras de Schottky formadas en los bordes de grano debido a la presencia de estados intergranulares (1). Los posibles procesos involucrados en la conducción a través de las barreras de Schottky dan lugar a corrientes tipo túnel, termiónica y de polarización. Sin embargo, hemos determinado que la corriente túnel es la mayor contribución a la conducción en esta región (3).

Los varistores de ZnO presentan una estructura policristalina con granos de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ . En estos cerámicos el ZnO es el principal componente pero también poseen otros óxidos que contienen Bi, Mn, Ni, Sb y Cr. Los aditi-

vos con mayor radio iónico, tales como Bi, Ba, Sr o Pr, segregan hacia los bordes de grano, mientras que los iones de metales de transición, tales como Co, Mn, Ni o Cr, generan trampas tanto en el interior de los granos como en las regiones de borde de grano (4).

La microscopía de barrido por efecto túnel (STM) es una de las técnicas con resolución atómica más ampliamente empleada. Esta técnica provee valiosa información sobre la morfología de la superficie. En este trabajo, varistores de ZnO son analizados empleando la técnica de STM/STS. Los valores de altura de barrera obtenidos mediante STS son comparados con los valores obtenidos al considerar la corriente túnel que atraviesa las barreras de Schottky formadas en los bordes de grano.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los varistores fueron preparados con las siguientes composiciones: ZnO con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (6%p/p) y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (0.6%p/p),  $\text{MnO}_2$  (0.7%p/p) o NiO (0.9%p/p). Los óxidos fueron molidos y prensados en discos de 1 cm de diámetro y 0.1 cm de espesor. Las muestras se sintetizaron a 1100 °C durante tres horas. Los electrodos fueron colocados con pintura de plata. La microestructura de las muestras pulidas fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido SEM (Philips 505) y microscopía de efecto túnel (STM Nanoscope II). Se emplea-

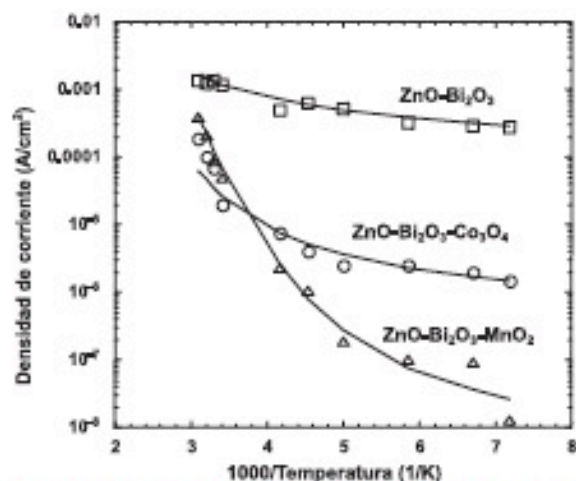


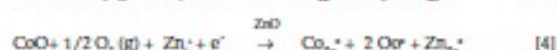
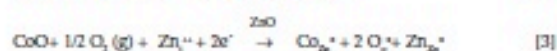
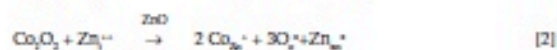
Figura 4. Curvas de densidad de corriente vs.  $1/T$ . Los puntos corresponden a los valores experimentales, mientras que las líneas corresponden a los ajustes.

En la Figura 4 se presenta una gráfica de la densidad de corriente como una función de la temperatura. En ella se observa la influencia de los distintos aditivos en la conductividad. En el ajuste de los datos experimentales se consideró una doble barrera Schottky con una zona intergranular de espesor finito. En este modelo, la conducción es gobernada por una barrera Schottky polarizada en directa, una zona fina capa aislante con trampas, y por una barrera Schottky polarizada en inversa. Debido a que la barrera de Schottky polarizada en inversa es la dominante en el proceso de conducción, sólo se tomó esta barrera para el ajuste de los datos experimentales. Se consideró que la conducción se halla compuesta tanto por la corriente térmónica como por la corriente túnel a través de la barrera. Se emplearon como parámetros de ajuste la concentración de donores eléctricamente activos  $N$  y la altura de la barrera  $E_b$ . Para el ajuste de las curvas los parámetros hallados son los siguientes:  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $N=1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  y  $E_b=1.45 \text{ eV}$ ;  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ ,  $N=6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  y  $E_b=1.39 \text{ eV}$ ;  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ ,  $N=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  y  $E_b=0.94 \text{ eV}$ . Como se observa en la figura, la muestra que presentó la mayor conductividad ( $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ) mostró la mayor altura de barrera y concentración de donores que la muestra con menor conductividad ( $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ ). Es entonces interesante destacar que no siempre corrientes menores implican mayores alturas de barrera. Por otro lado, es posible observar en la Tabla I que los valores de altura de barrera determinados mediante STS se encuentran en perfecto acuerdo con los valores obtenidos a través del ajuste. A continuación discutiremos más en detalle los valores obtenidos.

La baja conductividad de las muestras con Mn ha sido explicada por Eda como una consecuencia de un incremento en la altura de la barrera debido a la formación de estados superficiales o trampas en el borde de grano (5). Sin embargo, por sus medidas de capacidad la concentración de donores resulta menor a medida que se incrementa el contenido de Mn, lo cual es consistente con nuestros cálculos. Kim y col. (6) también observaron un descenso de  $N$  luego de la adición de cobalto, ellos atribuyeron este cambio a la reacción sustitucional del Co con Zn y  $V_o$ . Ellos también determinaron que el descenso en la concentración de donores está relacionado con

la presión parcial resultante de la descomposición de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en CoO. Un efecto similar podría esperarse luego de la adición de Mn. Yano y colaboradores (7), mediante espectroscopia transitoria de niveles profundos, determinaron que los metales de transición afectan los estados interfaciales que se hallan entre la banda de valencia y la de conducción, el Co origina niveles más profundos que el Mn (7). Estas observaciones son consistentes con las determinaciones de altura de barrera realizadas en este trabajo.

Para poder comprender el efecto de los aditivos debemos analizar las posibles reacciones sustitucionales. Se presentan las ecuaciones para el caso de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (una mezcla de CoO y  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), que podrán ser extendidas para los otros dopantes. Por otro lado, se considera que el ZnO es no-estequiométrico debido a la presencia de defectos intersticiales ( $\text{Zn}_i^+$ ,  $\text{Zn}_i^{++}$ ) o vacantes de oxígeno ( $V_o^+$ ,  $V_o^{++}$ ) con sus cargas positivas compensadas con electrones libres (8). Sin embargo, en un estudio reciente de equilibrio de defectos realizado por Han y col. (9) se determinó que la concentración de vacancias de oxígeno en el ZnO es despreciable. A continuación detallamos las posibles reacciones basadas en desorden tipo Frenkel:



En las ecuaciones anteriores, se adoptó la siguiente nomenclatura:  $\text{Zn}_{\text{Zn}}^{2+}$  y  $\text{O}_2^+$  son el catión y el oxígeno en sus posiciones normales,  $\text{Co}_{\text{Zn}}^{3+}$  es un metal trivalente reemplazando átomos de cinc divalentes con una carga efectiva +1,  $e^-$  es un electrón casi-libre y  $\text{Co}_{\text{Zn}}^{2+}$  es un defecto eléctricamente neutro y denota un metal divalente reemplazando un átomo de cinc (10,11).

Dependiendo del estado de oxidación del cobalto se puede producir un aumento en la conductividad de la muestra si se liberan electrones luego de la sustitución como sucede en la ecuación 1, o una disminución en la conductividad si se consumen electrones como sucede en las ecuaciones 3 y 4. En la Figura 4, se observa que se produce un descenso en la conductividad con el agregado de los aditivos, lo que indica que el cobalto se estabiliza principalmente como Co (II) en la red del ZnO. Este cambio en el estado de oxidación también fue corroborado empleando la técnica de espectroscopia UV-Visible (12). Un comportamiento similar fue observado para el caso del agregado de óxido de manganeso al ZnO.

#### 4. CONCLUSIONES

Hemos determinado que las curvas tensión-corriente de túnel poseen una conducta asimétrica del flujo de corriente para tensiones positivas y negativas. Las alturas de barrera obtenidas mediante STS se hallan en perfecto acuerdo con las alturas obtenidas mediante el ajuste de las curvas de densidad de corriente vs. temperatura, luego de considerar la existencia de barreras Schottky polarizadas en inversa en los bordes de grano que controlan la conducción. Asimismo, se determinó que la adición de cobalto y manganeso disminuyen la concentración de donores y modifican la altura de la barrera en distinto grado.

## BIBLIOGRAFÍA

1. L.M. Levinson, H.R. Phillip, Zinc oxide varistors-a review, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **65** 639-646 (1986).
2. J. Kim, T. Kimura, T. Yamaguchi, Sintering of  $Sb_2O_3$ -doped ZnO, *J. Mater. Sci.*, **24** 213-219 (1989).
3. M.S. Castro, C.M. Aldao, Thermionic, tunnelling and polarisation currents in zinc oxide varistors, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **17** 1533-1537 (1997).
4. S. Ezhilvalavan, T.R.N. Kutty, Dependence of non-linearity coefficients on transition metal oxide concentration in simplified compositions of ZnO+ $Bi_2O_3$ +MO varistor ceramics (M=Co or Mn), *J. Mater. Sci.: Mat. in Electron.*, **71** 137-148 (1996).
5. K. Eida, Conduction mechanism of non-ohmic zinc oxide ceramics, *J. Appl. Phys.*, **49** 2964-2972 (1978).
6. E.D. Kim, C.H. Kim, O.H. Oh, Roles and effects of  $Cu_2O$  additive on the upturn characteristics of ZnO varistors, *J. Appl. Phys.*, **58** 3231-3235 (1985).
7. Y. Yano, Y. Tanaka, H. Morooka, Interface states in ZnO varistor with Mn, Co, and Cu impurities, *J. Mater. Res.*, **9** 112-118 (1994).
8. P. Los'ák, J. Lounek, L. Krouželka, L. Benes, E. Cernosková, The effect of NiO doping on the stoichiometry of ZnO, *Mat. Lett.*, **19** 53-56(1994).
9. J. Han, P.Q. Manias, A.M.R. Senos, Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **22** 49-59 (2002).
10. P.Q. Manias, J.L. Baptista, The barrier height formation in ZnO varistors, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **15** 605-615 (1995).
11. Y. Shim, J.F. Cordaro, Effects of dopants on the deep bulk levels in the ZnO- $Bi_2O_3$ -MnO<sub>2</sub> system, *J. Appl. Phys.*, **64** 3994-3998 (1988).
12. M.S. Castro, C.M. Aldao, "Effects of the additive in ZnO varistors", *III Euro-Ceramics*, Vol.2, ed. por P. Durán y J.F. Fernández (Faenza Editrice Ibérica S.L.), España 389-394 (1993).

Recibido: 31.05.01

Aceptado: 10.12.01

