

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**EFFECTO DE In_2O_3 SOBRE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y
MICROESTRUCTURALES DE UN VARISTOR BASADO EN SnO_2**

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

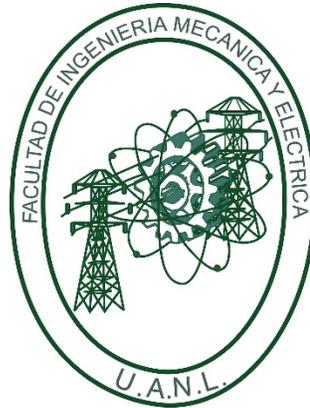
PRESENTA

MAURICIO BERNARDO OLVERA SÁNCHEZ

CIUDAD UNIVERSITARIA ,

ABRIL 2014

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**EFFECTO DE In_2O_3 SOBRE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y
MICROESTRUCTURALES DE UN VARISTOR BASADO EN SnO_2**

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

PRESENTA

MAURICIO BERNARDO OLVERA SÁNCHEZ

CIUDAD UNIVERSITARIA ,

ABRIL 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Efecto de In_2O_3 sobre las propiedades eléctricas y microestructurales de un varistor basado en SnO_2 ” realizada por el estudiante **Mauricio Bernardo Olvera Sánchez** con número de matrícula 1334952 sea aceptada para su defensa como opción para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Asesor

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos



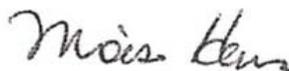
Co-asesor

Dr. Josué Amílcar Aguilar Martínez



Co-asesor

Dr. Olexandr Bondarchuk



Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de estudios de Post-grado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, abril de 2014

Como alguna vez mencionó Abraham Lincoln, “Siempre ten en mente que tu propia resolución de tener éxito es más importante que cualquier otra”.

DEDICATORIA

A DIOS porque me da la oportunidad de vivir esta nueva experiencia en mi vida.

A mis padres Gerardo Jorge Olvera Silva y Patricia Adriana Sanchez Garcia por su comprensión y apoyo en cada etapa de mi vida.

A mis hermanos Gerardo Israel Olvera Sanchez, Claudia Gabriela Olvera Sanchez, Melissa Alejandra Olvera Sanchez y Jessica Patricia Olvera Sanchez.

A todos los profesores del Doctorado por el apoyo en la realización de éste trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado.

A mi director de tesis, Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos, por su continuo apoyo, paciencia, asesoramiento y consejos en el desarrollo de esta investigación.

A mi co-asesor de tesis Dr. Josué Amílcar Aguilar Martínez, por el apoyo brindado, paciencia y asesoramiento durante la realización de la presente investigación.

A mi co-asesor externo de tesis Dr. Olexandr Bondarchuk, por el asesoramiento brindado en este trabajo de investigación.

A mis padres y hermanos que me ofrecieron su apoyo a lo largo de este proyecto.

CONTENIDO

	Resumen	
1.	Introducción	1
1.2	Objetivo	5
1.3	Hipótesis	5
2.	Fundamentos teóricos	7
2.1.	Conductividad eléctrica	8
2.2.	Semiconductores	12
2.2.1.	Semiconductores intrínsecos	14
2.2.2.	Semiconductores extrínsecos	17
2.3	Varistores	21
3.	Antecedentes	32
3.1	Varistores de Óxido de Cinc	34
3.2	Varistores con composiciones alternativas a ZnO	38
3.3	Varistores de Dióxido de Estaño	40
4.	Procedimiento Experimental	45
4.1	Esquema del procedimiento experimental	45
4.2	Diseño de formulaciones experimentales	46
4.3	Mezcla de sistemas cerámicos	48
4.4	Conformado	53
4.5	Sinterización	56
4.5.1.	Sinterización de probetas experimentales	58
4.6	Técnicas y parámetros de caracterización	59
4.6.1.	Medición de densidad y porosidad (Principio de Arquímedes)	60
4.6.2.	Difracción de rayos-X	62
4.6.3.	Refinamiento de Rietveld	68

4.6.4.	Microscopia Electrónica de Barrido	74
4.6.5.	Análisis Térmico	78
4.6.6.	Medición de propiedades eléctricas por medio de una unidad de medición de fuente	81
4.6.7.	Uso de la notación de Kroger-Vink	84
5.	Resultados y discusión	87
5.1	Difracción de rayos-X y refinamiento de Rietveld	87
5.2	Propiedades eléctricas	94
5.3	Propiedades físicas.	96
5.4	Propiedades microestructurales	98
5.5	Análisis térmico	101
6.	Conclusiones	103
7.	Recomendaciones	104
8.	Referencias	105
9.	Lista de figuras	115
10.	Lista de Tablas	120

RESUMEN

Uno de los temas considerados de gran relevancia e interés por los diseñadores de equipos eléctricos y electrónicos está relacionado con los sobrevoltajes transitorios y como evitar que estos dañen a los equipos.

El desvío de los voltajes transitorios es usualmente obtenido por medio del uso de dispositivos supresores de voltaje o dispositivos de arco. Un dispositivo supresor de voltaje es aquel que tiene una impedancia variable, la cual depende de la corriente que pasa a través del dispositivo o en el voltaje a través de su terminal. Estos dispositivos exhiben características de impedancia no lineales.

Algunos de los dispositivos supresores de voltaje más comunes son: celdas de Selenio, varistores de Carburo de Silicio, varistores de óxidos metálicos y diodos Zener.

Actualmente, los varistores han tenido éxito y recibido una importante atención científica debido a su gran potencial tecnológico, esto debido principalmente por sus características eléctricas no lineales que les permiten actuar como un dispositivo interruptor en estado sólido reversible; además de tener la capacidad de soportar grandes cantidades de energía.

Existen diferentes tipos de varistores o resistores variables, pero el de naturaleza cerámica es el de mayor importancia tecnológica por sus características eléctricas altamente no lineales. Estas características le

permiten utilizarlo como interruptor reversible en circuitos de estado sólido con la capacidad adicional de almacenar energía.

Considerando lo anteriormente expresado, el presente trabajo de investigación, estudia el concepto de mejora de propiedades eléctricas varistoras en un cerámico basado en SnO_2 a través de la adición de In_2O_3 ; así mismo se evalúa la dependencia funcional existente entre las características físicas, microestructurales y eléctricas finales.

Durante el desarrollo metodológico de la presente investigación se tomó una composición base para formar varistores basados en SnO_2 . Seguido de esto, se desarrollaron una serie de formulaciones mediante la adición precisa de diferentes concentraciones en porcentaje molar de In_2O_3 . Posteriormente, se elaboraron mezclas cerámicas a nivel laboratorio mediante el uso de un molino planetario estableciéndose como condiciones de proceso un tiempo de mezclado de 20 minutos a 300 rpm sin hacer uso de algún aglutinante. En la etapa de conformado se eligió desarrollar cuerpos cerámicos a partir del prensado uniaxial en seco utilizando 150 MPa de presión. Las probetas experimentales en estado en verde fueron sinterizadas en un horno tubular a 1350 °C por un periodo de una hora. Las probetas experimentales fueron caracterizadas para determinar sus propiedades físicas (porosidad y densidad), estudio de fases cristalinas y microestructura a través del uso de las técnicas de difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia dispersa de rayos-X, se realizó la caracterización térmica por medio de calorimetría diferencial de barrido y finalmente, se colocó un recubrimiento de plata en ambas caras de las probetas experimentales para llevar a cabo las mediciones eléctricas.

Los resultados muestran que el sistema estudiado que mostró mejores propiedades varistoras fue aquél al cual se le añadió 0.10% molar de In_2O_3 , logrando un coeficiente de no linealidad mayor a 29.

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO

1

1. Introducción

La vida moderna sin duda alguna, no sería la misma, sino existieran equipos eléctricos y electrónicos. Ciertamente, los grandes avances tecnológicos y científicos que la humanidad ha generado en el último siglo son en gran medida gracias al surgimiento de estos equipos, traduciéndose en una gran dependencia de ellos para alcanzar los avances modernos.

Debido a que dichos equipos funcionan gracias a fenómenos eléctricos y magnéticos, es necesario que sean diseñados para que operen de la manera más constante y segura posible, ya que los usuarios dependen de ellos para un sinnúmero de aplicaciones.

Sin duda alguna, uno de los temas considerados de gran relevancia e interés por los diseñadores de equipos eléctricos y electrónicos está relacionado con los sobrevoltajes transitorios y como evitar que estos dañen a los equipos. Sabemos que los sobrevoltajes alteran el potencial eléctrico en las redes y circuitos de suministro ocasionando el aumento del flujo de carga que incide sobre los diversos equipos, lo cual puede resultar en el deterioro gradual de estos, su destrucción o en casos extremos incendios que pueden culminar con extinción de instalaciones completas.

Se conocen diversas causas relacionadas con la generación de sobrevoltajes transitorios, entre ellas, la que es considerada como la más dañina son las

descargas atmosféricas electrostáticas (rayos); ya que estas generalmente inciden sobre la tierra y equipos que están conectados a las redes de dicha tierra. Por consiguiente, estos equipos son propensos a ser dañados si no se protegen adecuadamente, debido a que estas descargas generan diferencias de potencial con valores que oscilan en los millones de voltios.

Sin embargo, los rayos no son la fuente más común de sobrevoltajes transitorios, entre las causas más comunes se encuentran el uso de equipos que demandan el uso de altas potencias eléctricas (watts), como los elevadores, sistemas de aire acondicionado y refrigeración, motores eléctricos y compresores, entre otros. Estos equipos demandan grandes cantidades de energía al momento de ser activados, estas constantes interrupciones generan demandas breves de energía, las cuales alteran el flujo estable de corriente en el circuito eléctrico.

Como se hizo mención, los equipos que demandan una cantidad elevada de watts son la fuente más común de sobrevoltajes transitorios; sin embargo no son tan dañinos como los rayos, aunque sin una protección adecuada en los equipos, éstos podrían llegar a destruirlos instantáneamente o generar un desgaste paulatino.

Actualmente se conocen dos categorías en las cuales podemos clasificar a los diferentes *dispositivos supresores de voltajes transitorios* (DSVT): a) aquellos que atenúan los voltajes transitorios y b) aquellos que desvían los voltajes transitorios lejos de las cargas sensibles y por lo tanto, limitan el voltaje residual.[1]

La atenuación de voltajes transitorios es usualmente llevada a cabo por medio de filtros colocados en serie, los cuales atenúan el voltaje transitorio de alta frecuencia y permiten que la señal de baja frecuencia continúe sin ser interrumpida. La forma más sencilla de filtros que se emplean son capacitores,

ya que la impedancia del capacitor forma una división del voltaje con la impedancia de la fuente, resultando en la atenuación del voltaje transitorio de alta frecuencia. Otros filtros emplean resistores en serie junto con un pequeño capacitor (llamados "snubbers" en inglés), los cuales evitan algunos de los efectos secundarios que se tienen al solamente utilizar un capacitor como filtro.

Por otra parte, el desvío de los voltajes transitorios es usualmente obtenido por medio del uso de dispositivos supresores de voltaje o dispositivos de arco (en inglés "Voltage-clamping device" y "Crowbar device").

Un dispositivo supresor de voltaje es aquel que tiene una impedancia variable, la cual depende de la corriente que pasa a través del dispositivo o en el voltaje a través de su terminal. Estos dispositivos exhiben características de impedancia no lineales, ya que, la ley de Ohm es aplicable pero la ecuación tiene la variable R .

Por otro lado, los dispositivos de arco presentan una acción de encendido, la cual puede ser por ejemplo, por medio de la creación de un arco debido al voltaje de ruptura de un gas entre dos electrodos, o el encendido de un tiristor. Después de ser encendidos, estos presentan una impedancia muy baja por lo que desvían a través de ellos el voltaje transitorio.

Algunos de los dispositivos de arco más comunes son:

- Tubos de gas
- Puntas metálicas con separación pequeña (entrehierros)
- Puntas de carbón con separación pequeña
- Tiristores

Algunos de los dispositivos supresores de voltaje más comunes son:

- Celdas de Selenio
- Varistores de Carburo de Silicio
- Varistores de Óxidos metálicos ("MOVs" por sus siglas en inglés)
- Diodos Zener de avalancha

Todos estos dispositivos presentan características únicas, y su selección debe ir acorde al campo en el cual se desempeñaran; es por eso que los diseñadores deben seleccionar cuidadosamente el dispositivo o conjunto de ellos que les permitan obtener la protección que desean para sus equipos.

Actualmente, los varistores han tenido éxito y recibido una importante atención científica debido a su gran potencial tecnológico, esto debido principalmente por sus características eléctricas no lineales que les permiten actuar como un dispositivo interruptor en estado sólido reversible; además de tener la capacidad de soportar grandes cantidades de energía.

Existen diferentes tipos de varistores o resistores variables, pero el de naturaleza cerámica es el de mayor importancia tecnológica por sus características eléctricas altamente no lineales. Estas características le permiten utilizarlo como interruptor reversible en circuitos de estado sólido con la capacidad adicional de almacenar energía.

La característica electrónica de no linealidad, le permite al varistor limitar los sobrevoltajes transitorios; es decir, cuando aparece un transitorio, éste es absorbido por el varistor protegiendo de esa manera los componentes sensibles del circuito, acción que pueden realizar de manera repetida y sin destruirse.[2]

Hoy en día, las nuevas tecnologías, la nanotecnología y la tecnología planar, requieren de varistores con voltaje de operación muy bajos, de respuesta rápida y alta confiabilidad en servicio.

En la actualidad, un arduo trabajo se ha llevado a cabo con el 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. Tomando en consideración lo anteriormente expresado, es importante invertir en el desarrollo de nuevas formulaciones para varistores, aún y cuando implique el estudio de un complejo sistema multicomponente constituido por un conjunto de óxidos con propiedades físico- químicas muy diferentes.

1.2 Objetivo

El objetivo fundamental es: establecer las concentraciones óptimas de los agentes dopantes para alcanzar las mejores propiedades varistoras en un cerámico basado en SnO_2 y evaluar la dependencia funcional existente entre las características físicas, microestructurales y eléctricas.

1.3 Hipótesis

La hipótesis planteada en la presente investigación tiene su fundamento en que la adición en concentraciones molares precisas de In_2O_3 en un cerámico varistor base SnO_2 contribuirá al cambio de sus características físicas y microestructurales impactando extensamente en la mejora de sus propiedades eléctricas varistoras.

La justificación fundamental de este proyecto científico-tecnológico es la capacidad que posee un varistor para proteger los componentes sensibles de un circuito eléctrico de sobrevoltajes en una manera confiable pero a la vez económica. El aporte académico-científico, radica en el estudio de nuevos materiales o métodos de procesamiento que mejoren los ya existentes y que permitan la capacidad de generar un producto con ahorros económicos sustanciales.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO

2

2. Fundamentos teóricos

Como es bien sabido, actualmente la Ciencia de los Materiales clasifica a los materiales de acuerdo a su composición en cuatro grupos: metales, cerámicos, polímeros y compuestos[3]. Dentro del grupo de los materiales cerámicos, podemos hacer una distinción entre los cerámicos que fueron utilizados desde el inicio de las civilizaciones (con fines relacionados a la construcción de viviendas, utensilios herramientas, armas, etc) y los cerámicos modernos que gracias a desarrollos tecnológicos son usados hoy en día en un sin número de aplicaciones. Teniendo esto en cuenta podemos hacer distinción de dos grupos:

- Cerámica tradicional
- Cerámica avanzada

La cerámica tradicional está caracterizada por estar basada en silicatos y por una microestructura porosa un tanto áspera, no uniforme y de fases múltiples. Típicamente es formada al mezclar arcillas y feldespatos, seguido por un conformado por medio de colado o de alfarería, después dispuestos en un horno para sinterizar y/o tomar un aspecto vidrioso.

Por el otro lado, los cerámicos avanzados usualmente dependen de materias primas tales como óxidos binarios, carburos, perovskitas e incluso materiales completamente sintéticos, los cuales no se encuentran en la naturaleza. La

microestructura de los cerámicos avanzados es más fina y homogénea, ciertamente tienen menor porosidad que sus equivalentes tradicionales.[4]

Cuando hablamos de cerámicos, usualmente asociamos a estos con las siguientes características: dureza, resistencia al desgaste, fragilidad, ser propensos a choque térmico, refractariedad, transparencia intrínseca, no magnéticos, estabilidad química y resistencia a la oxidación; pero como bien sabemos, hay excepciones; algunos cerámicos son eléctrica y térmicamente conductores (al menos en cierto grado), otros son superconductores y otros tienen comportamiento magnético.

Históricamente, los cerámicos han sido utilizados debido a sus propiedades de aislamiento eléctrico, las cuales junto con su estabilidad química y térmica los presentan como materiales aislantes ideales dentro de aplicaciones como aislantes para líneas eléctricas. Sin embargo, hoy en día están presentes en un sin fin de aplicaciones, como electrodos, catalizadores, celdas de combustible, fotoelectrodos, varistores y sustratos, entre otros.

2.1. Conductividad eléctrica

En los materiales cerámicos es sumamente importante tener en cuenta los diferentes portadores de carga. La presencia de iones en los cerámicos hace posible que estos portadores emigren mediante la aplicación de un campo eléctrico y se genere lo que se conoce como conducción iónica.

Por otro lado, en los materiales cerámicos conocidos como semiconductores, los portadores de carga son preferentemente electrones y huecos. Considerando lo anteriormente expresado, se debe considerar ambas contribuciones (iónica y electrónica) al momento de hablar de conductividad eléctrica en materiales cerámicos.

Sin embargo antes de hacer esa distinción es importante tener en mente el concepto de conducción eléctrica. Un buen comienzo es la *ley de Ohm*, la cual indica que:

$$V = IR \quad \text{ec.1}$$

Donde V es el voltaje aplicado (V) a través de la muestra, R es la resistencia en Ohms (Ω) de la muestra a través por la cual pasa un flujo de corriente eléctrica (C/s). Si reacomodamos la **Error! Reference source not found.** dividiendo ambos lados por el área transversal A por el cual pasa la corriente eléctrica, y multiplicamos el lado derecho por d/d , donde d es el espesor de la muestra, obtenemos:

$$J = \frac{I}{A} = \frac{d}{RA} \frac{V}{d} \quad \text{ec.1}$$

Donde $J = I/A$ es la densidad de corriente que pasa a través de la muestra. Dado que V/d es el gradiente de potencial eléctrico $d\phi/dx$, podemos escribir la ley de Ohm de la siguiente manera:

$$J = -\sigma \frac{d\phi}{dx} \quad \text{ec.3}$$

Donde:

$$\sigma = \frac{d}{RA} \quad \text{ec.4}$$

La **Error! Reference source not found.** indica que el flujo J es proporcional a $d\phi/dx$. La constante de proporcionalidad es la conductividad eléctrica del material (σ), la cual es la conductancia de un cubo de material cuya sección transversal es la unidad. Las unidades de la conductividad son el inverso de Ohms metro ($\Omega \text{ m}$)⁻¹, o siemens por metro (S/m).

Distintos materiales tienen diferentes capacidades de transmitir o conducir cargas eléctricas cuando se les aplica un campo eléctrico. Podemos decir que la conductividad eléctrica está determinada por el número de *portadores de carga* (n), la *carga* portada por cada portador (q), y la *movilidad* de dichas cargas (μ), expresada de la siguiente forma:

$$\sigma = nq\mu \quad \text{ec.2}$$

Donde el número de portadores se expresa en la cantidad de portadores por centímetro cúbico (portadores/cm³), la carga del portador en *Coulombs* por portador (C/portador), y la movilidad en $\left(\frac{\text{cm/seg}}{\text{volts/cm}}\right)$.

Cuando hablamos de conductividad eléctrica tenemos que tener en mente de la misma manera la resistividad, que como sabemos es el recíproco de la conductividad. De la **Error! Reference source not found.** sabemos que el valor de la resistencia (R) es influenciado por la configuración del espécimen, y para muchos materiales, ésta es independiente de la corriente. Por otro lado, la resistividad eléctrica (ρ) es independiente de la geometría del espécimen; sin embargo se relaciona con R de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad \text{ec.3}$$

Donde l es la distancia entre dos puntos en los cuales se mide el voltaje y A como se había mencionado es la sección transversal del espécimen por el cual pasa la corriente eléctrica de manera perpendicular. Las unidades de la resistividad son Ohms metro ($\Omega \cdot \text{m}$).

Por otro lado, los materiales se clasifican de acuerdo a su conductividad eléctrica (σ) en tres grupos: conductores, semiconductores y aisladores.

Usualmente cuando hablamos de materiales conductores tenemos en mente a los materiales metálicos, sin embargo estos no son los únicos materiales que presentan esta propiedad, como es bien sabido algunos cerámicos e incluso algunos polímeros presentan propiedades que los categorizan como conductores eléctricos.

Los materiales cerámicos presentan el rango más amplio de propiedades eléctricas que cualquier otra clase de material. En un extremo se tienen los superconductores de alta temperatura, y por el otro extremo se tienen aislantes eléctricos, entre estos dos extremos, tenemos a los materiales cerámicos que se comportan en gran medida como conductores; es decir los semiconductores cerámicos.

Los materiales conductores presentan valores de conductividad aproximadas a $10^7(\Omega \text{ m})^{-1}$, mientras que los aislantes presentan conductividades bajas en el rango de 10^{-10} y $10^{-20} (\Omega \text{ m})^{-1}$, los materiales semiconductores presentan conductividades intermedias generalmente entre 10^{-6} y $10^4 (\Omega \text{ m})^{-1}$.

Otra forma de clasificar a los materiales en cuanto a sus propiedades eléctricas es por medio de su estructura de bandas, las cuales para un sólido describen aquellos estados de energía que un electrón puede ocupar dentro de un sólido (*bandas de energía*) y los estados de energía, los cuales no puede ocupar (*bandas prohibidas*). La estructura de bandas de un material tiene una forma compleja tridimensional, sin embargo podemos utilizar representaciones simples para ilustrar muchas de las propiedades electrónicas importantes. La Figura 1 nos muestra una representación del acomodo de bandas para los diferentes materiales. Cuando la energía de banda prohibida (E_g) tiene valores muy cercanos a cero (como en la mayoría de los metales. Una banda prohibida estrecha es aquella que presenta valores de E_g entre 0.02 y 2.5 eV, los materiales con una banda prohibida entre este rango de valores son llamados

semiconductores. Los materiales con una banda prohibida con valores de energía grande mayores a 2.5 eV son considerados aislantes eléctricos.[5]

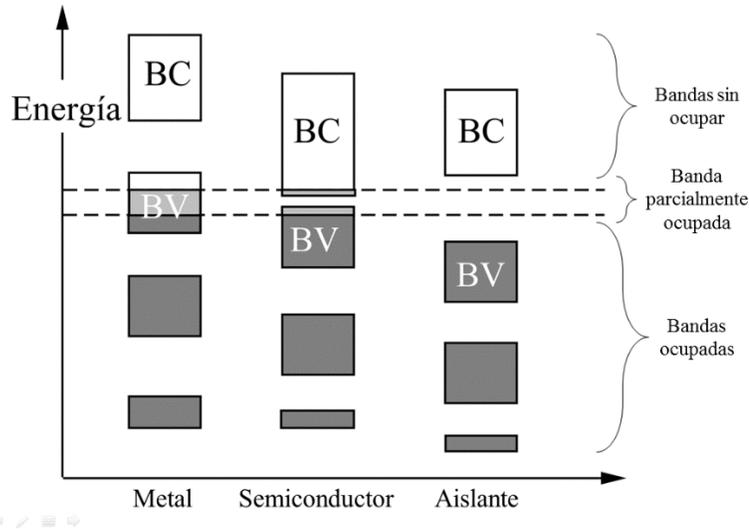


Figura 1. Representación esquemática de las bandas de energía en un sólido. La banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC) son mostradas.

2.2. Semiconductores

Los semiconductores han transformado la sociedad y la tecnología de una manera revolucionaria. En la actualidad, existe una gran cantidad de diferentes semiconductores, los cuales son utilizados para cumplir funciones específicas en equipos eléctricos y ópticos. Hoy en día, se conocen una enorme cantidad de materiales que debido a los valores de su banda prohibida se clasifican como semiconductores, entre los más comunes se encuentran los sólidos inorgánicos cristalinos. En un principio podemos pensar de estos como una subcategoría de los materiales cerámicos, ya que la gran mayoría de estos derivan de óxidos, o compuestos inorgánicos, sin embargo debemos tener en mente que también hay semiconductores elaborados con compuestos orgánicos.

Como se ha mencionado, los materiales semiconductores se pueden clasificar como aquellos materiales cuya E_g es intermedia entre la de un buen conductor y un aislante. Los semiconductores presentan a temperaturas bajas (cercasas a 0 K) una banda de valencia completamente llena y una separación estrecha entre ésta y la siguiente banda a la que se le denomina banda de conducción (Figura 1).

Debido a la superposición entre estados energéticos, tanto las bandas de valencia como las de conducción en los semiconductores consisten en estados s y p combinados (híbridos). Los ocho estados de mayor energía $s + p$ se separan en dos bandas diferentes cada una formada por un estado s y tres estados p , donde cada banda puede acomodar cuatro electrones.

Tomando el ejemplo del silicio (grupo IV de la tabla periódica), observamos que a 0 K la banda de valencia permanece completamente llena de electrones mientras que la banda de conducción permanece vacía. Esto puede ser ilustrado por medio de la Figura 2, la cual muestra parte de la estructura de bandas del silicio. Considerando que en un inicio los electrones se acomodan desde los estados de menor energía a los de mayor energía, el primero lugar será ocupado por un electrón en el estado inferior s , debido a que no existen intervalos prohibidos de energía (*banda prohibida*) entre el estado inferiores s y los estados inferiores p , los siguientes electrones ocuparan los dos estados p disponibles, de esta forma quedan completamente llenos los estados híbridos $s + p$ inferiores. Podemos observar que no existen otros estados energéticos que toquen a los estados p inferiores, por lo que existe un intervalo prohibido de energía (*banda prohibida*) que separa a los estados de la banda de valencia y los de la banda de conducción.[6]

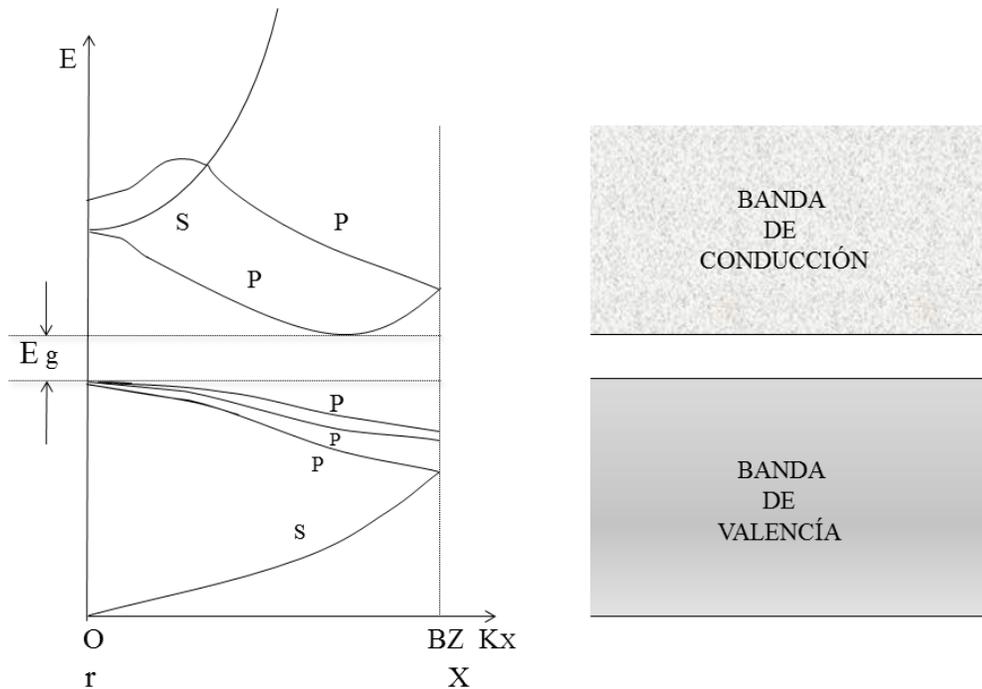


Figura 2. Representación esquemática de la estructura de bandas del silicio en la dirección K_x del espacio k .

Estos intervalos prohibidos de energía estrechos son característicos de los semiconductores y tienen valores que son un parámetro importante que los diferencia entre ellos.

2.2.1. Semiconductores intrínsecos

Para que un semiconductor se convierta en conductor, los electrones deben ser excitados de la banda de valencia a la banda de conducción, este hecho puede ser alcanzado a través de un campo eléctrico externo, el cual logra que estos electrones sean acelerados.

Dichos electrones participan en enlaces covalentes y al momento de ser excitados rompen el enlace dejando un hueco, los cuales participan de la misma manera en la conducción eléctrica, ya que su carga tiene el mismo valor

pero es positiva (Figura 3). Estos electrones son acelerados de la misma manera pero en sentido opuesto al momento de estar presente un campo eléctrico.

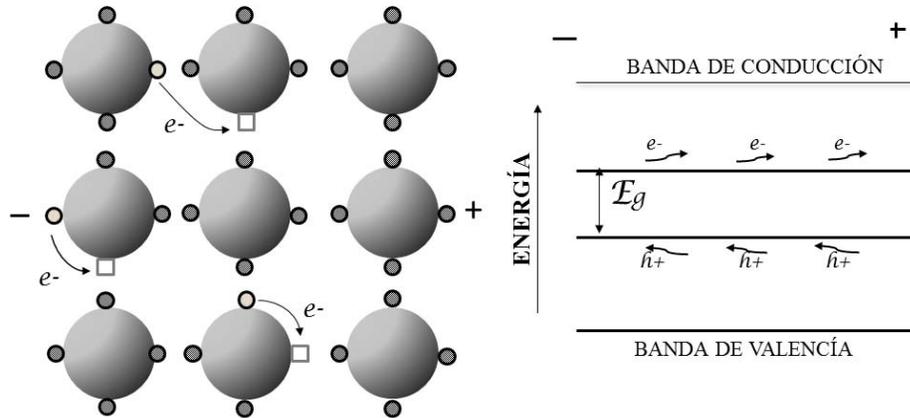


Figura 3. Cuando un voltaje es aplicado a un semiconductor, los electrones se mueven a través de la banda de conducción, mientras que los huecos se mueven a través de la banda de valencia en la dirección opuesta.

Un semiconductor intrínseco es aquél en el cual el mecanismo de conducción se debe principalmente a las propiedades de su estructura cristalina pura; es decir, no poseen impurezas que alteren la cantidad de portadores de carga (electrones o huecos).

En los semiconductores intrínsecos la conductividad eléctrica está determinada por el número de electrones y huecos de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p \quad \text{ec.7}$$

Donde n es la concentración de electrones en la banda de conducción, p es la concentración de huecos en la banda de valencia y μ_n y μ_p son las movilidades de electrones y huecos respectivamente. Para los semiconductores intrínsecos por cada electrón promovido a la banda de conducción se crea un hueco en la banda de valencia, tal que $n_i = n = p$. Entonces:

$$\sigma = qn_i(\mu_n + \mu_p) \quad \text{ec.8}$$

Donde n_i es la concentración de portadores de carga intrínsecos. Para los semiconductores intrínsecos, el control de los portadores de cargas (el control de la conductividad) se da con el control de la temperatura. A la temperatura de 0 K, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia, mientras que todos los niveles de la banda de conducción se encuentran desocupados (Figura 4a). Cuando aumenta la temperatura aumenta la probabilidad de tener electrones en la banda de conducción y de la misma manera se tiene la misma probabilidad de que la banda de valencia sea desocupada (aumenta la presencia de huecos, Figura 4b).[7]

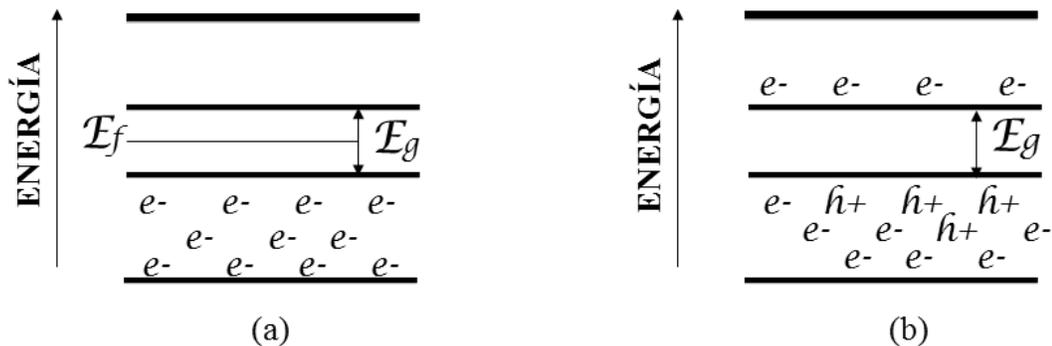


Figura 4. La distribución de electrones y huecos en la banda de valencia y de conducción (a) en el cero absoluto y (b) a una temperatura elevada.

El número de electrones en la banda de conducción, que es igual al número de huecos en la banda de valencia, está dado por:

$$n_i = n_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad \text{ec.4}$$

2.2.2. Semiconductores extrínsecos

Prácticamente todos los semiconductores utilizados comercialmente son extrínsecos, ya que como se menciona en la sección anterior, la concentración de portadores de carga para los semiconductores intrínsecos se ve fuertemente afectada por los cambios de la temperatura

$$\left(n_i = n_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \right) \quad \text{ec.4).$$

Este hecho, representaría un gran problema si consideramos que la temperatura del medio en el cual se desempeña el dispositivo cambia constantemente (como se presenta en la realidad); esto significa que la cantidad de portadores de carga y por consiguiente la conductividad varía, situación que no se desea en la mayoría de los casos.

Los semiconductores extrínsecos son aquellos a los cuales se les añaden pequeñas cantidades de impurezas (dopantes), las cuales en esencia son elementos que poseen una valencia diferente a la del material a dopar y se incorporan a la red de este en una manera sustitucional.

Si tomamos el ejemplo del silicio dopado con fósforo, podemos notar que la valencia del silicio es cuatro y la del fósforo cinco, por lo cual, cuatro electrones de valencia del fósforo formarían enlaces covalentes con los electrones del silicio. El quinto electrón, sin embargo, quedaría débilmente ligado al fósforo (podemos imaginar a este electrón formando una nube de carga negativa

alrededor del átomo de fósforo, como se muestra en la Figura 5), en otras palabras su energía de enlace es tan pequeña que por medio de una pequeña cantidad de energía (generalmente calor) podrá ser desasociado y ser promovido a la banda de conducción para ser acelerado al aplicar una diferencia de potencial. Estos electrones que se encuentran débilmente enlazados se dice que generan estados donadores dentro de la banda prohibida.

A temperatura ambiente, suficientes electrones de los estados donadores serán promovidos a la banda de conducción, generando electrones libres para ser acelerados por medio de una diferencia de potencial.

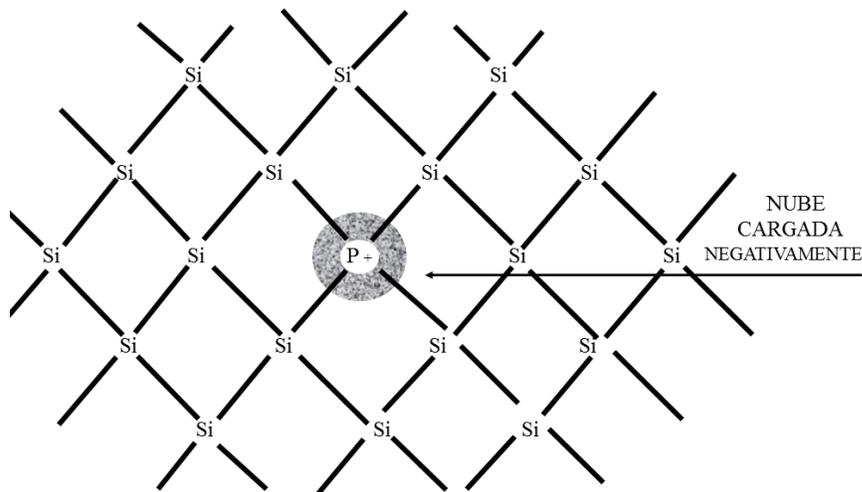


Figura 5. Representación bidimensional de una red de silicio. Un átomo de impureza del grupo V de la tabla periódica (P) es mostrado substituyendo un átomo de silicio. La nube alrededor del átomo de fósforo surge del átomo débilmente unido a la red cristalina.

Se sabe que a altas temperaturas no solo participan los electrones que se encuentran en estados donadores, ya que conforme aumenta la temperatura los electrones que se encuentran en la banda de valencia pueden ser excitados hacia la banda de conducción y contribuir a la conducción eléctrica. De esta

forma la banda de conducción contiene electrones de dos fuentes y la cantidad de aportación de cada una depende de la temperatura del dispositivo.

Los *semiconductores tipo n* obtienen su nombre debido a que los portadores de carga mayoritarios son negativas (electrones), generadas por impurezas que producen electrones débilmente unidos a la red cristalina.

De la misma manera si el silicio es dopado con un elemento que tenga valencia menor, por ejemplo una valencia de tres, quedara un *hueco* en el lugar del electrón que está ausente para enlazarse covalentemente, dicho hueco se puede imaginar como una nube de carga positiva alrededor del átomo de impureza. Estos huecos forman estados aceptores dentro de la banda prohibida.

A temperaturas mayores a 0 K los electrones serán excitados fácilmente al estado aceptor para ocupar el lugar del hueco y completar el enlace covalente faltante; sin embargo este movimiento generara otro hueco, por lo que los portadores de carga mayoritarios en estos semiconductores serán cargas positivas, es por esto que a estos materiales se les denominan *semiconductores tipo p*.

Dentro de la estructura de bandas del material, los estados *donadores* y *aceptores* son meramente una forma de representar el fenómeno que ocurre al añadir impurezas, la distancia representativa entre el estado donador y la banda de conducción nos indica la energía necesaria para promover los electrones. Lo mismo ocurre con los estados aceptores (Figura 6). Es importante mencionar que esto no significa que los estados aceptores y donadores se encuentren dentro de la banda prohibida.

Cerca del cero Kelvin los electrones provenientes de la impureza permanecen cerca del átomo y no contribuyen a la conducción eléctrica debido a que no han sido excitados hacia la banda de conducción. Cuando la temperatura aumenta,

los electrones débilmente unidos al átomo de impureza sobrepasan la pequeña barrera de potencial y son excitados a la banda de conducción, entonces los estados donadores comienzan a ser desalojados y el número de electrones en la banda de conducción aumenta exponencialmente.

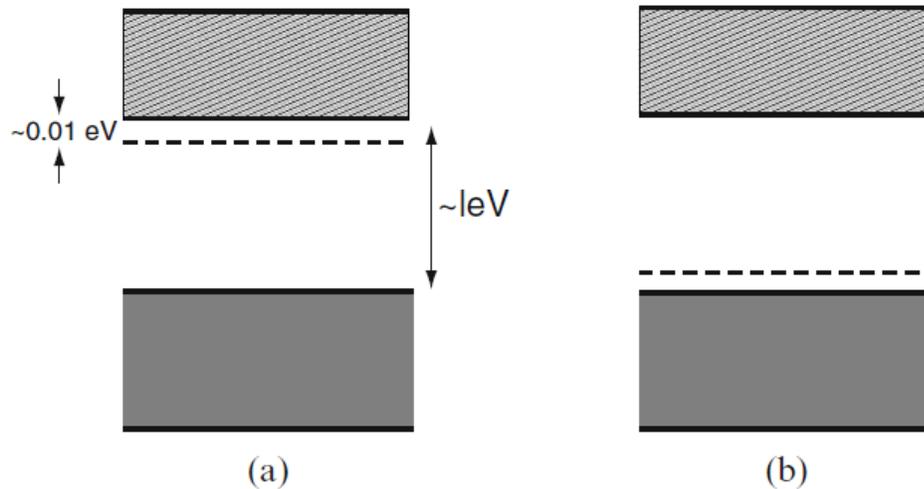


Figura 6. Representación de los estados donador (a) y aceptor (b) en los semiconductores extrínsecos.

Una vez que todos los electrones han sido excitados de los estados donadores hasta la banda de conducción, cualquier aumento de temperatura subsiguiente no generará más electrones dentro de la banda de conducción, sino que los electrones que se encuentran en la banda de valencia comenzarán a obtener la suficiente energía para ser excitados hasta la banda de conducción, esto significa que a cierta temperatura el efecto intrínseco se hace presente y dependiendo de la cantidad de dopantes, puede ser que el número de portadores de carga creados por el efecto intrínseco supere a los creados por impurezas (Figura 7).

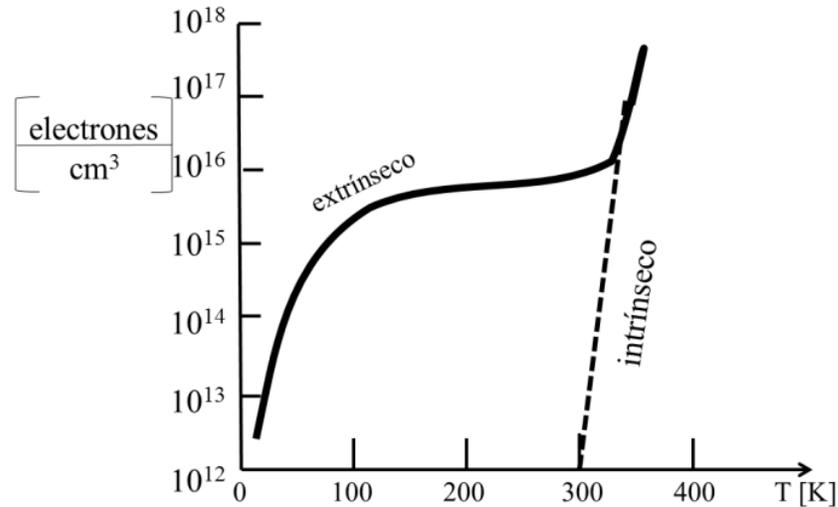


Figura 7. Representación esquemática del número de electrones por centímetro cúbico en la banda de conducción contra la temperatura para un semiconductor extrínseco ligeramente dopado.

2.3 Varistores

Los varistores son dispositivos cuya función principal es la de detectar y limitar (suprimir) los voltajes transitorios, así mismo deben ser capaces de realizar esta tarea de una manera repetitiva sin ser destruidos.

Los varistores cuentan con características no lineales (no óhmicas), por lo cual actúan de manera dependiente al voltaje aplicado. Estos dispositivos tienen un comportamiento similar al de un diodo Zener, pero a diferencia de este, los varistores pueden limitar sobrevoltajes en ambas polaridades (corriente directa y corriente alterna).

Este comportamiento es análogo a dos diodos Zener colocados "espalda con espalda" (en inglés: back-to-back Zener diodes) [2]. Este comportamiento se ve representado en la Figura 8, cuyas características de ruptura simétricas proveen un comportamiento excepcional para la supresión de voltajes transitorios.

Cuando el varistor es expuesto a voltajes transitorios elevados, este cambia su impedancia en varios órdenes de magnitud desde un comportamiento casi como el de un circuito abierto (altamente aislante), hasta un estado altamente conductivo, así es como el varistor actúa como supresor de voltaje transitorio; por lo cual la energía potencialmente destructiva del pulso transitorio es absorbida por el varistor, y de esta manera se lleva a cabo la protección a los componentes vulnerables del circuito.[8]

Como se ha mencionado, los varistores son esencialmente dispositivos supresores de voltajes transitorios que presentan características no lineales con respecto a la ley de Ohm.

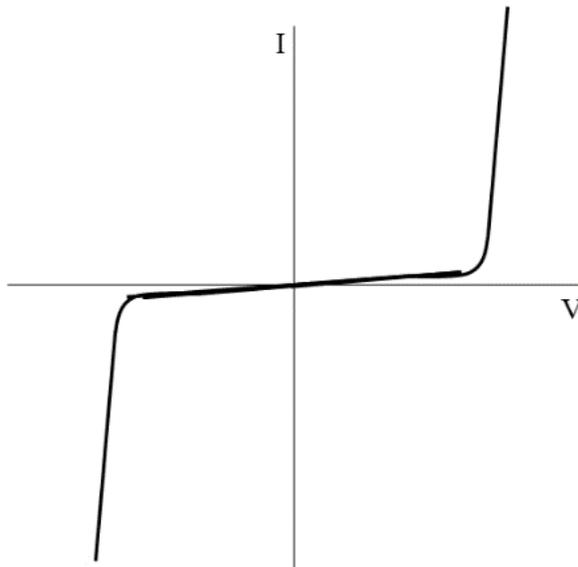
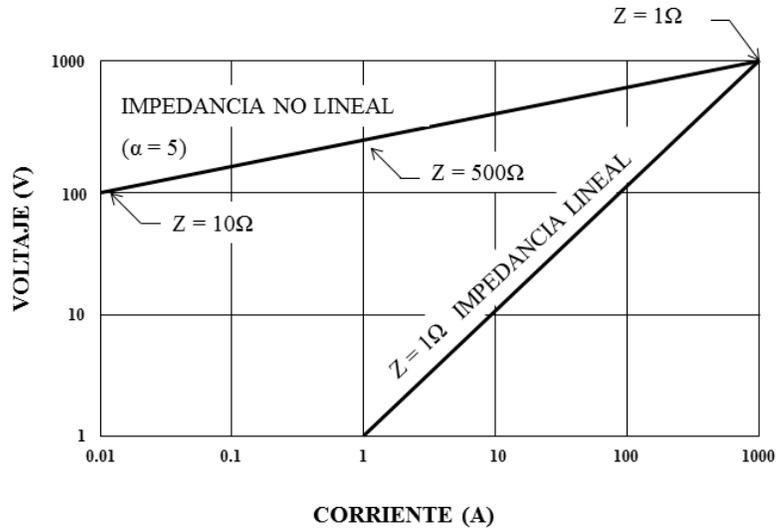


Figura 8. Relación corriente–voltaje típica de un varistor.

Como supresor de voltaje, el circuito prácticamente no se ve afectado por la presencia del varistor antes y después de un voltaje transitorio, siempre y cuando, este se presente por debajo del voltaje de supresión.



IMPEDANCIA LINEAL $I = \frac{V}{R}$

IMPEDANCIA NO LINEAL (ley de potencia) $I = KV^\alpha$

Figura 9. Características de corriente y voltaje para un resistor lineal de 1Ω y uno no lineal.

Como lo señala el comportamiento de la Figura 8, la acción de supresión del varistor, resulta del incremento de corriente a través del dispositivo con aumentos de voltaje de menor proporción. Si el incremento de corriente es mayor que el incremento de voltaje, la impedancia del dispositivo se comporta de manera no lineal (Figura 9).[1]

Los varistores pueden ser usados para proteger al circuito de los transitorios de voltaje tal y como se muestra en la Figura 10, con lo cual se provee un camino a través del suministro de energía que absorbe solo una pequeña cantidad de corriente bajo condiciones normales de operación pero absorbe una gran cantidad de corriente si el voltaje incrementa fuera de lo normal.

Los voltajes transitorios ocurren con tal frecuencia en la mayoría de los sistemas de suministro de energía, que es sumamente necesario proteger a los circuitos sensibles. Ejemplo claro de esto, son los transistores y circuitos

integrados, ya que estos son particularmente susceptibles a ser dañados por sobrevoltajes transitorios.

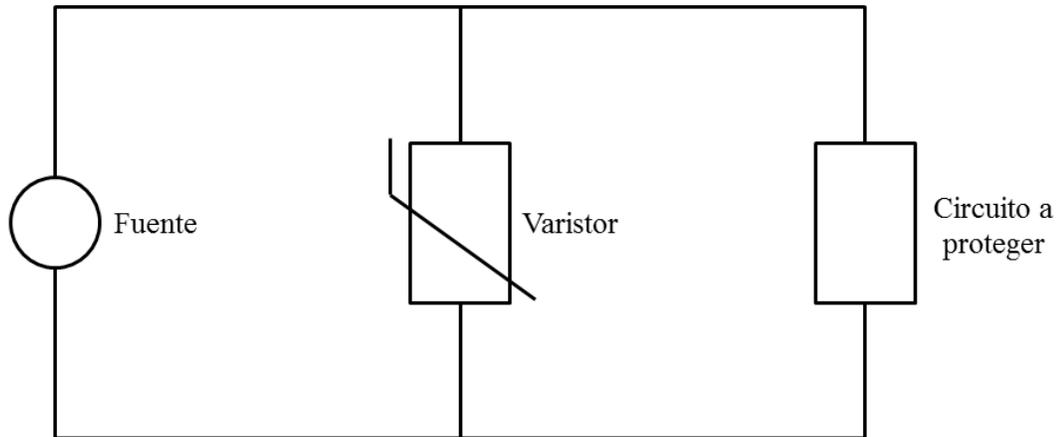


Figura 10. Uso de un varistor para proteger un circuito contra sobrevoltajes transitorios.

Así mismo, el tiempo de respuesta es un parámetro muy importante al momento de seleccionar un dispositivo supresor de voltajes transitorios, se han realizado pruebas en varistores de las cuales se han obtenido tiempos de respuesta con valores cercanos a los 500 picosegundos, lo cual asegura una respuesta rápida contra eventos transitorios que ocurren en la realidad.

En el régimen no lineal, la relación entre corriente y voltaje es comúnmente expresada en términos de la siguiente ley de potencia:

$$I \propto V^\alpha$$

ec.10

Donde α es el exponente no lineal. La no linealidad puede ser muy grande, con un exponente de valores entre 30-80 para muchos varistores comerciales.

Debido a este fenómeno, la corriente puede variar en órdenes de magnitud mientras el voltaje sufre solamente pequeños incrementos; es por esto, que los dispositivos varistores son atractivos para ser empleado por los diseñadores.

Otra de las características deseada, es que presenten una baja corriente de fuga y un voltaje constante cuando se encuentran en el modo resistivo. Estas características pueden ser observadas en tres diferentes regiones en una curva densidad de corriente eléctrica contra campo eléctrico, tal y como lo está representando la Figura 11 para un varistor de ZnO.

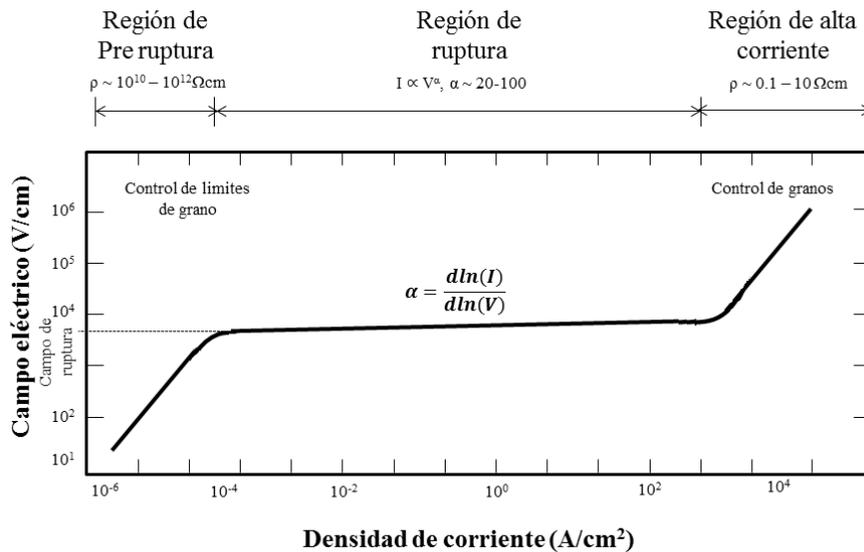


Figura 11. Curva típica $J-E$ de un varistor a base de ZnO.

La región denominada región de pre ruptura está caracterizada por su comportamiento lineal frente a la ley de Ohm, ésta se presenta a corrientes relativamente bajas. El comportamiento I-V de esta región está controlado microestructuralmente por la resistencia de los límites de grano.

La segunda región es denominada región de ruptura y es considerada como aquella que determina las características más importantes del varistor, entre ellas, el coeficiente de no linealidad y el voltaje de ruptura.

Esta región está caracterizada por el comportamiento no lineal frente a la ley de ohm, en el cual la corriente puede variar amplios órdenes de magnitud mientras el voltaje se mantiene casi constante.

La curva de esta región es controlada por el coeficiente de no linealidad. Un coeficiente estable y de valores altos dará como resultado una pendiente más cercana al eje horizontal (Figura 11) y determinará el rango de operación del varistor. Cabe señalar que a esta región también se le conoce como el “corazón del varistor”.

Actualmente, se ha estudiado el uso de diversos dopantes en los sistemas varistores debido a que promueven la obtención de un mejor comportamiento en términos de coeficiente no lineal.

Analizando la región de alta corriente presentada mediante la Figura 11, las características I - V se comportan de nueva cuenta de manera lineal, muy similar a la región de pre ruptura, con el voltaje aumentando rápidamente conforme incrementa la corriente. A esta región también se le denomina la región de repunte y está controlada por la resistencia de los granos de la microestructura de los varistores.

El coeficiente de no linealidad es el recíproco de la pendiente mostrada en la curva de la Figura 11 dentro de la región no lineal y está definido como:

$$\alpha = \frac{d \ln I}{d \ln V} \quad \text{ec.11}$$

Entre mayor sea el valor de α , mejor será el dispositivo varistor. Se sabe que conforme la corriente aumenta los valores de α cambian progresivamente. El valor de α incrementa en la región de pre ruptura, alcanzando un valor máximo en la región de ruptura y después disminuye en la región de repunte (alta corriente).

Debido a estos cambios en los valores de α respecto a la corriente, es importante determinar el valor de α con respecto a la magnitud de las corrientes en las cuales trabajará el dispositivo. Es por eso, que usualmente se determina este valor entre dos valores de corriente y voltaje, de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_2}{I_1}\right)}{\log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

ec.12

Por otra parte, una de las principales características con las que debe contar un cerámico varistor es que éste sea policristalino, ya que se ha establecido anteriormente en los varistores de SiC y ZnO, que la resistencia está controlada por la región en donde los granos entran en contacto unos con otros (límites de grano).

Desde el inicio de los varistores se han postulado diferentes teorías relacionadas a su comportamiento, hoy en día, se sabe que el origen de sus características se basa en que el transporte electrónico a través de los límites de grano se comporta de manera dependiente con el voltaje aplicado.

Usualmente, la teoría presentada describe el transporte de los portadores mayoritarios de carga a través de un límite de grano cargado electrónicamente en donde se crea una doble barrera de Schottky (el efecto Schottky referido como la disminución de la barrera de potencial del material debido a la presencia del campo recolector de electrones emitidos, y tiene como consecuencia el reforzamiento del efecto emisor original), este modelo sirve para describir la región de pre ruptura del varistor y su dependencia con la temperatura, así como algunas características de la región de alta corriente.

De acuerdo a experimentos llevados a cabo por Pike [9], el concepto primordial en el comportamiento de los varistores es que las características I - V son controladas por la existencia de una barrera electroestática en los límites de grano.

El origen de esta barrera electroestática puede ser entendido, mediante la formación de un límite de grano al unir dos granos semiconductores idénticos entre los cuales existe material perteneciente al límite de grano, este material está compuesto por el mismo material semiconductor que el de los granos, sin embargo contiene defectos y dopantes.

Debido a esto, el nivel de fermi del material contenido en el límite de grano es diferente al que se presenta en los granos adyacentes, al momento de unirse estos deben alcanzar un equilibrio termodinámico, así que los electrones fluyen hasta que la energía libre de Gibbs para cada electrón sea la misma. Ahora los electrones que fluyeron hacia el límite de grano han quedado "atrapados" debido a los defectos y dopantes presentes, por lo que el nivel de fermi incrementa hasta que es el mismo en todo el material (Figura 12).

El resultado de este equilibrio de acuerdo a Pike [9] es que los electrones que han quedado atrapados actúan como si fueran una delgada hoja de cargas negativas dentro del límite de grano, y crean un campo electroestático que actúa como barrera (barrera de potencial). Cuando se aplica un voltaje a través de los límites de grano, la estructura de bandas cambia (Figura 13).

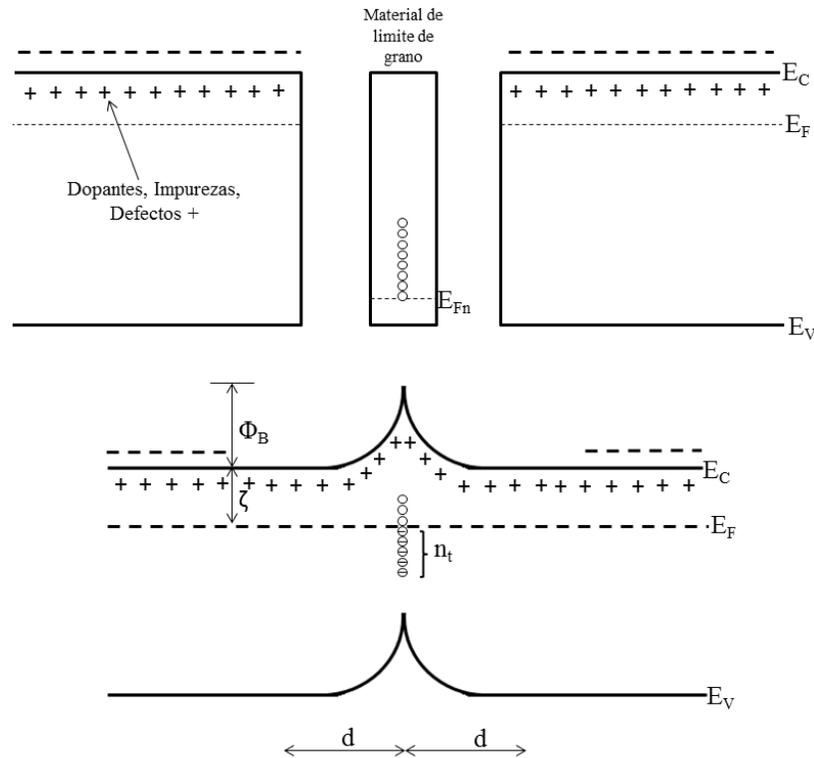


Figura 12. Formación de una barrera de potencial en el límite de grano de acuerdo a resultados experimentales.[9]

El mecanismo por el cual la corriente fluye a través de la barrera de potencial es generalmente consistente con el proceso de emisión termiónica (flujo de partículas cargadas llamadas iones que proviene de una superficie causado por una energía térmica de tipo vibracional que provoca una fuerza electrostática que empuja a los electrones hacia la superficie.). Al mismo tiempo, otros electrones pueden quedar "atrapados" en el límite de grano y existe un flujo dinámico entre las cargas atrapadas entre los granos y los límites de grano.

Se sabe que la altura de la barrera de potencial disminuye cuando incrementa la conductividad en los granos, por lo cual si la conductividad es demasiado alta la barrera "colapsa". De la misma manera si la conductividad es demasiado alta no existirá una barrera de potencial. Debido a que la formación de la barrera requiere diferentes niveles de Fermi (término utilizado para describir la parte

superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto) entre los granos y los límites de grano, si el nivel de Fermi es bajo los estados en la banda prohibida no podrán ser llenados.

Así mismo, debido a que los granos y límites de grano se encuentran en serie, si la conductividad es demasiado baja, entonces la conductividad total del dispositivo será insuficiente para que este sea útil. Como resultado de estos valores, existe un nivel óptimo de dopaje para estos dispositivos que se basa en la existencia de la barrera de potencial en los límites de grano.

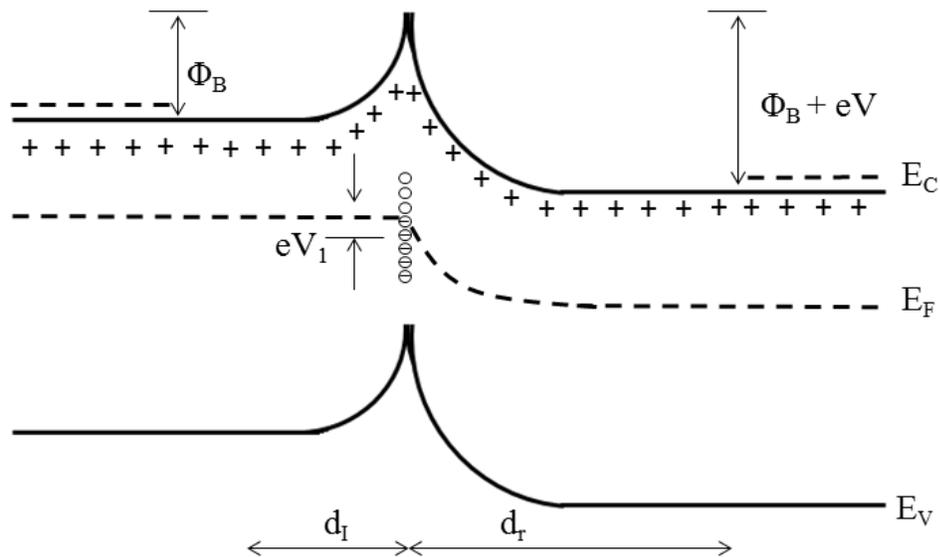


Figura 13. Representación del efecto del voltaje aplicado en la estructura de bandas de los límites de grano.

El modelo anterior es simplificado y solo debe ser usado como ayuda para entender los principios básicos del funcionamiento de un varistor. Una de las limitaciones de este modelo entre otras cosas, es que no toma en cuenta los altos coeficientes de no linealidad que presentan algunos varistores a bajos voltajes por cada límite de grano.

Los varistores cerámicos son inherentemente dispositivos de uniones múltiples debido a los límites de grano y cualquier energía que sea absorbida debido a un transitorio de voltaje cuando el dispositivo actué en el modo de protección será distribuida a través de las múltiples uniones que presentan los granos de estos materiales. La característica multiunión del varistor es el corazón de la capacidad de absorción de grandes corrientes y energías de estos materiales.

ANTECEDENTES

CAPÍTULO

3

3. Antecedentes

Los cerámicos varistores originalmente fueron desarrollados a principios de la década de 1930, para reemplazar los rectificadores de selenio empleados en la protección de sistemas telefónicos[10]. Los materiales desarrollados por *Bell Systems* consistían en partículas compactadas de SiC parcialmente sinterizadas.[11, 12]

Las mejoras posteriores en el campo de los varistores enfocadas particularmente en el procesamiento fueron desarrolladas en los Estados Unidos y Japón[13].

Después en 1969, Matsuoka, quien anteriormente había publicado respecto a varistores de SiC, anunció el desarrollo de varistores basados en composiciones de ZnO.[14]

Aunque ya se habían realizado trabajos respecto a las propiedades eléctricas del ZnO durante la década de 1950 en Rusia [15, 16], los trabajos realizados por Matsuoka fueron los que llamaron la atención. Desde entonces, un arduo trabajo de investigación se llevó a cabo por diversos grupos alrededor de todo el mundo cuyos resultados enriquecieron el entendimiento y las propiedades de los varistores basados en ZnO y debido a esto desplazaron rápidamente a los antiguos varistores basados en SiC.

Entre las principales contribuciones se encuentran los trabajos realizados por General Electric y Matsushita [17], durante los cuales se determinó el rol que tienen diferentes dopantes en la microestructura de los varistores de ZnO , poco después otras compañías se unieron a la manufactura de estos dispositivos.

Actualmente grandes esfuerzos en el ámbito científico se han centrado en la búsqueda de materiales alternativos con características varistoras con la finalidad de obtener mejores propiedades eléctricas.

Dado que el principal requisito para el desarrollo de materiales con propiedades varistoras es que sea un semiconductor policristalino dopado, existe una amplia variedad de posibilidades. Por ejemplo, los varistores de óxido de cinc son los más comunes, por su gran rango de voltaje en el cual pueden operar, pero también se han encontrado otros semiconductores que presentan propiedades varistoras como los basados en TiO_2 dopados con bario, calcio, tántalo o niobio contribuyendo a incrementar la no-linealidad del dispositivo.[18]

También se ha encontrado comportamiento con características varistoras en materiales basados en BaTiO_3 , SrTiO_3 , o incluso en WO_3 [19, 20], pero sin duda los varistores en los cuales se han encontrado propiedades eléctricas considerablemente similares a las de los varistores de ZnO son los basados en SnO_2 . [21]

Los varistores han tenido gran aceptación debido a que son una forma simple, económicamente y efectiva de proteger sistemas eléctricos de voltajes transitorios. Debido a su naturaleza cerámica, pueden ser fabricados en una gran variedad de tamaños y formas, gracias a esto, pueden ser usados de manera flexible para cumplir las necesidades de los diseñadores.

3.1 Varistores de Óxido de Cinc

Durante los últimos 40 años, los varistores de ZnO han sido comercialmente los preferidos para la protección contra los altos niveles de voltaje inducidos por relámpagos y voltajes transitorios en sistemas electrónicos, eléctricos, de distribución y transmisión.

Estos varistores son creados por un método de procesamiento cerámico que les provee de una estructura conformada por granos conductores de ZnO rodeados por barreras delgadas de aislante eléctrico.

Las aplicaciones para estos varistores predominan en el campo de la protección contra sobrevoltajes, donde han desplazado a diversos dispositivos que se utilizaban anteriormente como protección, tales como los supresores de carburo de silicio, los tubos de gas y otros dispositivos semiconductores como los diodos Zener.

Una ventaja significativa del uso del ZnO como varistor responde a que su capacidad para proteger contra flujos transitorios de voltaje proviene de su naturaleza como material cerámico.

Debido a que el ZnO es un material policristalino y aunado a que la absorción de energía ocurre esencialmente en los límites de grano, los cuales se encuentran distribuidos a través de todo el volumen del material, estos materiales son inherentemente capaces de absorber más energía que en comparación, por ejemplo, de los dispositivos de unión sencilla como los diodos Zener.

Más de un billón de varistores base ZnO se encuentran actualmente en servicio. Estos protegen a circuitos que están en contacto con voltajes que pueden variar desde los 10 volts hasta millones de volts. Los dispositivos más grandes son

capaces de sobrevivir a corrientes tan grandes como 100,000 amperes y pueden absorber energías alrededor de los 10,000 Joules.

La adquisición de tomas de corriente que cuenten con supresores de sobrevoltajes basados en varistores de ZnO es un claro ejemplo de la disponibilidad de esta tecnología para el uso de los consumidores y es usada comúnmente para proteger equipo doméstico como computadoras y otros equipos de alto valor monetario.[22]

El comportamiento varistor de los dispositivos a base de ZnO se cree está gobernado por estados electrónicos que son formados en las superficies del cristal, como consecuencia de la discontinuidad.

Estos estados actúan como aceptores para electrones que inherentemente se encuentran en el ZnO (debido a que es un semiconductor del tipo n). Los electrones se retirarán de la región cercana a la superficie y serán reemplazados por cargas positivas, creando lo que se le conoce como barreras de Schottky en la superficie de los cristales vecinos.

El dióxido de zinc cristaliza en dos estructuras principales, la wurtzita y la blenda de zinc, aunque la wurtzita es su estructura más estable en condiciones ambiente, posee una banda prohibida de energía ("band gap") con un valor de 3.30 eV.[23]

El ZnO puro es un semiconductor del tipo-n no estequiométrico con un comportamiento I - V lineal. Para conferirle las características de no linealidad se le añaden diversos aditivos, entre ellos el que se considera de mayor importancia es el Bi_2O_3 (se sabe que éste puede ser reemplazado por Pr_2O_3), debido a que sin el muy difícilmente se obtendrían características varistoras.

La mayoría de los varistores de ZnO dopados con bismuto son usualmente preparados por medio de sinterización en fase líquida entre polvos de ZnO y Bi_2O_3 , junto con otros aditivos como los óxidos de antimonio, manganeso, cobalto, silicio y aluminio.

Aunque puedan variar microestructuralmente dependiendo del fabricante, se ha encontrado que todos los varistores base ZnO están constituidos básicamente de las mismas características encontradas en un cerámico sintetizado por medio de sinterización en fase líquida, en la cual se encuentran granos grandes de ZnO rodeados por una segunda fase rica en bismuto en las uniones o puntos triples.[24-27]

Dependiendo de la composición se pueden formar maclas entre los granos de ZnO y también una pequeña cantidad de fase pirocloro. Esto se puede ver representado por medio de la micrografía mostrada en la Figura 1 a.

Al usar ácido perclórico en la microestructura para remover los granos de ZnO (Figura 14 b) se revela la fase rica en bismuto como una forma interconectada y continua a lo largo de las triples y cuádruples uniones entre granos.

Esta topología es considerada por muchos crucial para el transporte de oxígeno en el material durante del tratamiento posterior al sinterizado. La fase rica en bismuto también tiene importancia debido a que hay reportes que sugieren que las características varistoras están relacionadas a la forma particular que el bismuto adopta.[28, 29]

Los dopantes para estos varistores juegan un papel importante, ya que pueden afectar el crecimiento de los granos durante el proceso de sinterización, así como las características del proceso de percolación de la fase líquida y los defectos de estados electrónicos que controla en conjunto las características eléctricas del varistor.

Se sabe que la adición de metales de transición, como el cobalto y el manganeso es necesaria para incrementar las características no lineales del varistor. Estos iones en su estado divalente se sabe que entran en solución con el ZnO.[30]

Junto con el entendimiento del desempeño o papel que juegan los metales de transición, se incrementó la atención para el uso de otros elementos como dopantes, como el antimonio y silicio.

El antimonio y el silicio sirven como inhibidores del crecimiento de grano para los varistores de ZnO, debido principalmente a la formación de fases, tales como la espinela y el pirocloro. Así mismo, el antimonio promueve la creación de maclas en los granos de ZnO [31]. También ha sido reportado que el uso de plata disminuye la no linealidad de los varistores de ZnO, sin embargo incrementa la resistencia a la degradación.[32]

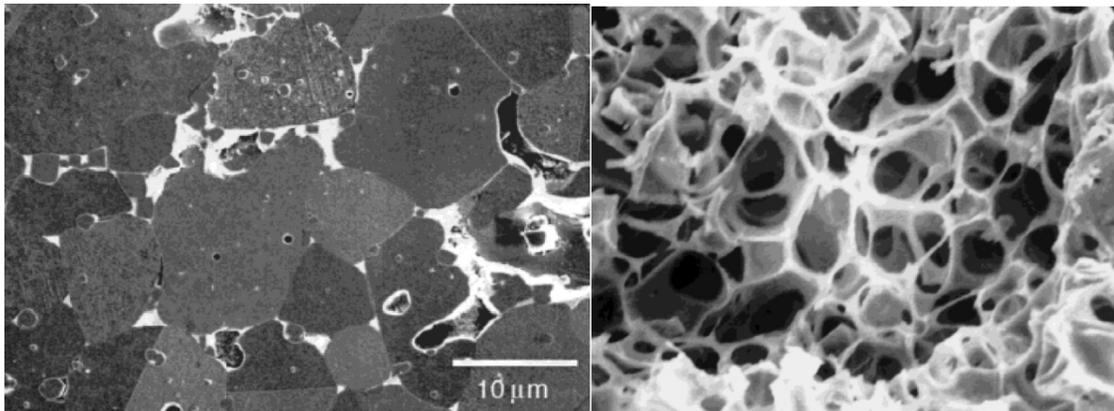


Figura 1. A) Micrografía de un varistor de ZnO. Las regiones blancas son ricas en bismuto formadas por solidificación de la fase líquida, localizada en uniones triples y cuádruples entre los granos de ZnO. Clark[10]. B) Tratamiento químico a la microestructura de un varistor de ZnO, la cual revela la fase continua e interconectada rica en bismuto que por medio de percolación se forma en el cuerpo del varistor. Gupta.[33]

La mayoría de los dopantes se añaden para incrementar la no linealidad y/o la estabilidad frente a la degradación, sin embargo como se ha señalado, un número de dopantes son específicamente usados para aumentar o limitar el crecimiento de grano; esto debido a que el voltaje de ruptura y la capacidad energética incrementan con el número de granos por unidad de área entre los electrodos.

El control de límite de grano es un parámetro de proceso muy importante para los varistores de bajo y alto voltaje. De manera ideal, los dopantes utilizados para controlar el tamaño de grano serían diferentes a los utilizados para controlar las barreras de potencial entre los límites de grano; sin embargo, ninguno de los dopantes reportados en la literatura aparenta ser inerte para que afecte únicamente el crecimiento de grano.

Por ejemplo, la adición de antimonio es una de las más efectivas ya que forma las fases espinela y pirocloro principalmente en los límites de grano inhibiendo el crecimiento de grano.

También se conoce que el silicio inhibe el crecimiento de grano, mientras que el uso de dióxido de titanio promueve el crecimiento de grano. Así mismo, la adición de litio a los varistores dopados con aluminio también limita el crecimiento de grano.

3.2 Varistores con composiciones alternativas a ZnO

Los varistores de ZnO están compuestos de sistemas multicomponente, por lo cual poseen una estructura compleja, hecho que hace difícil de controlar su estructura morfológica y características eléctricas al momento de llevar a cabo su procesamiento.

Por otro lado, se sabe que las características eléctricas que poseen estos varistores los restringen de aplicaciones de bajo voltaje. Es por eso que se han sumado esfuerzos para encontrar otras composiciones para sustituirlos en esta aplicación.

Algunos de los sistemas que se han estudiado comúnmente son los basados en BaTiO_3 [19], SrTiO_3 [34] y TiO_2 [18], aunque recientemente se han estudiado los sistemas varistores basados en WO_3 [20]. Los coeficientes no lineales para estos sistemas se han encontrado muy por debajo de los obtenidos mediante el ZnO , mostrando valores entre 2 y 12, a comparación de los valores entre 20-50 que alcanzan muchos de los varistores de dióxido de zinc.

Así mismo, se han obtenido para estos sistemas, voltajes de ruptura relativamente bajos, lo cual los hace candidatos para ser usados en aplicaciones de bajo voltaje para reemplazar a los varistores de ZnO . Algunas de estas composiciones ya han sido utilizadas y aceptadas para aplicaciones como las de sensores de gas.[35-37]

En 1995 S. A. Pianaro y colaboradores [38] demostraron que es posible la obtención de cerámicos varistores de alta densidad compuestos principalmente por SnO_2 , el cual había sido utilizado hasta ese entonces en el área de los electro-cerámicos principalmente en sensores de gas.[39]

Dichos sistemas presentaron valores de coeficiente de no linealidad de hasta 41 con un voltaje de ruptura de 4000 V/cm, lo cual posicionó al SnO_2 como un muy buen candidato para reemplazar al ZnO en aplicaciones varistoras, ya que los varistores de dióxido de estaño presentan una sola fase, lo cual representa una mayor facilidad de procesamiento en comparación con los sistemas multifásicos complejos que caracterizan a los varistores de ZnO .

Desde ese momento hasta la fecha se han estudiado diferentes composiciones para la obtención de varistores de SnO_2 [40-76], lo cual ha resultado en un buen entendimiento de los mecanismos que se encuentran detrás de la formación de estos sistemas, actualmente sigue en pie la búsqueda de nuevas composiciones que den origen a características varistoras con potenciales para ser aplicadas en sistemas de protección contra voltajes transitorios.

3.3 Varistores de Dióxido de Estaño

El dióxido de estaño es un semiconductor del *tipo-n* con una estructura tipo Rutilo y grupo espacial D_{2h}^{16} [$P42/mnm$] [77]. El grupo rutilo de los minerales incluye algunas menas metálicas importantes y algunos minerales raros. El rutilo y la casiterita son unas de las más importantes menas de titanio y estaño respectivamente. La pirolusita es una mena importante de manganeso que comparte la misma estructura cristalina.

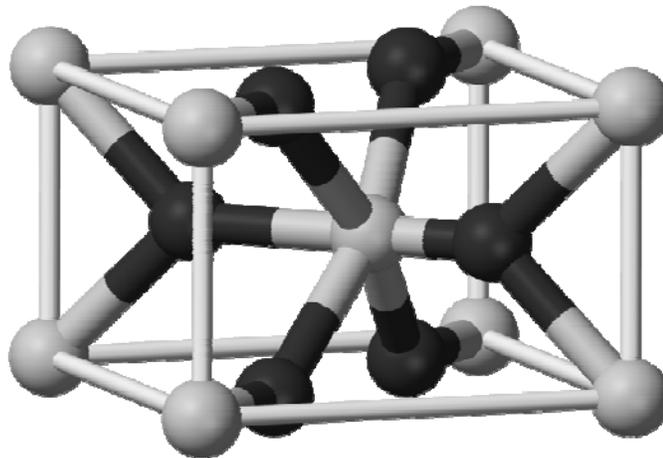


Figura 2. Representación de la celda unitaria del SnO_2 , la cual presenta una estructura tipo rutilo. Las esferas oscuras representan los átomos de estaño, mientras que las claras representan átomos de oxígeno.

Existen otros miembros de este grupo, sin embargo son mucho más escasos. Los minerales del grupo rutilo son tetragonales con una simetría $4/m\ 2/m\ 2/m$. La estructura está compuesta de cadenas paralelas de octaedros compuestas del ion M rodeado por seis oxígenos (ver figura 15). Debido a esta estructura de cadenas en paralelos es que se produce habitualmente los cristales prismáticos típicos de este grupo.[78]

Una importante característica del grupo rutilo es la facilidad para la formación de maclas. Los miembros de este grupo que crean formas cristalinas pueden producir fácilmente maclas a ángulos de 60 grados y formar lo que se conoce en inglés como "elbow twins". Se considera que las maclas de las menas de casiterita y rutilo son las más representativas de este grupo.[79]

El dióxido de estaño tiene propiedades físicas interesantes que se adaptan al uso de varias aplicaciones, como en la cerámica vidriada para aumentar su opacidad, en recubrimientos para vidrios ya que ayuda a que una subsecuente capa de polímero se adhiera, en aplicaciones para sensores de gas, etc.[80, 81]

Por más de una década el dióxido de estaño de alta densidad ha atraído la atención para ser utilizado en aplicaciones de varistores cerámicos. Sin embargo, un problema que presenta el dióxido de estaño es su pobre densificación.

La obtención de un alto nivel de densificación es una característica que debe de ser considerada en el procesamiento de materiales cerámicos con propiedades varistoras; ya que es uno de los prerequisites para desarrollar un sistema apto para aplicaciones varistoras.

La alta densificación en un material varistor responde a dos fenómenos: 1) la obtención de las propiedades óhmicas no lineales se encuentra presente en las regiones de límite de grano del material; por lo consiguiente es importante el

desarrollo de la mayor cantidad de ellos, (2) se evita la porosidad y por lo tanto, la influencia de la atmósfera del medio ambiente.

Esta problemática ha sido atacado utilizando dos diferentes enfoques: (1) el mecánico, por ejemplo, utilizando el prensado isostático en caliente [82] y el químico con el uso de dopantes, los cuales mejoran la sinterización.[83, 84]

Estudios anteriores han mostrado que ciertos dopantes mejoran la densificación o las propiedades eléctricas [85, 86], pero se le ha dado poca atención a ambos roles y/o el efecto de las interacciones entre aditivos en la microestructura y propiedades eléctricas. Por ejemplo, es sabido que CoO , MnO_2 y ZnO mejoran significativamente la sinterización por medio de la formación de vacancias de oxígeno [85, 87] y que el óxido de antimonio (Sb_2O_3) juega un papel importante en el mejoramiento de la conductividad eléctrica en la red del SnO_2 .

Así mismo, hoy en día sabemos que el comportamiento de los cerámicos basados en SnO_2 está relacionado directamente con la composición y la microestructura; por lo consiguiente en años recientes los investigadores han redoblado esfuerzos y dirigido acciones específicas hacia el entendimiento de los efectos de varios dopantes (óxidos) en la microestructura resultando en una notable proliferación de las características no óhmicas.[38, 88, 89]

Recientemente, se han conducido varios estudios en los cuales se investiga el efecto de varios óxidos (Co, Mn, Nb, Sb, Ta, Ce, Cr, La, Pr y Ti) y la atmósfera de procesamiento (O_2 y N_2) sobre la microestructura y propiedades eléctricas de los varistores basados en SnO_2 .

En la actualidad, se sabe que mediante el dopado con óxido de antimonio y cromo, los sistemas cerámicos a base de dióxido de estaño incrementan notablemente sus propiedades eléctricas. Por otra parte, la adición de Niobio también aumenta la conductividad pero de menor forma. La adición de Tantalio

ha sido relacionada con el aumento de las características no lineales de corriente-voltaje.

En general, el comportamiento eléctrico de los materiales varistores basados en SnO_2 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, ciertamente los varistores basados en SnO_2 todavía han de recorrer un amplio camino antes de poder sustituir comercialmente a aquellos basados en óxido de cinc.

Como es sabido, para poder entender el comportamiento eléctrico de los materiales y su acción como cerámicos varistores, es esencial estudiar las barreras de potencial creadas en los límites de grano.

Se ha demostrado que la formación de barreras de potencial está considerablemente influenciado por los parámetros de procesamiento tales como: las velocidades de enfriamiento, la naturaleza y cantidad de dopantes, entre otros.[90]

Gupta, Carlson [33] y Pike [91] han estudiado el origen de dicha barrera, en un intento por explicar los mecanismos responsables para las características varistoras del ZnO . De la misma forma Pianaro y compañía [38] propusieron un modelo del origen de la barrera de potencial para los varistores de SnO_2 .

En todos los modelos anteriormente propuestos, una región rica en defectos caracteriza la formación de las barreras de potencial. La presencia de estos defectos cambia de manera significativa la energía de banda prohibida, causando que los límites de grano tengan un nivel de fermi diferente al que se presenta en los granos y por tal motivo, una densidad de estados electrónicos que difiere a la encontrada en los límites de grano. Los defectos electrónicos y

las vacancias de oxígeno en la superficie del SnO_2 están interrelacionadas [10, 92] y han sido estudiadas exhaustivamente.[93]

Como ya se ha comentado, el oxígeno juega un papel importante en los límites de grano de los varistores de ZnO , lo cual indica que la química de los límites de grano determina la naturaleza eléctrica del material.

Una capa delgada de bismuto con un espesor de aproximadamente 5 Å en los varistores de ZnO dopados con bismuto es necesaria para crear la barrera de potencial en los límites de grano, y la altura de esta barrera es en gran manera dependiente del exceso de oxígeno en las interfaces entre granos de ZnO .

De manera similar los resultados obtenidos en los varistores de SnO_2 indican que la cantidad de oxígeno y las interfaces de granos determina la formación de barreras de potencial.

De acuerdo a estos resultados, podemos concluir que las propiedades químicas y físicas de los varistores de ZnO y SnO_2 poseen similitudes. Por lo cual, el origen de las barreras de potencial formadas en los varistores de SnO_2 es el mismo observado en los varistores de ZnO . Ambos poseen una naturaleza del tipo Schottky [94], la cual ha sido demostrada por medio de mediciones de las características de voltaje-capacitancia.

Diversos sistemas han sido estudiados a través de los años a partir de la primera publicación de Pianaro[38].

Finalmente, en el desarrollo de sistemas con propiedades varistoras es de suma importancia considerar el proceso de elaboración de cerámicos funcionales, ya que se puede llegar a obtener valores distintos al cambiar alguna variable, por más insignificante que parezca puede repercutir de manera notable en la definición de propiedades finales.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4

4.1 Esquema del procedimiento experimental

La Figura 16 representa la forma en la cual se llevó a cabo el procedimiento experimental y la caracterización de las muestras del presente trabajo.

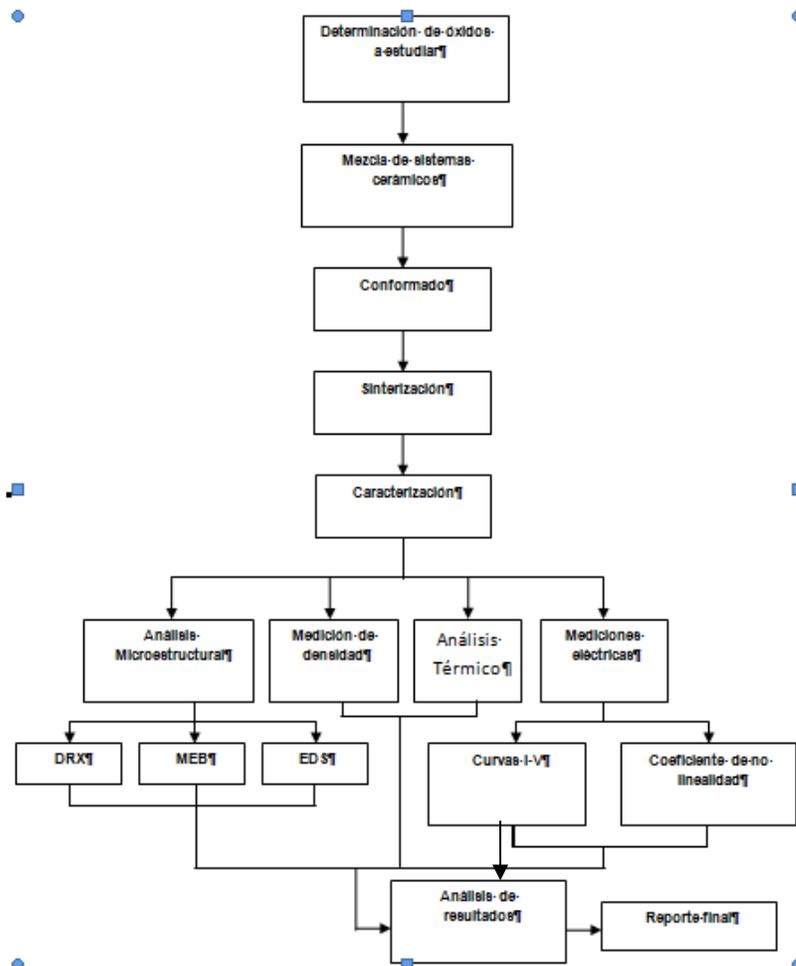


Figura 16. Procedimiento experimental realizado en la presente investigación.

4.2 Diseño de formulaciones experimentales

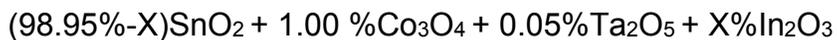
El primer paso dentro del proceso experimental fue la determinación de los sistemas a estudiar, el sistema base seleccionado fue $\text{SnO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ta}_2\text{O}_5$, cuya composición es la siguiente: 98.95% $\text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Ta}_2\text{O}_5$.

La selección de los constituyentes que conformarán al sistema cerámico con la finalidad de establecer las mejores características varistoras tiene su fundamento mediante los siguientes aspectos:

- Como matriz el SnO_2 posee las siguientes características físicas, microestructurales y eléctricas que lo hacen ser un candidato prometedor para aplicaciones varistoras: valores de coeficiente de no linealidad de hasta 41 con un voltaje de ruptura de 4000 V/cm, una menor sensibilidad microestructural frente a las variables del tratamiento térmico, facilidad de procesamiento en comparación con los sistemas multifásicos complejos.
- Los dopantes estudiados en la presente investigación se debió, en primera instancia, a sus características de generar un aumento en los portadores de carga en el sistema varistor.
- Cabe mencionar, que una de las características que se desea relacionar es como varía el tamaño de grano en función al aumento o disminución de la concentración de dopantes y su efecto en las propiedades eléctricas del varistor.
- El uso del Co_3O_4 tiene como principal función el incrementar la densidad del varistor.

- El uso del Ta_2O_5 se debe a que contribuye al incremento de la conductividad eléctrica dentro de los granos de SnO_2 , de esta manera y por medio de la creación de donadores de carga junto con la contribución a la formación de barreras de potencial es que proporciona características varistoras al sistema.
- Ha sido reportado por diversos autores [95, 96] que el incremento de la concentración de In_2O_3 , afecta el tamaño de grano presente en la microestructura de sus sistemas, lo cual repercute directamente en los valores de campo eléctrico de ruptura y coeficiente de no linealidad.
- Las concentraciones del dopante a variar en la presente investigación rara vez ha sido estudiado en valores mayores al 0.10% molar; por lo cual existe la necesidad de asegurar la dependencia de las características microestructurales y eléctricas frente al aumento de la concentración.
- Cabe mencionar que el dopante a variar durante esta investigación ha sido estudiado en su mayoría con pentóxido de niobio.

De tal manera considerando los anteriores aspectos físicos, microestructurales y eléctricos se tomo la decisión de estudiar el siguiente sistema:



Con variación en la concentración de los dopantes, donde $X = 0.05, 0.10, 1$ y 2% .

4.3 Mezcla de sistemas cerámicos

Existen diversos métodos para llevar a cabo la síntesis de polvos cerámicos, la elección del mismo debe ir enfocada a la obtención de un conjunto de características físicas y químicas que sean deseadas durante el procedimiento experimental.

Por otro lado, es bien sabido que las características de los polvos tienen un efecto importante en las etapas subsecuentes del procesamiento como en la etapa de sinterización por lo cual, es imperante considerar las características físicas y químicas de la materia prima inicial para poder elegir correctamente el método de sinterización.

En general, los cerámicos tradicionales suelen necesitar una menor cantidad de propiedades específicas como requisito para poder ser utilizados. Éstos pueden poseer cierto grado de heterogeneidad química y una microestructura compleja, a diferencia de los cerámicos avanzados, los cuales en gran medida necesitan cumplir con una microestructura y homogeneidad controlada para poder ser empleados. Algunas de las variables más importantes en la síntesis de polvos cerámicos son: tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula, forma de la partícula, composición química.

Los métodos más comunes para la preparación de polvos cerámicos son los siguientes [97]:

- Métodos mecánicos
 - Trituración.
 - Síntesis Mecano-química.

- Métodos químicos
 - Reacción en estado sólido (descomposición, reacción entre sólidos).

- Soluciones líquidas (precipitación o coprecipitación, vaporización de solventes, sol-gel).
- Reacciones en fase vapor.

Durante la elaboración del presente trabajo de investigación se utilizaron como materia prima inicial, polvos de óxidos cerámicos (Sigma-Aldrich), por medio de los cuales se realizó la obtención de las mezclas cerámicas.

En la Tabla 1 se presentan las características de los reactivos utilizados como materia prima para el desarrollo del presente trabajo.

Tabla 1 Lista de óxidos utilizados en la presente investigación.

Reactivo	Características (tamaño)	Pureza	Laboratorio	Catálogo
SnO_2	Polvo (~325 mesh)	99.9% *	Sigma-Aldrich	244651
Co_3O_4	Polvo (<10 μm)		Sigma-Aldrich	221643
Ta_2O_5	Polvo (<20 μm)	99.99% *	Sigma-Aldrich	204536
In_2O_3	Polvo	99.99% *	Sigma-Aldrich	289418

* Trazas metálicas

Es importante hacer mención que era sumamente crucial la determinación del medio por el cual se realizaría la homogenización (mezcla). Cuando hablamos de mezclar polvos para formar sistemas cerámicos multicomponente, diversos métodos son empleados, algunos de los más utilizados de acuerdo a la literatura consultada son:

- Procesamiento cerámico convencional (al utilizar un mortero y pistilo).
- Molino de bolas (vía húmeda o seca).
- Molino planetario de bolas (vía húmeda o seca).
- Agitación mecánico (al utilizar un elemento de agitación en vía húmeda).

En el presente trabajo se utilizó un molino planetario para realizar la mezcla de los sistemas cerámicos. Los molinos planetarios representan un método para la obtención de mezclas de alta eficiencia, homogenización y dispersión. El molino planetario realiza la mezcla por medio del giro continuo que efectúa el disco de soporte y la rotación que realizan al mismo tiempo los viales sobre el disco, lo cual se asemeja al movimiento de rotación y traslación efectuados por los planetas en el sistema solar (de ahí proviene el nombre de molino planetario).

En la Figura 17 se muestra el molino planetario de alta energía marca Fritsch (Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 classic line) usado para la mezcla de los óxidos, el cual cuenta con capacidad de colocar dos viales, posibilitando trabajar con dos sistemas en una sola corrida.

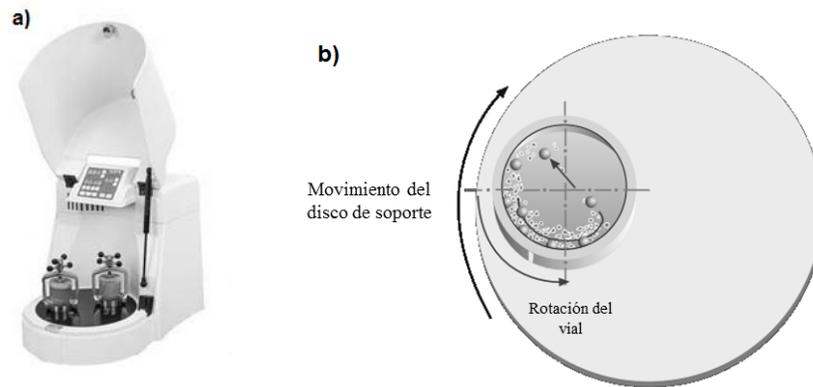


Figura 17 a) Representación visual del molino planetario Fritsch utilizado para la mezcla de los sistemas cerámicos estudiados. b) Movimiento giratorio y rotario del disco y vial.

Las cantidades en gramos a utilizar de cada óxido fueron determinadas para cada sistema de acuerdo a la composición en porcentaje molar establecida, por medio de las siguientes ecuaciones:

$$x_i = w_i \frac{M}{M_i}$$

ec.13

$$\bar{M} = \sum_i x_i M_i \quad \text{ec.14}$$

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{total}}} \quad \text{ec.15}$$

Donde x_i es la fracción molar del componente i , M_i es la masa molar del componente i , \bar{M} es la masa molar promedio de la mezcla, w_i es la fracción de masa del componente i , m_i es la masa del componente i y m_{total} la masa total.

La Tabla 2 muestra el peso en gramos calculado para cada uno de los componentes de los diferentes sistemas estudiados, considerando lotes de 5 gramos.

Tabla 2. Peso correspondiente en gramos de los reactivos utilizados en base a la relación de porcentaje molar establecida para el sistema en el cual se utilizó In_2O_3 como dopante estudiado.

Sistema: (98.95%-X) SnO_2 + 1.00 % Co_3O_4 + 0.05% Ta_2O_5 + X% In_2O_3					
	0.0%mol	0.05%mol	0.1%mol	1%mol	2%mol
Reactivo	(Cantidad correspondiente en gramos)				
SnO_2	4.91337	4.908836	4.904304	4.823362	4.734834
Co_3O_4	0.07934	0.079315	0.079281	0.078689	0.078042
Ta_2O_5	0.00728	0.007277	0.007274	0.00722	0.007161
In_2O_3	*****	0.004572	0.009141	0.090728	0.179964

Se utilizaron las denominaciones mostradas en la Tabla 3 para identificar rápidamente cada uno de los sistemas estudiados.

Tabla 3. Denominaciones utilizadas para los diferentes sistemas estudiados en este trabajo.

Composición en Porcentaje molar	Denominación elegida
$98.95\% \text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Ta}_2\text{O}_5$	SnCoTa
$98.90\% \text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Ta}_2\text{O}_5 + 0.05\% \text{In}_2\text{O}_3$	SnCoTa0.05In
$98.85\% \text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Ta}_2\text{O}_5 + 0.10\% \text{In}_2\text{O}_3$	SnCoTa0.10In
$97.95\% \text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Ta}_2\text{O}_5 + 1.00\% \text{In}_2\text{O}_3$	SnCoTa1.00In
$96.95\% \text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Ta}_2\text{O}_5 + 2.00\% \text{In}_2\text{O}_3$	SnCoTa2.00In

Una vez obtenidos los pesos en gramos a utilizar para cada componente de los diferentes sistemas se llevó a cabo el proceso de pesado, en donde se utilizó una balanza analítica de 5 dígitos debido a que los materiales semiconductores necesitan ser preparados con la mayor precisión, así mismo, las cantidades en peso de algunos de los dopantes utilizados se encuentran en el orden de las milésimas de gramo. La balanza utilizada fue de la marca Mettler Toledo, modelo XP205DR (ver Figura 18).



Figura 18. Balanza analítica de 5 dígitos utilizada en el presente trabajo.

Los componentes que fueron pesados en la balanza fueron vaciados uno por uno de manera directa dentro de viales de corindón, esto para evitar cualquier pérdida de material debido a traslados. Una vez llenados los viales se realizó la mezcla de los óxidos en el molino planetario, donde se utilizaron como parámetros del mezclado 20 minutos y 300 RPM.

Se utilizaron bolas de diferentes tamaños ya que esta práctica mejora la energía de colisión [98]. Una vez terminado el mezclado se prosiguió a retirar las mezclas de los viales para ser colocados en contenedores poliméricos. Antes de comenzar una nueva mezcla se limpiaron los viales con arena sílica durante te 10 minutos a 500 RPM para evitar cualquier contaminación.

4.4 Conformado

La consolidación de polvos o el conformado engloba un conjunto de técnicas utilizadas para la formación de cuerpos cerámicos en verde (se le denomina cuerpo en verde a los compuestos cerámicos en polvo que han sido consolidados en geometrías específicas antes de llevarse a cabo el proceso de sinterización).

La microestructura de los cuerpos cerámicos formados en verde tiene un efecto significativo durante la sinterización, entre otras cosas, debido a que la densidad de empaquetamiento controla la cantidad de encogimiento que puede lograrse durante la sinterización.[97]

Algunos de los métodos utilizados para conformar cuerpos cerámicos en verde son:

- Prensado en seco o semiseco
 - Prensado uniaxial.

- Prensado isostático.

- Colado de una suspensión
 - Colado por deslizamiento.
 - Colado en cinta.

- Deformación de una masa plástica
 - Extrusión.
 - Moldeado por inyección.

Durante el procedimiento experimental de esta investigación se utilizó la técnica de prensado uniaxial, la cual es una de las técnicas más utilizadas en la industria debido a su facilidad para ser llevada a cabo y su economía. Comúnmente esta técnica se utiliza únicamente para la elaboración de formas simples.[5]

Esta técnica puede ser englobada en tres pasos principales: llenado, compactación del contenido y remoción del contenido. Una vez llenada la cavidad del cilindro con polvo entre los dados, el polvo es presionado por el dado superior, el cual desciende y compacta el polvo ya sea a un volumen determinado o a una presión determinada (19a). Durante el conformado, las partículas de polvo deben viajar entre la pared del cilindro para que el espacio de la cavidad sea llenado uniformemente.

Usualmente en esta técnica de conformado se utilizan polvos con tamaño de partícula entre 20 y 200 micrómetros debido a que una fracción de volumen de partículas muy pequeñas puede causar problemas al ser más propensas a incrustarse entre la pared del cilindro y los dados, resultando en el estancamiento del molde.

En el prensado uniaxial, la mezcla de polvo puede llevar entre un 0 y 5% de aglutinante. Los aglutinantes tienen dos funciones principales en los métodos de conformado, como por ejemplo en la extrusión, el aglutinante provee la plasticidad necesaria para llevar a cabo la formación.

Por otro lado, el aglutinante también provee la resistencia necesaria al cuerpo cerámico en verde para que pueda ser manipulado en el proceso del conformado y sinterización. Uno de los requisitos más importantes para utilizar un aglutinante, es que éste debe ser capaz de ser eliminado por medio de calcinación sin que cause trastornos en el cuerpo cerámico, es por eso que usualmente se utilizan polímeros como aglutinante.

En el presente trabajo se utilizó el molde mostrado en la 19b, el cual está diseñado para obtener pastillas cerámicas de 10 mm de diámetro. Durante el conformado de los sistemas cerámicos estudiados no se utilizó ningún tipo de aglutinante, ya que la geometría de las muestras obtenidas hace que las mismas sean lo suficientemente resistentes como para ser manipuladas hasta la etapa de sinterización sin que sufran daño alguno al momento de ser manipuladas para su traslado.

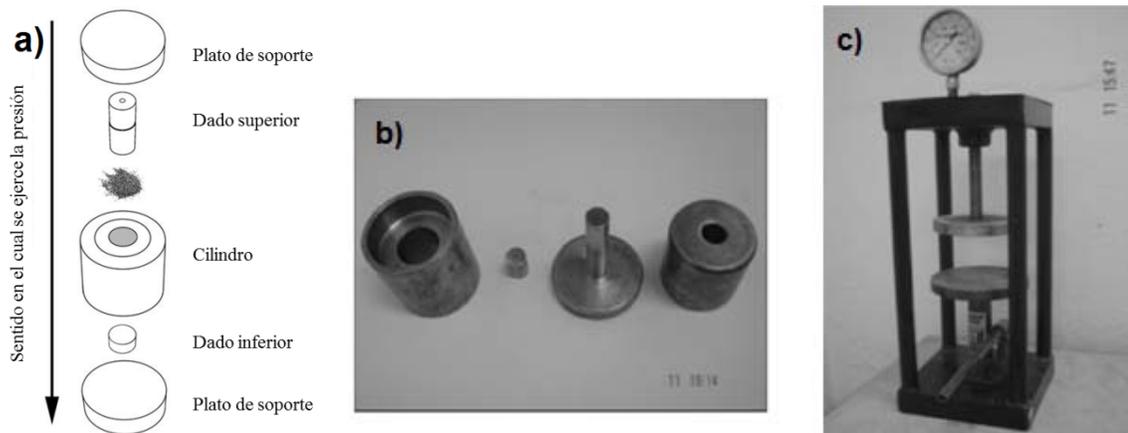


Figura 19 a) Partes de un molde típico para conformar uniaxialmente polvos cerámicos. **b)** Molde utilizado en el presente trabajo. **c)** Prensa uniaxial utilizada en el presente trabajo.

Se ejerció una presión uniaxial de 150 MPa durante 2 minutos para realizar la conformación en verde de los polvos. Se utilizó una prensa hidráulica uniaxial como la que se muestra en la Figura 18c. El molde fue limpiado adecuadamente con etanol grado reactivo marca Baker después de la formación de cada muestra con la finalidad de evitar cualquier posible contaminación.

4.5 Sinterización

La sinterización es el método utilizado para la formación de cuerpos a base de polvo y está basada en la difusión atómica. En la mayoría de los procesos de sinterización, el material conformado en verde es tratado térmicamente a temperaturas por debajo del punto de fusión de la mezcla (generalmente alrededor de $1/2$ ó $2/3$ de la temperatura de fusión). La mayoría de los cuerpos cerámicos necesitan ser sometidos a un proceso de sinterización con la finalidad de obtener la microestructura deseada para la aplicación específica a la cual el cerámico será sometido.

En la práctica, la persona que intenta preparar un material con una microestructura específica deberá diseñar condiciones de procesamiento que lo conduzcan a obtenerla. Esto puede ser llevado a cabo: i) empíricamente mediante la medición del comportamiento del proceso de sinterización por medio de un número de condiciones controladas o ii) teóricamente al modelar el proceso.

Algunas de las variables principales durante el proceso de sinterización, son: tamaño de partícula, temperatura, presión aplicada, atmósfera entre otras.[97]

Existen diversos parámetros que afectan el comportamiento del cuerpo cerámico durante el proceso de sinterización, algunos de ellos se mencionan a

continuación, así como las evaluaciones que se le suelen efectuar para su caracterización.

Parámetros de procesamiento y del material:

- Preparación de los polvos: tamaño de partícula, forma, y distribución de tamaño.
- Distribución de dopantes y segundas fases.
- Consolidación de polvos: densidad y distribución de tamaño de poros.
- Calentamiento: velocidad de calentamiento y temperatura, velocidad de enfriamiento.
- Presión aplicada.
- Atmósfera gaseosa.

Mediciones de caracterización

- Encogimiento, densificación y velocidad de densificación.
- Cambio de área superficial.
- Tamaño de grano, tamaño de poros, distancia entre poros.
- Distribución de dopantes.
- Resistencia, conductividad y otras propiedades dependientes de la microestructura.

Algunos parámetros como la temperatura y tiempo de sinterización, presión aplicada, tamaño medio de partícula, y atmósfera gaseosa, pueden ser controlados fácilmente con cierto grado de precisión, mientras que otros son más difíciles de controlar, tales como ciertas características del polvo, por ejemplo, la morfología de las partículas y el empaquetamiento de las partículas; sin embargo, tienen efectos significativos durante la sinterización.[5]

Para que se lleve a cabo la sinterización, debe existir un decremento en la energía libre del sistema. La curvatura de las superficies libres y la presión utilizada (cuando es aplicada) proveen el principal vehículo por el cual se lleva a cabo la sinterización. Sin embargo, para llevarse a cabo este proceso en un tiempo razonable, se debe considerar la cinética del transporte de masa.

En los cerámicos cristalinos, el transporte de masa ocurre predominantemente por medio de la difusión de átomos, iones y otras especies cargadas. La difusión en estado sólido puede ocurrir por medio de diferentes vías, las cuales definen los mecanismos de difusión y por ende los mecanismos de sinterización.

La velocidad de difusión depende del tipo y la concentración de los defectos presentes en el sólido, así que es importante el entendimiento de los defectos en la estructura y los cambios de su concentración.

4.5.1 Sinterización de probetas experimentales

Una vez obtenidas las probetas experimentales en verde (pastillas cilíndricas) fueron colocadas sobre una cama de óxido de estaño soportada por un recipiente de alúmina y llevadas al interior de un horno tubular (ver Figura 20). El horno tubular utilizado durante el proceso de sinterización es de la marca Lindberg/Blue®, modelo STF55433C-1, como el mostrado en la Figura 21b.

La finalidad de colocar las probetas experimentales sobre una pequeña capa de polvo de SnO_2 responde a la acción de evitar que las muestras quedaran adheridas sobre el sustrato de alúmina.

La sinterización se llevó a cabo bajo una atmosfera de aire con una temperatura máxima de 1350°C , durante 1 hora, la velocidad de calentamiento utilizada fue de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, mientras que la velocidad de enfriamiento fue fijada en $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

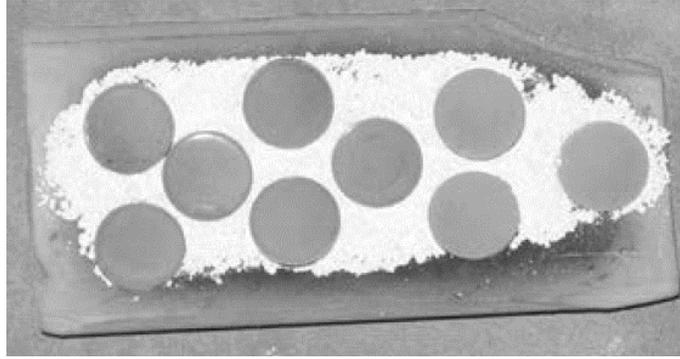


Figura 20. Muestras colocadas sobre un sustrato de alúmina y polvo de SnO_2 .

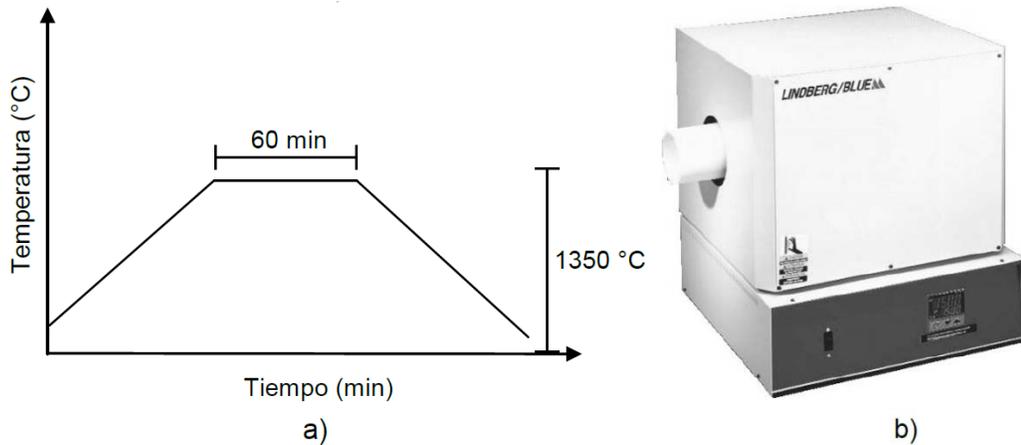


Figura 21. a) Ciclo térmico utilizado en el proceso de sinterización, b) Horno tubular utilizado para el proceso de sinterización.

4.6 Técnicas y parámetros de caracterización

La caracterización de materiales se refiere a la identificación de un material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, sus características

estructurales, etc. Existen para ello distintas técnicas de caracterización de acuerdo a lo que se desee conocer de dicho material. Una vez conocidas las características del material, se puede establecer la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones.

Por otro lado, si ya se conoce en buena medida la composición del material y lo que se desea es la validación del mismo para una aplicación específica, la caracterización del material en propiedades específicas, nos ayuda a corroborar la factibilidad de dicho material para dicha aplicación.

Las técnicas de caracterización utilizadas durante la presente investigación van enfocadas a la determinación de las propiedades de sistemas cerámicos para demostrar la factibilidad de su aplicación en el campo de los semiconductores cerámicos varistores.

4.6.1 Medición de densidad y porosidad (Principio de Arquímedes)

El principio de Arquímedes establece que todo cuerpo sólido inmerso en un fluido pierde peso en una cantidad igual al peso del fluido que desplaza. La densidad de un sólido es determinada con la ayuda de un líquido con densidad conocida ρ_0 a una temperatura dada. El agua desionizada se utiliza como líquido auxiliar en el presente trabajo. El sólido se pesa al aire (P_A) y luego se pesa dentro del líquido auxiliar (P_B). La densidad ρ del sólido se determina a partir de los dos pesos, mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{P_A}{P_A - P_B} \rho_0$$

ec.16

El software integral de la balanza Ohaus© Voyager Pro® cuenta con una tabla de referencia de densidades del agua a temperaturas entre los 10 °C y los 30

°C. De dicha tabla se verificó la densidad del agua a 25 °C con la densidad $\rho_0 = 0.99713 \text{ g/cm}^3$ a 25 °C reportada por Henning Wolf et al.[99]

La densidad teórica de cada una de las muestras fue determinada por medio de la regla de las mezclas, mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_0 = \sum (f_i \rho_i) = f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2 + \dots + f_n \rho_n \quad \text{ec.17}$$

Donde ρ_c es la densidad de la muestra, f_i es la fracción volumétrica del componente i y ρ_i es la densidad teórica del componente i . Una vez teniendo la densidad teórica y la densidad de cada una de las muestras, podemos obtener la densidad relativa en porcentaje de las muestras así como su porosidad residual en porcentaje, por medio de las ecuaciones:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} 100 \quad \text{ec.18}$$

$$P_r = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_c}\right) 100 \quad \text{ec.19}$$

Donde ρ_r y P_r son la densidad relativa en porcentaje y la porosidad residual en porcentaje respectivamente.

Finalmente para realizar la caracterización física de densidad y porosidad, las pastillas fueron medidas en sus dimensiones físicas de diámetro y espesor. El diámetro fue medido con un Vernier Scala® con precisión de 0.05 mm y una longitud de 19 cm. El espesor fue medido con un pálmer Mitutoyo® con precisión de 0.01 mm.

La determinación de la densidad de las muestras se realizó aplicando el principio de Arquímedes y con apoyo del Kit para la determinación de densidades de la balanza Ohaus© Voyager Pro®.[100]

4.6.2 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X (DRX o "XDR" por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización poderosa utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en el material a estudiar y para medir propiedades estructurales (esfuerzos, tamaño de grano, epitaxia, composición de las fases, orientación preferencial y estructura de los defectos) de las fases. La difracción de rayos-X también se utiliza para determinar el espesor de películas delgadas y multicapa, arreglos atómicos en materiales amorfos (incluyendo polímeros) e interfases.

Todos los métodos de difracción están basados en la generación de rayos-X mediante un tubo de rayos-X. Estos rayos son dirigidos hacia la muestra, y se recolectan aquellos que son difractados. Un componente clave en toda difracción es el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado. La instrumentación requerida para la difracción de polvos y monocristales varía de acuerdo a esto.

Un difractómetro de rayos-X consiste de tres elementos básicos: un tubo de rayos-X, un porta muestras y un detector de rayos-X. Los rayos-X son generados en un tubo de rayos catódicos por medio del calentamiento de un filamento (cátodo), lo cual hace que electrones del filamento sean acelerados con ayuda de una diferencia de potencial, de esta forma los electrones inciden sobre el material objetivo (ánodo).

Cuando los electrones tienen suficiente energía como para desalojar los electrones de las capas interiores del material objetivo, se produce un espectro

característico de rayos-X. Este espectro consiste de diferentes componentes, los más comunes son K_α y K_β . K_α consiste, en parte, de $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$. $K_{\alpha 1}$ tiene una longitud de onda ligeramente más corta y el doble de intensidad que $K_{\alpha 2}$. La longitud de onda específica es característica del material objetivo (Cu, Fe, Mo, Cr).

Filtrar por medio de rejillas o cristales monocromadores, es necesario para poder producir los rayos-X monocromáticos necesitados para la difracción. Las componentes $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ están lo suficientemente cerca en cuanto a longitud de onda tal, que un promedio ponderado de ambas es usado. El cobre es el material objetivo más comúnmente utilizado para la difracción de monocristales, posee una radiación $K_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$. Estos rayos-X son colimados y dirigidos hacia la muestra. Conforme la muestra y el detector son girados, la intensidad de los rayos-X reflejados es grabada.

Cuando un haz de rayos-X tiene una sola longitud de onda en el mismo orden de magnitud que el espaciado atómico en el material e incide sobre ese material, los rayos-X se dispersan en todas las direcciones. La mayor parte de la radiación dispersada de un átomo cancela la radiación dispersada de los otros átomos; sin embargo, los rayos-X que inciden sobre ciertos planos cristalográficos a ángulos específicos son reforzados en vez de cancelados. A este fenómeno se le conoce como difracción. Los rayos-X son difractados, o el haz es reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg, como se indica en la siguiente ecuación:

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad \text{ec.20}$$

Donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz original, λ es la longitud de onda de los rayos-X y d_{hkl} es el espacio

interplanar entre los planos que ocasionan el reforzamiento constructivo del haz como es mostrado en la Figura 22.

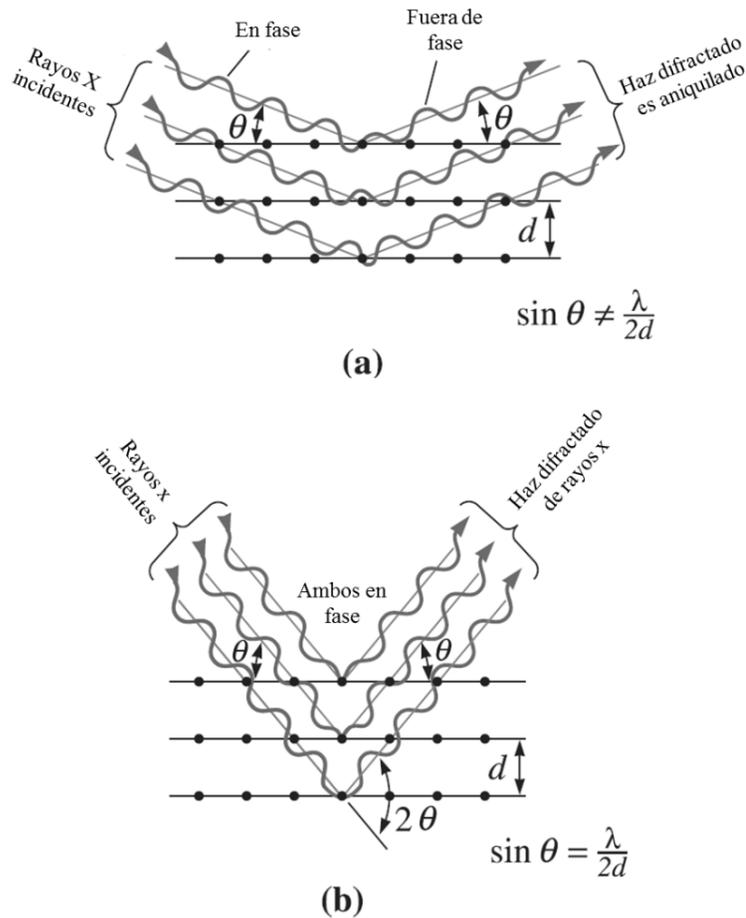


Figura 22. Representación de las interacciones destructivas (a) y de reforzamiento (b) entre los rayos x y el material cristalino. El reforzamiento ocurre a ángulos que satisfacen la ley de Bragg.

Cuando se preparan materiales en forma de polvo (como en la presente investigación), siempre hay por lo menos unas cuantas partículas de polvo (cristales o agregados de cristales) cuyos planos (hkl) están orientados al ángulo apropiado θ para cumplir la ley de Bragg. Por lo tanto, se produce un haz difractado, que forma un ángulo de 2θ con el haz incidente.

En un difractómetro, un detector de rayos-X en movimiento registra los ángulos 2θ a los cuales se difracta el haz, dando un patrón de difracción característico. Si se conoce la longitud de onda de los rayos-X, se pueden determinar los espaciamentos interplanares y la identidad de los planos que ocasionan la difracción.

Los resultados son comúnmente presentados en posiciones de pico en 2θ y conteo de rayos-X (intensidad) en la forma de tabla o en una gráfica x-y. La intensidad es reportada ya sea como intensidad del pico, intensidad sobre el fondo, intensidad integrada o el área bajo el pico. La intensidad relativa es grabada como una relación de la intensidad de pico contra la intensidad del pico con mayor intensidad. El espaciamento atómico de cada pico es después obtenido como solución de la ecuación de Bragg para los valores apropiados de λ .

Una vez determinados los espaciamentos atómicos, se llevan a cabo búsquedas automáticas que comparan a estos contra los espaciamentos atómicos de materiales conocidos. Debido a que cada material tiene un juego de espaciamentos atómicos únicos, encontrar estos espaciamentos provee una manera de identificar el material desconocido.

Un proceso sistemático se lleva a cabo mediante un ordenador al organizar los espaciamentos en términos de sus intensidades, al comenzar por las intensidades más altas. Documentos con información de cientos de miles de compuestos inorgánicos se encuentran disponibles en el *International Centre for Diffraction Data*. Comúnmente esta información es una porción integral del software que viene con el equipo de difracción.

La difracción de rayos-X ofrece una precisión incomparable en la medición de espaciamentos atómicos y es la técnica seleccionada por muchos. La DRX no requiere contacto alguno con la muestra, por lo que es una técnica no

destruccion, lo cual la hace ideal para estudios in-situ. Las intensidades medidas con difracción de rayos-X pueden proveer información cuantitativa y precisa en arreglos atómicos e interfases.

Los materiales compuestos por muchos elementos pueden ser estudiados de manera satisfactoria por medio de DRX; sin embargo, esta técnica es más sensible a elementos con alto número atómico "Z", debido a que la intensidad difractada de estos elementos es mucho mayor que aquellos con Z bajo.

La difracción de rayos-X en polvos es mayormente utilizada para la identificación de materiales cristalinos desconocidos (por ejemplo: minerales, compuestos inorgánicos). La determinación de sólidos desconocidos es crítico para estudios de geología, ciencias del ambiente, ciencia de materiales, ingeniería y biología.

Otras aplicaciones son:

- Caracterización de materiales cristalinos.
- Identificación de minerales finamente granulados como las arcillas o arcillas de capas mixtas que son difíciles de determinar de manera óptica.
- Determinación de las dimensiones de celda unitaria.
- Medición de la pureza de la muestra.

Algunas de las ventajas de utilizar DRX son:

- Es un método rápido y poderoso (en la mayoría de los casos <20 minutos) para la identificación de un mineral desconocido.
- En la mayoría de los casos, provee una manera inequívoca de determinar un mineral.
- Requiere preparación mínima de la muestra.
- El equipo se encuentra dentro del alcance de la mayoría de laboratorios.

- La interpretación de los datos se hace de una manera relativamente sencilla.

Algunas de las desventajas al utilizar DRX son:

- Es preferible contar con un material homogéneo y monofásico para su identificación cuando es desconocido, de otra manera puede ser complicado.
- Se debe contar con acceso a archivos estándar de referencia de compuestos inorgánicos.
- Requiere décimas de gramo del material, el cual debe ser triturado en polvo.
- Para mezclas de diversos materiales, el límite de detección es $\sim 2\%$ de la muestra.
- Para la determinación de celda unitaria, la indexación de patrones es complicada en cristales no isométricos.
- La superposición de picos puede ocurrir y empeora en las reflexiones de ángulos grandes.

En la presente investigación, las muestras fueron caracterizadas utilizando un difractómetro Epyrean de la compañía PANalytical (Figura 23), utilizando como fuente de radiación un ánodo de cobre ($K\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$) operando a 45 kV y 40 mA, utilizando un detector X'Celerator en una geometría Bragg-Brentano.

La información de DRX fue recolectada utilizando las mismas condiciones experimentales para cada una de las muestras: rango angular $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ utilizando una configuración $\theta/2\theta$ con un paso de barrido de $0.02^\circ (2\theta)$ y una exposición de 40 segundos por paso en modo continuo.



Figura 23. Difractómetro de rayos-X Empyrean utilizado para analizar las muestras del presente trabajo.

4.6.3 Refinamiento de Rietveld

Desde 1969, el Método de Refinamiento Rietveld se ha utilizado ampliamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos. Este método se emplea en el refinamiento de estructuras cristalinas de patrones de difracción de neutrones y difracción de rayos-X.

El método de Rietveld, es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados.

En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. Asimismo, en el modelo teórico se incluyen factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristal y microdeformaciones. También se incluye el factor instrumental, el cual

contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos-X sobre la medición y cuyo efecto es el ensanchamiento de los picos de difracción.[101]

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_{i=1}^n \frac{(I_i^{\text{exp}} - I_i^{\text{calc}})^2}{I_i^{\text{exp}}} \quad \text{ec.21}$$

En esta función, I_i^{exp} es la intensidad del pico experimental y I_i^{calc} es la intensidad del pico calculado. El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar a un patrón de difracción (parámetros de celda, posición de los átomos, factores Debye-Waller). El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible. Esta ecuación no es lineal, si estamos trabajando sobre un difractómetro de polvo la intensidad estará dada por:

$$I_i^{\text{calc}} = S_F \sum_{j=1}^{N_{\text{fases}}} \frac{f_j}{V_j^2} \sum_{k=1}^{N_{\text{puntos}}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j(2\theta_k - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad \text{ec.22}$$

Con esto se calcula el espectro y depende de:

1. Las fases: estructura del cristal, microestructura, cantidad, volumen de la celda, textura, estrés, química, etc.
2. Las características geométricas del instrumento: intensidad del haz, polarización de Lorentz, fondo, resolución, aberraciones, radiación, etc.
3. La muestra: posición, forma, dimensión y orientación.

La cantidad de cada uno puede ser escrito en términos de parámetros que pueden ser refinados (optimizados).

Los términos de L_f^{radio} son:

- El factor de escala:

$$S_F \sum_{j=1}^{N_{\text{FASES}}} \frac{f_j}{V_j^2}$$

- El factor de polarización de Lorentz:

$$L_k$$

- La función de perfil de forma:

$$S_f(2\theta_f - 2\theta_{k,f})$$

- Factor de estructura:

$$|F_{k,f}|^2$$

- La textura (u orientación preferencial):

$$P_{k,f}$$

- Factor de absorción:

$$A_j$$

- El fondo:

bkg_t

Para poder aplicar el método Rietveld, se deben de tomar en cuenta los siguientes requisitos:

- Tener una muestra cristalina.
- Identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra.
- Contar con un programa (software) para realizar el refinamiento.
- Contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material: grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina, parámetros de red, etc.
- Realizar una medición lenta de la muestra (tamaño de paso de 0.02 con un tiempo en cada paso de 2 a 9 segundos dependiendo de la cristalinidad de la muestra y de la disposición de un difractómetro de rayos-X.
- Contar con la función instrumental del difractómetro de rayos-X.

El método Rietveld es una herramienta poderosa que permite obtener parámetros estructurales del patrón de difracción. Algunas de las aplicaciones del método Rietveld son:

- Refinamiento de las coordenadas de los átomos y factores de ocupación.
- Análisis cuantitativo de fases cristalinas.
- Refinamiento de parámetros reticulares.
- Estudio de microdeformaciones.
- Análisis de textura.

Cabe mencionar que la relevancia del método Rietveld, se aprecia con mayor detalle en muestras policristalinas donde existe una superposición de picos de

difracción, y por lo tanto, es difícil asegurar la presencia de fases cristalográficas diferentes o bien la existencia de un crecimiento preferencial.

Una gran parte del éxito que ha ganado el método, se debe a que su creador Hugo Rietveld, lo distribuyó de forma gratuita entre la comunidad científica. Tradición que se ha mantenido por años entre los diversos investigadores cuyas aportaciones han generado una gran cantidad de software disponible para poder aplicar el método en una forma más sencilla.

En la actualidad se encuentra disponible una gran cantidad de software para llevar a cabo el refinamiento de Rietveld, una de las opciones que se han hecho más populares es la del proyecto CCP14 de *The collaborative Computational Projects* (CCP's), el cual ayuda a universidades en el desarrollo, mantenimiento, programación y distribución en programas para computadoras y métodos computacionales. El proyecto número 14 (CCP14) está dirigido a la difracción en polvo y monocristales de pequeñas partículas, fue iniciado en 1994 coleccionando lo mejor y más usado. La mayoría de los programas que se encuentran en el CCP14 son software libre o gratuito.[102]

Durante el presente trabajo de investigación se empleó el método de refinamiento de Rietveld para refinar los patrones de difracción obtenidos experimentalmente de cada una de las muestras.

Para realizar el refinamiento se recurrió al uso de un software libre conocido como MAUD, estas siglas provienen de su nombre en inglés: *Material Analysis Using Diffraction*. En general, este programa está diseñado para el análisis de difracción/reflectividad basado en el método de Rietveld, sin embargo, no se limita a éste.[103]

Algunas de las características principales del programa son:

- Escrito en Java, diseñado para correr en Windows, MacOSX, Linux, Unix (necesita Java VM 1.6 o posterior).
- Fácil de usar, cada acción está controlada por GUI (*graphical user interface*).
- Puede trabajar con rayos-X, de Sincrotrón, neutrones, TOF.
- Diseñado para análisis de Rietveld, soporta múltiples espectros de manera simultánea y diferentes instrumentos/técnicas.
- Integración de soluciones para estructuras ab-initio.
- Diferentes algoritmos para optimización disponibles.
- Análisis cualitativo de fases.
- Análisis microestructural (tamaño-deformación, anisotropía y distribución).
- Análisis de textura y estrés residual usando una parte o el espectro completo.
- Trabaja con entrada de datos de detectores 2D.
- Diversos formatos de entrada de datos.
- Trabaja con imágenes de difracción de TEM.

Para llevar a cabo el refinamiento Rietveld utilizando el software MAUD, los modelos estructurales de cada fase fueron identificados y añadidos al modelo para ajustar el difractograma experimental. Posteriormente se fijó el fondo (background) y se inició el refinamiento de los parámetros con un orden establecido.

Los parámetros que se refinan y el orden seguido fueron: el factor de escala, desplazamiento del cero, parámetros de red, parámetros de anchura a altura media de los picos (U, V, W), parámetros de orientación preferencial, parámetros de asimetría y forma de pico.

4.6.4 Microscopia Electrónica de Barrido

Tradicionalmente, el primer instrumento que uno pensaría utilizar para la visualización de un material a escalas pequeñas sería el microscopio óptico. El microscopio óptico ofrece un primer acercamiento a la visualización de la estructura de una muestra y puede ser utilizado de manera rutinaria durante muchos procesos de investigación. De acuerdo a la manera en la cual se han hecho más sofisticadas las investigaciones, el microscopio óptico ha sido reemplazado muchas veces por otra instrumentación, la cual cuenta con una mayor resolución espacial o profundidad de foco. Sin embargo, su uso ha continuado debido a su gran disponibilidad.

Con el propósito de obtener una caracterización más detallada en los materiales, el microscopio óptico ha sido reemplazado por dos instrumentos con mayor potencia: el Microscopio Electrónico de Transmisión ("TEM" por sus siglas en inglés) y el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB o "SEM" por sus siglas en inglés). Debido a su costo razonable y amplia gama de información que provee de manera relativamente rápida, el SEM comúnmente reemplaza al microscopio óptico (ver Figura 24).

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz focalizado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de especímenes sólidos. Las señales que derivan de estas interacciones entre los electrones de la muestra, revelan información sobre la muestra incluyendo su morfología (textura), composición química, estructura cristalina y orientación cristalográfica de los materiales de los cuales está compuesta la muestra.

En la mayoría de las aplicaciones la información es recolectada en un área determinada y se genera una imagen 2D, la cual muestra la variación espacial en las propiedades antes mencionadas. Áreas en el orden de 1 cm^2 a $5 \mu\text{m}^2$ de ancho pueden ser visualizadas en modo de barrido utilizando técnicas de SEM

convencionales (con magnificaciones entre 20X y 30,000X con una resolución espacial de 50 a 100 nm).

El SEM (por sus siglas en inglés) también es capaz de realizar análisis de regiones específicas de la muestra; esto es especialmente útil para realizar análisis de la composición química, estructura cristalina, orientación cristalográfica de la muestra de manera cualitativa o semicualitativa.[104]

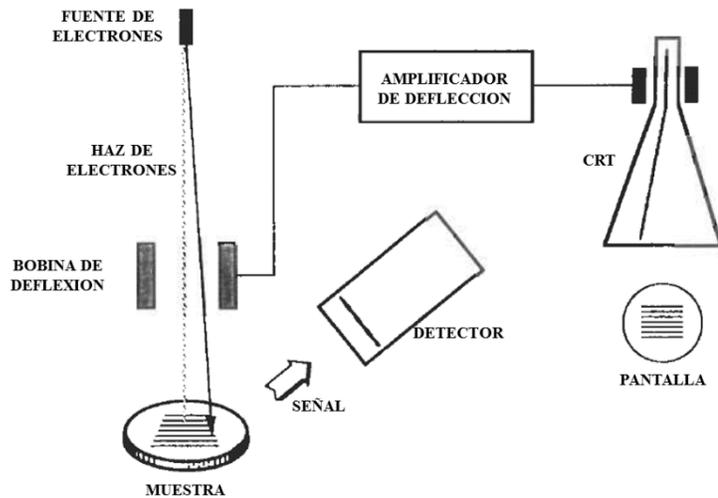


Figura 24. Representación esquemática de las diferentes partes de las cuales está compuesta un MEB.

Los electrones que son acelerados en el SEM tienen una cantidad significativa de energía cinética, y esta energía es disipada en una variedad de señales producidas debido a interacciones con los electrones de la muestra cuando los electrones incidentes son desacelerados en la muestra de estado sólido. Estas señales incluyen los electrones secundarios (que producen imágenes de SEM), electrones retrodispersados, electrones retrodispersados difractados (que son utilizados para determinar estructuras cristalinas y orientación), fotones (rayos-X

característicos que son utilizados para análisis elemental y rayos-X continuos), luz visible (catodoluminiscencia) y calor.

Los electrones secundarios y retrodispersados son comúnmente utilizados para visualizar imágenes: los electrones secundarios son más valiosos para mostrar la morfología y topología en muestras y los electrones retrodispersados son más valiosos para mostrar contraste en muestras con composiciones de fases múltiples. La generación de rayos-X es producida por colisiones inelásticas entre los electrones incidentes con los electrones de orbitas discretas (capas) de los átomos de la muestra. Conforme los electrones excitados regresan a sus estados energéticos de menor energía, estos ceden rayos-X con longitud de onda fija (que está relacionado a la diferencia en niveles de energía de los electrones en sus diferentes capas para cada un cierto elemento). Entonces, los rayos-X característicos son producidos para cada elemento que es excitado por el haz de electrones. El análisis en SEM es considerado no destructivo; haciendo posible el análisis del mismo material en repetidas ocasiones.

Los componentes esenciales de un microscopio electrónico de barrido son los siguientes:

- Fuente de electrones.
- Lentes.
- Porta muestras.
- Detectores para cada una de las señales de interés.
- Pantalla/dispositivos de salida de datos.
- Requisitos de infraestructura:
 - Suministro energético continuo.
 - Sistema de vacío.
 - Sistema de enfriamiento.
 - Piso libre de vibraciones.
 - Cuarto libre de campos eléctricos y magnéticos.

El SEM es utilizado normalmente para generar imágenes de alta resolución de objetos y para mostrar las variaciones espaciales de las composiciones químicas, esto puede ser logrado de diferentes maneras: 1) adquiriendo mapas elementales o análisis químicos puntuales utilizando espectroscopia dispersa de rayos-X (EDS por sus siglas en inglés), 2) discriminación de fases basándose en el número atómico promedio (comúnmente relacionado con la densidad relativa) utilizando electrones retrodispersados y 3) por medio de mapas de composición basados en trazas de elementos utilizando catodoluminiscencia.

El SEM también es ampliamente utilizado para identificar fases basándose en análisis químico cualitativo. Las mediciones precisas de características del objeto por debajo de los 50 nm también son posibles al utilizar esta técnica de caracterización.

Una de las cosas más remarcables al utilizar esta técnica es que no existe otro instrumento con tan amplio campo de aplicación en el estudio de materiales en estado sólido. El SEM es esencial en todos los campos que requieren caracterización de materiales sólidos.

Algunas de sus limitaciones son: necesita que el espécimen sea sólido y se ajuste al tamaño del interior de la cámara del equipo. El tamaño máximo en posición horizontal es alrededor de 10 cm y aproximadamente 40 mm en vertical. Para la mayoría de los instrumentos las muestras deben ser estables en vacíos de alrededor de 10^{-5} y 10^{-6} torr. Las muestras propensas a desgasificación no son posibles de examinar en SEM convencionales. Los detectores de EDS no pueden detectar elementos ligeros (H, He y Li), y muchos instrumentos no pueden detectar elementos con número atómico menor que 11 (Na).

La mayoría de los equipos SEM utilizan un detector de rayos-X en estado sólido, a pesar de que estos detectores son muy rápidos y fáciles de utilizar, también tienen baja resolución energética y sensibilidad a elementos presentes en bajas cantidades en comparación con un detector rayos-X de longitud de onda dispersa. Se debe aplicar un recubrimiento conductivo a muestras que sean aislantes para que puedan ser estudiadas, a menos que el equipo sea capaz de operar en bajo vacío.[105]

En la presente investigación, la técnica de microscopía de barrido fue utilizada para observar la microestructura, tanto de las muestras sintetizadas, como de las pastillas cerámicas con propiedades varistoras. Las imágenes fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo Nova NanoSEM 200 marca FEI, acoplado a un espectrómetro de rayos-X de energía dispersiva (energy dispersive x-ray spectrometer, EDS) marca OXFORD modelo INCA X-Sight, el cual permitió realizar un análisis elemental de la zona superficial analizada por MEB, conociendo cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en las muestras. Las pastillas cerámicas, fueron recubiertas con grafito para poder ser analizados en el MEB.

El tamaño promedio de granos en las pastillas cerámicas fue estimado a partir de imágenes obtenidas por el MEB, de acuerdo al procedimiento estándar de la norma ASTM-E112.[106]

4.6.5 Análisis Térmico

El análisis termogravimétrico (TG, también conocido en inglés como TGA) es una técnica experimental, en la cual la masa de la muestra es medida en función de la temperatura de la muestra o el tiempo durante el cual se está llevando a cabo el análisis. La muestra es comúnmente calentada a velocidad constante (medición dinámica) o mantenida a una temperatura constante

(medición isotérmica), pero también puede ser a programas de temperatura no lineales. La elección del programa de temperatura dependerá del tipo de información requerida sobre la muestra. De manera adicional, la atmósfera utilizada en el análisis juega un papel importante y puede ser reactiva, oxidante o inerte.

Los resultados del análisis termogravimétrico son usualmente mostrados en curvas TG en las cuales la masa o el porcentaje en masa es graficado contra la temperatura y/o tiempo. Los cambios de masa ocurren cuando la muestra pierde material en una o diversas formas, como pueden ser, las reacciones con la atmósfera que lo rodea.

Diferentes efectos pueden causar que la muestra pierda o gane masa (lo cual genera pasos en las curvas TG), entre algunos se encuentran los siguientes:

- Evaporación de constituyentes volátiles; secado; pérdida de agua de cristalización.
- Oxidación de metales en aire u oxígeno.
- Descomposición térmica en una atmósfera inerte con la formación de productos gaseosos.
- Reacciones químicas heterogéneas en las cuales el material es tomado de la atmósfera.
- Consumo o pérdida de agua en un experimento con humedad controlada.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es la técnica más utilizada para análisis térmico, ya que es un método que provee una manera fácil y rápida de obtener gran cantidad de información sobre el material. Un equipo de DSC mide los cambios de energía que ocurren cuando la muestra es calentada, enfriada o mantenida isotérmicamente, junto con la temperatura a la cual estos cambios ocurren.

Los cambios de energía hacen posible encontrar y mediar las transiciones que ocurren en la muestra de manera cuantitativa, y saber la temperatura a la cual ocurren, de esta manera es posible caracterizar un material en proceso de fundición, medición de transición vítrea, cambios de fase y otros eventos más complejos.

Una de las grandes ventajas del DSC es que las muestras pueden ser fácilmente encapsuladas, usualmente con poca o sin alguna preparación, así que las mediciones pueden ser realizadas de manera fácil y rápida.

Las muestras del presente trabajo fueron sometidas a análisis térmico en un equipo de análisis simultáneo TG-DSC-DTA marca TA-Instruments modelo SDT Q600 (ver Figura 25), en un rango de temperatura de 30 a 1500 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min sobre una atmosfera de aire.

El rango de temperatura fue establecido con la finalidad de corroborar la aparición de la fase espinela Co_2SnO_4 en base a los rangos de temperatura previamente reportados[108]. Todas las muestras fueron analizadas bajo las mismas condiciones térmicas.

Alrededor de 20-30 mg fueron colocados en un crisol de platino, usando como material de referencia alúmina. Este equipo además de registrar la diferencia de masa entre los platillos, registra también las diferencias de temperatura entre los dos crisoles a través de la diferencia de señal de los termopares situados debajo de los platillos.

Esta información es registrada simultáneamente a la variación de masa en función de la temperatura, y permite identificar la diferencia de entalpía asociada a los procesos de descomposición térmica. Se puede medir la temperatura de inicio de cada etapa del proceso, e integrando el área bajo la

señal se puede cuantificar la entalpía y también conocer si el proceso fue endotérmico o exotérmico.



Figura 25. Equipo TG-DSC-DTA modelo SDT Q600 utilizado para el análisis térmico de las muestras experimentales del presente trabajo.

4.6.6 Medición de propiedades eléctricas por medio de una unidad de medición de fuente

Una unidad de medición de fuente (SMU por sus siglas en inglés) es más que una fuente de poder, estas proveen de una respuesta rápida en mediciones de voltaje de ida y vuelta; así como fuentes de corriente con una capacidad de medición altamente precisa, todo esto en una sola unidad.

Dichas unidades están diseñadas para la evaluación de circuitos y dispositivos donde una señal de corriente directa debe ser aplicada a un dispositivo a prueba de manera que pueda ser medida la respuesta a esta señal. También hacen posibles mediciones altamente repetitivas.

Tradicionalmente una combinación de instrumentos de banco, tal como fuentes de voltaje o corriente y multímetros digitales o pico amperímetros han sido utilizados para probar materiales y componentes para su caracterización.

Un tipo común de forma de recolección de datos es mediante la generación de curvas corriente-voltaje (I - V) para describir el comportamiento del material o del componente en el circuito. Utilizar diferentes instrumentos para lograr esto requiere una cantidad significativa de trabajo debido a que es necesario programar cada uno de estos instrumentos, eliminar problemas de sincronización y conectar de manera adecuada cada señal y su activación.

Utilizar un instrumento medidor de fuente integrado puede reducir el esfuerzo requerido para adquirir información, generar curvas I - V , y caracterizar el desempeño de un material. Debido a que las funciones de fuente y medición están diseñadas de manera simultánea para una operación en conjunto, cuentan con características que simplifican la preparación y ajustes. Por ejemplo, la integración en conjunto facilita la programación de las funciones de fuente y medición, como compensación de velocidad y eliminación de ruido.

La mayoría de los SMU también cuentan con características integradas de voltaje y corriente en barrido para una recolección automática de datos I - V . Como regla, las capacidades de medición de las SMU exceden casi cualquier combinación de cualquier instrumento individual. Esto es particularmente cierto cuando se habla de la precisión en rendimiento.

En ningún lugar estas ventajas son tan aparentes como en el caso de las mediciones en semiconductores, los cuales son estudiados comúnmente en obleas o pastillas de trabajo en proceso, así como también en productos terminados.

En adición a la medición de características I - V , estas aplicaciones comúnmente requieren medición de resistencia, otros parámetros derivados de estas mediciones. Muchas de estas aplicaciones requieren instrumentación con salida y sensibilidad de medición dentro de un rango dinámico muy amplio. Los SMU son instrumentos ideales para la medición de estas aplicaciones debido a que

pueden aplicar y medir de manera simultánea corriente y voltaje desde microvoltios y femtoamperes hasta más de 1000V y 10A.[107]

Para poder medir las propiedades eléctricas a las probetas cerámicas experimentales, les fueron fijados electrodos. Para esta etapa se usó pintura de plata Flash Dry Silver Paint de SPI-Paint, cubriendo las superficies paralelas (ver Figura 26). Esta pintura se dejó secar a temperatura ambiente de acuerdo a lo indicado por el proveedor.



Figura 26. Producto final, cerámico varistor.

Se utilizó una SMU marca Keithley modelo 2410 para realizar la caracterización de propiedades eléctricas de las diferentes muestras estudiadas (ver Figura 27). La variable independiente en la caracterización eléctrica fue el voltaje aplicado V y la variable fue la corriente eléctrica I .

Para tener un marco de referencia adecuado, las mediciones eléctricas fueron transformadas a sus parámetros intensivos considerando las dimensiones físicas de las muestras. Así, la corriente eléctrica se transformó en densidad de corriente J de acuerdo a la ecuación 23 y el voltaje en campo eléctrico E aplicado, el cual fue obtenido utilizando el espesor de las muestras de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E = \frac{V}{d} \quad \text{ec.23}$$

$$J = \frac{I}{A} \quad \text{ec.24}$$

Donde V es el voltaje aplicado y d es el espesor de las probetas experimentales cerámicas. Así mismo, para la ecuación 24 J es la densidad de corriente, I es la corriente incidente sobre los electrodos de la muestra y A es el área del electrodo.

Los valores de los coeficientes de no-linealidad (α), fueron determinados entre los puntos de $J_1=1 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, $J_2=0.01 \text{ mA/cm}^2$ y $J_1=1 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, $J_2=0.01 \text{ mA/cm}^2$, empleando la ecuación 11. El campo eléctrico de ruptura fue estimado a una densidad de corriente de $1 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ y $1 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$.



Figura 27. Equipo utilizado para la caracterización eléctrica.

4.6.7 Uso de la notación de Kroger-Vink

La notación Kroger-Vink es una notación estandarizada utilizada para describir defectos puntuales en sólidos iónicos. En esta notación, el defecto es definido con respecto a la red perfecta y es descrita en tres partes: el símbolo principal, un subíndice y un superíndice. Por ejemplo, en la notación, M_i^+ , el símbolo principal M indica el tipo de átomo, o en el caso de una vacancia, el símbolo

principal es V . El subíndice L indica el sitio en la red perfecta en el cual el defecto se encuentra localizado. El superíndice C indica la carga efectiva, igual a la diferencia en valencia entre las especies en el sitio L y la valencia del átomo que ocupa el sitio L en la red perfecta. La carga efectiva es representada de la siguiente manera:

Carga efectiva positiva: $C = \bullet$

Carga efectiva negativa: $C = /$

Carga efectiva neutra: $C = x$

Los defectos electrónicos están especificados de la siguiente manera: un electrón cuasi-libre representado como e' , mientras que un electrón faltante o hueco es representado por h .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO

5

Este capítulo presenta los resultados obtenidos de la caracterización de las propiedades eléctricas y microestructurales de las probetas experimentales estudiadas en el presente trabajo de investigación. La identificación de fases obtenida por medio de difracción de rayos-X (DRX), las mediciones de propiedades eléctricas para poder realizar el cálculo de los valores de coeficiente de no linealidad y campo eléctrico de ruptura, el análisis térmico por medio de calorimetría diferencial de barrido (DTA); así como el análisis microestructural correspondiente por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB). En base a los resultados, se discute la influencia que tiene la adición de In_2O_3 sobre las propiedades de la formulación base o de referencia.

5.1 Difracción de rayos-X y refinamiento de Rietveld

La Figura 28 nos muestra los patrones de difracción de rayos-X de los sistemas en polvo (durante la etapa de mezclado) con contenidos de diferentes concentraciones de In_2O_3 . A partir del análisis, en todos los sistemas se hace evidente la presencia como fase cristalina principal al óxido de estaño (SnO_2), así como difracciones de baja intensidad (debido a la concentración molar utilizada) de óxido de cobalto (Co_3O_4). Por otra parte, se pudo establecer que al aumentar la concentración molar por encima del 1% de In_2O_3 se comienza a detectar difracciones de este compuesto.

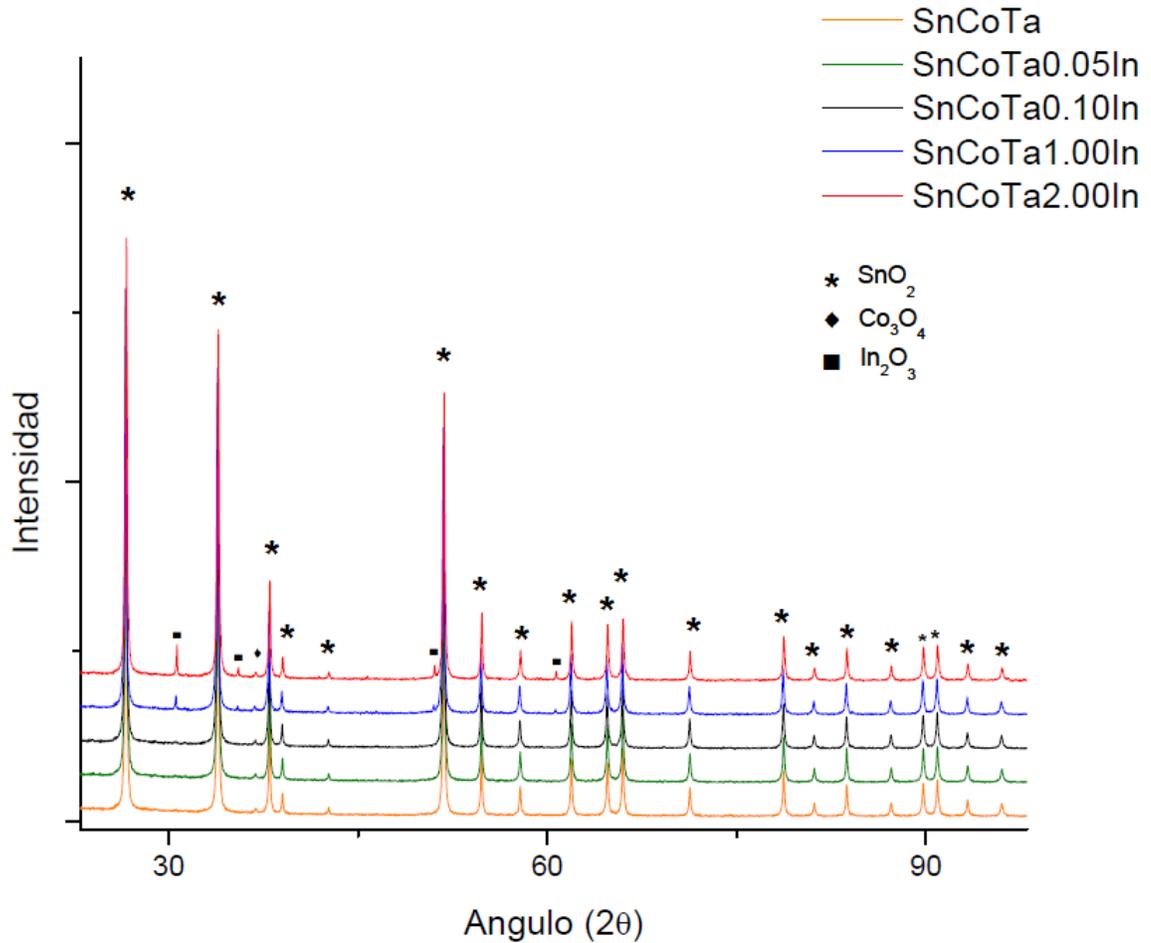


Figura 26. Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de los sistemas en polvo mezclados con diferentes concentraciones de In_2O_3 .

Enseguida en la Figura 29, se muestran los patrones de difracción de las muestras sinterizadas con diferentes concentraciones de In_2O_3 . Las muestras con bajo contenido de In_2O_3 muestran la formación de una fase identificada como espinela inversa Co_2SnO_4 . La ausencia de Co_3O_4 y la presencia de Co_2SnO_4 en las muestras sinterizadas por debajo de 1% molar de In_2O_3 , responden y son atribuidas a la reacción de descomposición que sobrelleva el Co_3O_4 , tal y como se abordará más adelante en este capítulo.

El uso de 1% molar de Co_3O_4 en este trabajo de investigación confirma lo reportado anteriormente por Cerri, J.A. y colaboradores[85], ya que hacen mención que en un sistema varistor basado en dióxido de estaño, la fase espinela inversa Co_2SnO_4 será formada cuando se utilice óxido de cobalto en cantidades mayores al 2% molar. Cabe hacer mención, que el parámetro de tiempo establecido por conteo para efectuar la caracterización por DRX, pudo influenciar de manera tal, que las difracciones de la espinela inversa fueran detectadas en un porcentaje molar menor de Co_3O_4 .

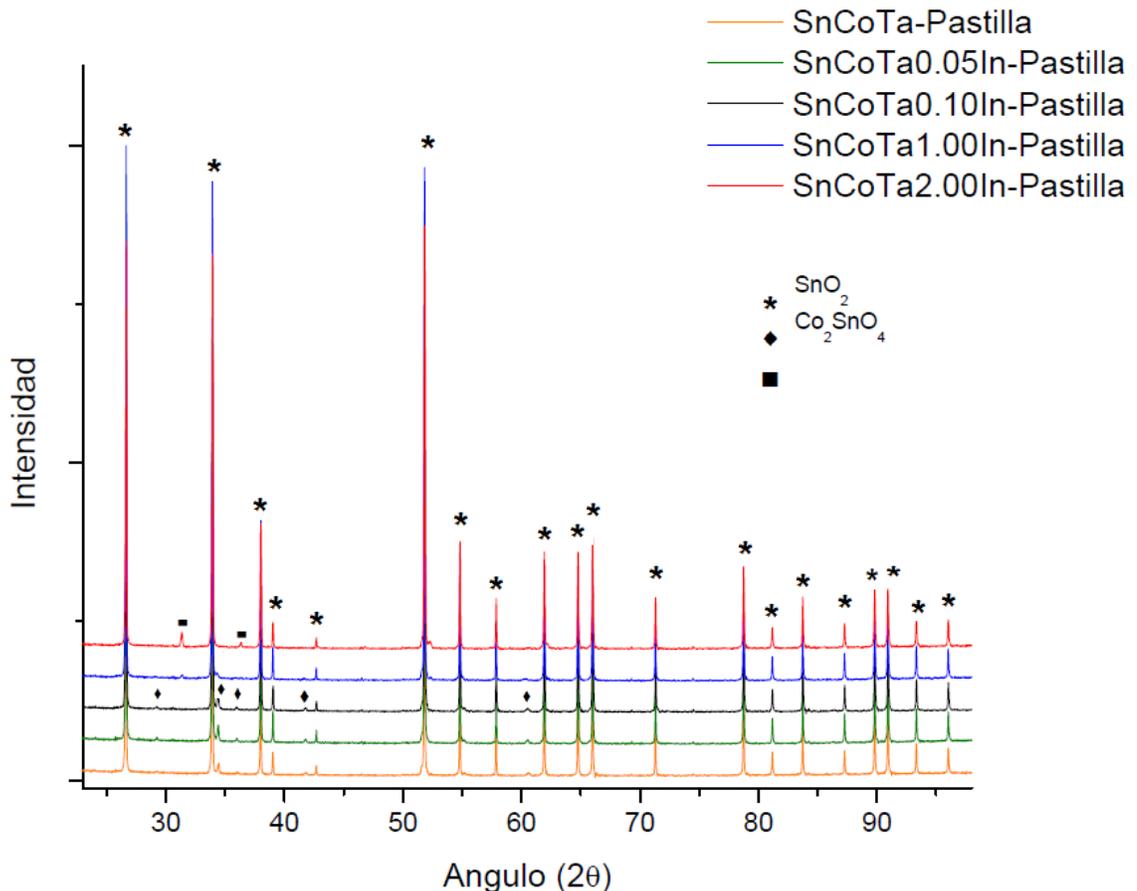


Figura 29. Patrones de DRX de las muestras en pastilla con diferentes concentraciones de In_2O_3 , sinterizadas a 1350°C .

La fase espinela, deja de ser detectada conforme se aumenta el contenido de In_2O_3 , en contra parte, se favorece la creación de una nueva fase con contenido de In, Sn, Co y O (esto es corroborado posteriormente por medio de espectroscopia por energía dispersa de rayos-X, EDS).

Es preciso indicar, que hasta el momento carecemos de información contundente que nos ayude a determinar exactamente a qué fase cristalina corresponde este pico de difracción detectado; ya que en las bases de datos cristalográficas ésta difracción no fue encontrada, probablemente cabe la posibilidad de que se trate de una fase que aún no ha sido reportada.

El método de refinamiento Rietveld fue utilizado con la finalidad de determinar los parámetros de red y la cuantificación de las fases de las probetas experimentales sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$. De la Figura 28 a la 35 se muestran los difractogramas obtenidos del proceso de refinamiento por Rietveld. Los datos de los parámetros de red y la cuantificación de fases son mostrados en la Tabla 1.

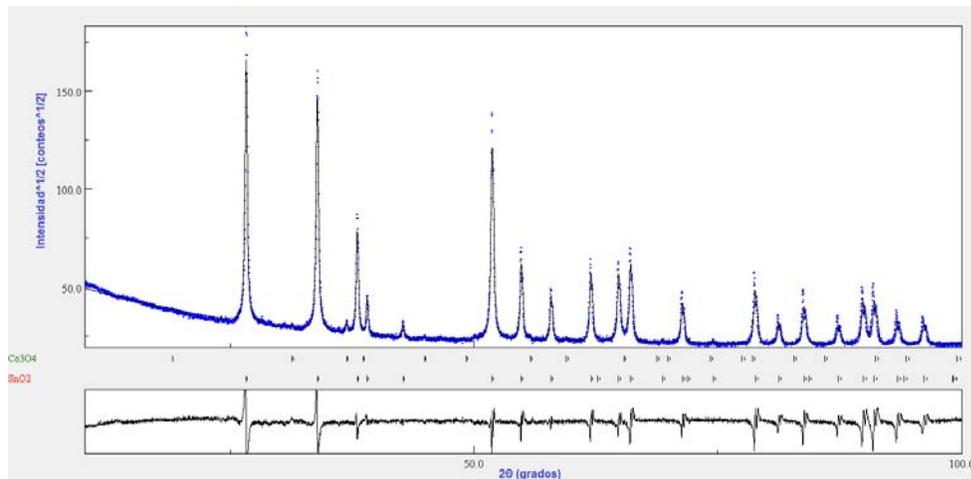


Figura 30. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa-Polvo.

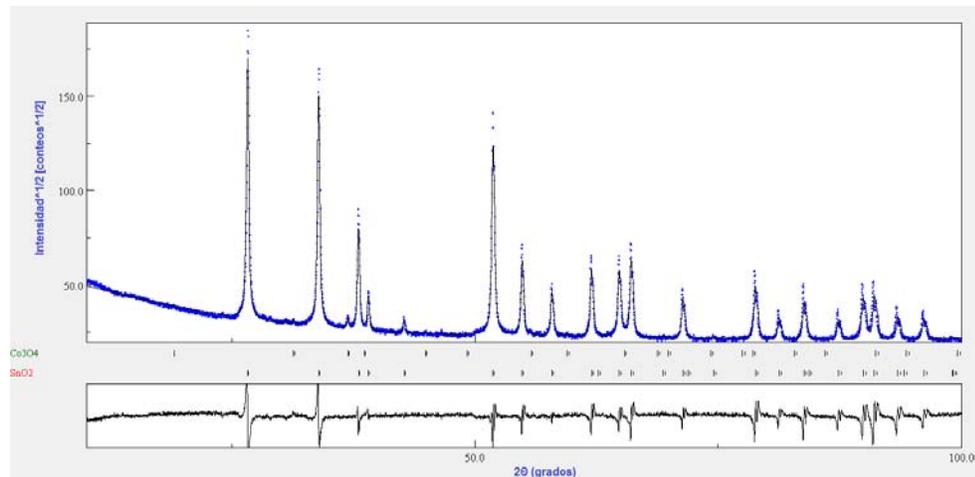


Figura 31. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.05%In-Polvo.

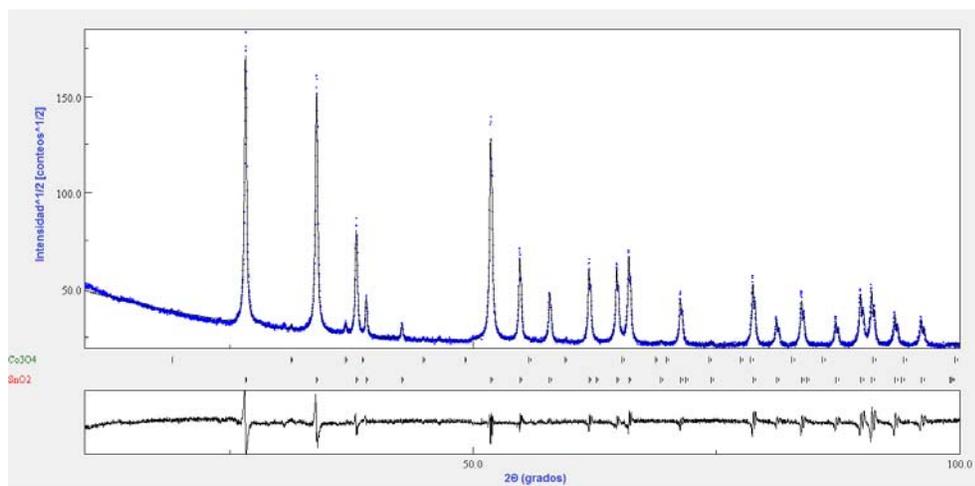


Figura 32. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.10%In-Polvo.

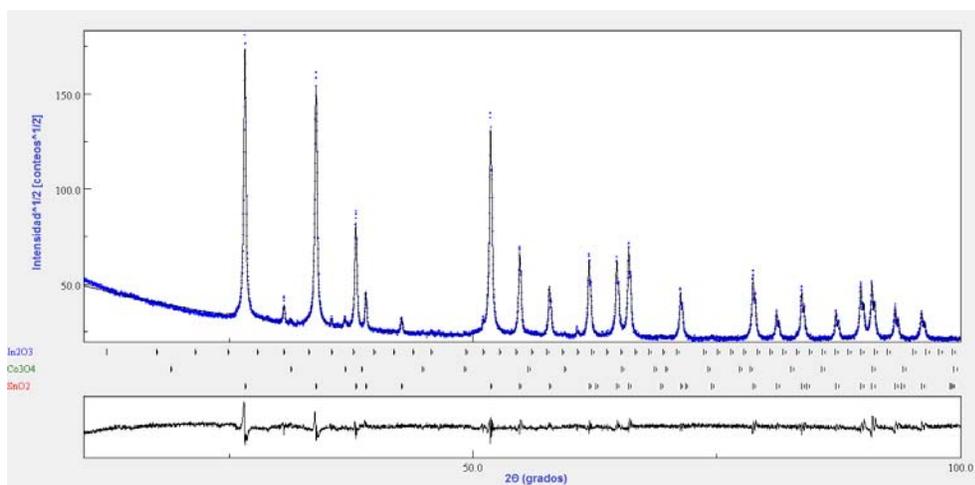


Figura 33. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa1.00%In-Polvo.

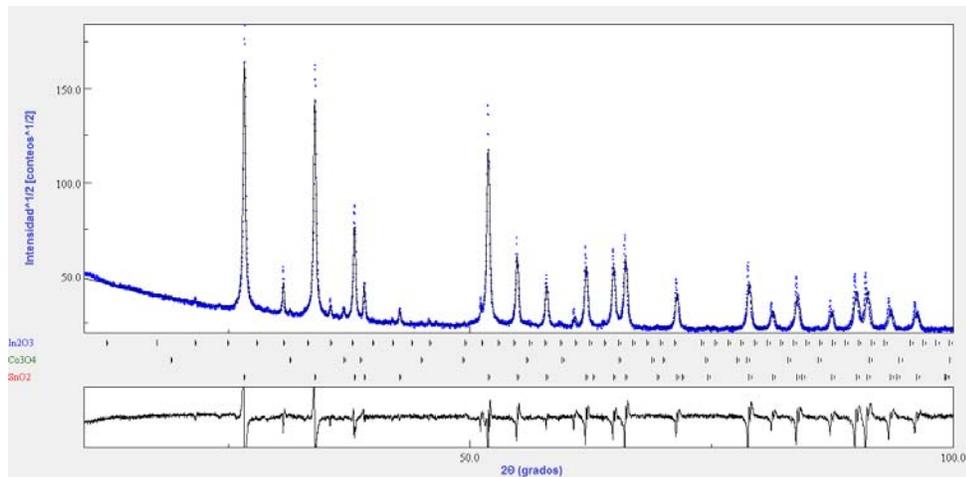


Figura 34. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa2.00%In-Polvo.

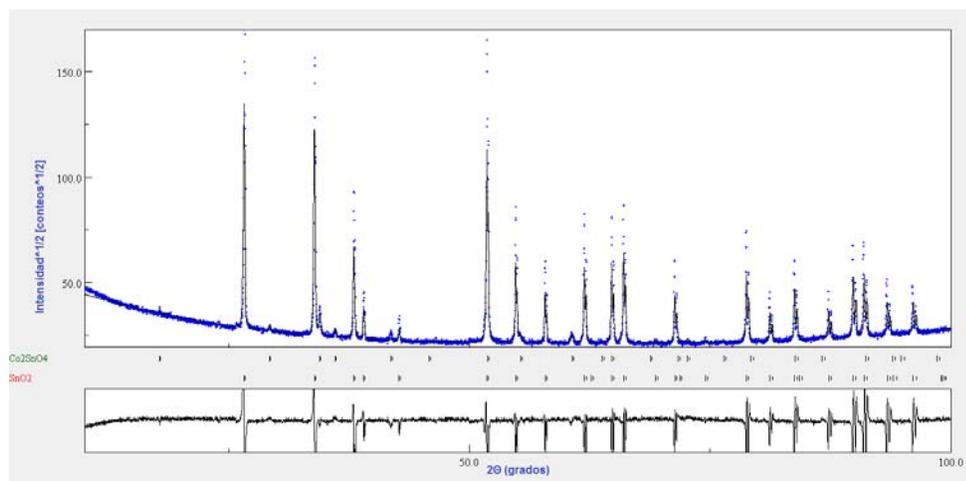


Figura 35. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa-Pastilla.

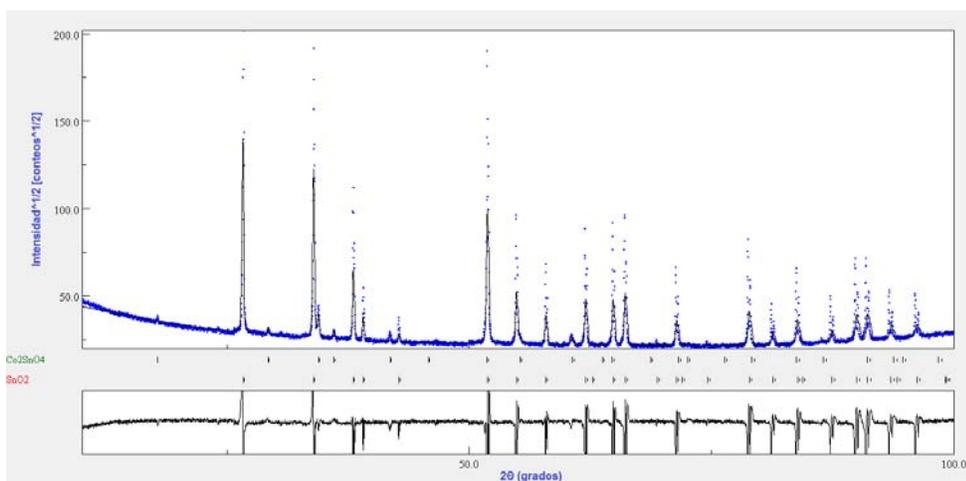


Figura 36. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.05%In.

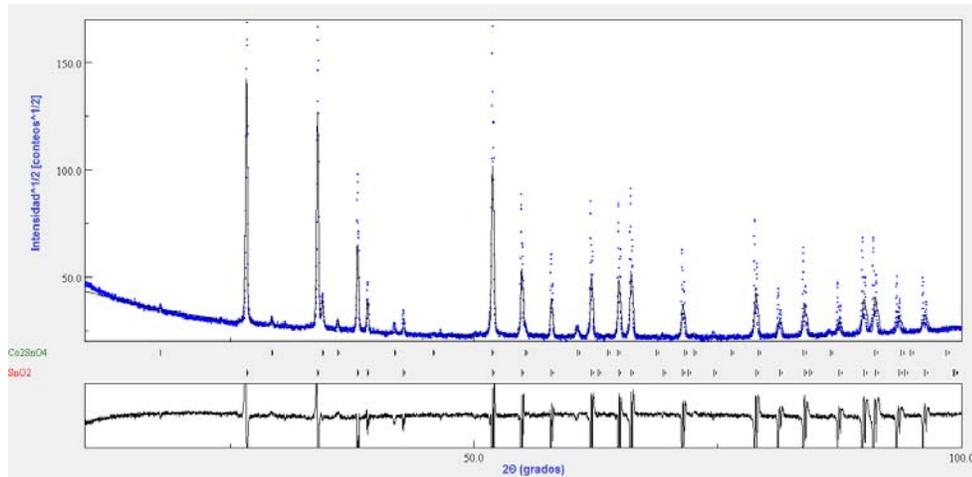


Figura 37. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.10\%In .

Tabla 1. Parámetros de red y cuantificación de fases por método de Rietveld.

Muestra	Fases presentes	Peso (%)	Parámetros de red (Å)			s
			a	b	c	
SnCoTa-Polvo	SnO_2	98.95	4.7322	4.7322	3.1838	4.84
	Co_3O_4	1.04	8.0713	8.0713	8.0713	
SnCoTa0.05%In-Polvo	SnO_2	99.00	4.7322	4.7322	3.1838	4.94
	Co_3O_4	0.99	8.0709	8.0709	8.0709	
SnCoTa0.10%In-Polvo	SnO_2	99.01	4.7352	4.7352	3.1854	3.71
	Co_3O_4	0.98	8.0744	8.0744	8.0744	
SnCoTa1.00%In-Polvo	SnO_2	97.64	4.7374	4.7374	3.1867	2.59
	Co_3O_4	0.93	8.0848	8.0848	8.0848	
	In_2O_3	1.42	10.12	10.12	10.12	
SnCoTa2.00%In-Polvo	SnO_2	96.80	4.7294	4.7294	3.1823	5.89
	Co_3O_4	0.91	8.0628	8.0628	8.0628	
	In_2O_3	2.28	10.0873	10.0873	10.0873	
SnCoTa-Pastilla	SnO_2	96.42	4.7334	4.7334	3.1843	8.10
	Co_2SnO_4	3.57	8.6258	8.6258	8.6258	
SnCoTa0.05%In-Pastilla	SnO_2	97.7	4.7282	4.7282	3.1824	9.6
	Co_2SnO_4	2.29	8.6331	8.6331	8.6331	
SnCoTa0.10%In-Pastilla	SnO_2	98.25	4.7278	4.7278	3.1820	8.9
	Co_2SnO_4	1.74	8.6344	8.6344	8.6344	

5.2 Propiedades eléctricas

Respecto a las mediciones eléctricas, en la Figura 38 se muestra el comportamiento $J-E$ de las probetas experimentales estudiadas. A través de los resultados podemos observar, que las probetas experimentales con características varistoras son aquellas que contienen concentraciones de 0.00, 0.05 y 0.10% de óxido de indio (In_2O_3). Mientras que las probetas experimentales dopadas con 1.00 y 2.00% de óxido de indio (In_2O_3) muestran un comportamiento altamente resistivo presentando características dieléctricas; es decir careciendo de no linealidad, por lo cual no son aptas para aplicaciones varistoras.

Por otro lado, el coeficiente de no linealidad más alto observado durante la evaluación eléctrica fue de 25.91 para las probetas experimentales dopadas con 0.10% de óxido de indio (In_2O_3). Mientras que las probetas experimentales dopadas con 0 y 0.05% presentaron valores de coeficiente de no linealidad de 13 y 8 respectivamente.

Así mismo, las probetas experimentales que presentan un voltaje de ruptura mayor son aquellas que contienen 0.10% de óxido de indio (In_2O_3), alcanzando valores alrededor de 14,500 V/cm; por su parte las probetas experimentales con 0 y 0.05% tienen valores aproximados de 2,400 y 3,800 V/cm respectivamente.

En la Tabla 5, se resumen los resultados de las evaluaciones eléctricas y del tamaño de grano promedio realizados a las probetas experimentales propuestas en la presente investigación.

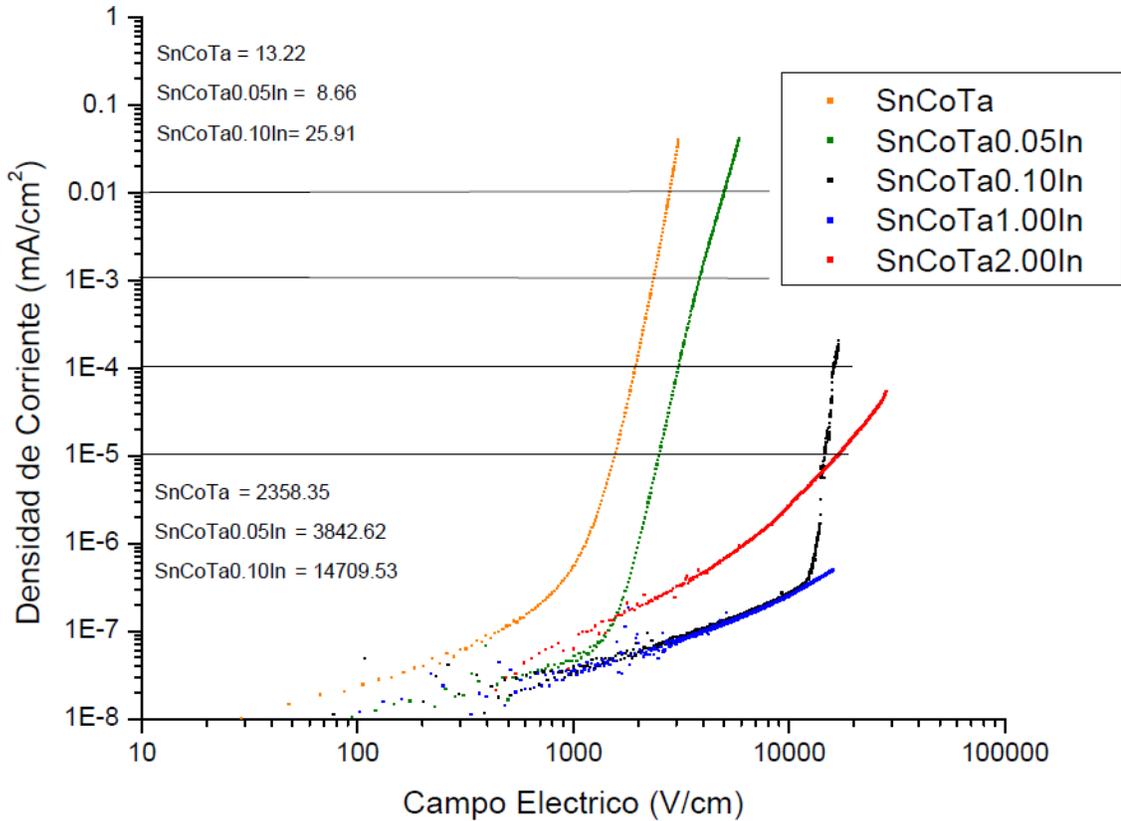


Figura 38. Gráfica logarítmica $J-E$ de las muestras sinterizadas a 1350 °C por 1 hora con variación en el contenido de In_2O_3 .

Tabla 2. Cálculo de propiedades varistoras y tamaño de grano de las probetas experimentales sinterizadas.

Muestra	Coefficiente de no linealidad (α)	Campo eléctrico de ruptura (V/cm)	Tamaño de grano promedio (μm)
SnCoTa	13.22	2358.35	1.7890
SnCoTa0.05In	8.66	3842.62	1.7611
SnCoTa0.10In	25.91	14709.53	1.2664
SnCoTa1.00In	-	-	1.3580
SnCoTa2.00In	-	-	1.7680

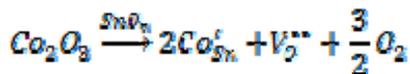
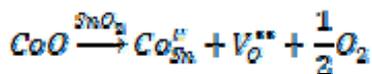
5.3 Propiedades físicas.

En la Tabla 6, se presentan los resultados de densidad y porosidad de las probetas experimentales estudiadas. Los valores obtenidos de densidad indican un aumento de porosidad al aumentar el contenido de óxido de indio; lo cual es evidenciado más adelante de forma visual mediante las imágenes obtenidas del análisis microestructural por MEB.

Tabla 3. Valores de densidad calculados por el método de Arquímedes para las probetas experimentales sinterizadas.

Muestra	Densidad (g/cm^3)	Densidad relativa (%)	Porosidad residual (%)
SnCoTa	6.61	95.43	4.57
SnCoTa0.05In	6.57	94.87	5.13
SnCoTa0.10In	6.60	95.30	4.70
SnCoTa1.00In	6.47	93.34	6.66
SnCoTa2.00In	6.31	91.00	9.00

En investigaciones anteriores, se ha atribuido al efecto que tiene el cobalto en la red cristalina de SnO_2 [38], lo cual conlleva a la formación de vacancias de oxígeno de acuerdo a:



Si uno considera que la difusión de las vacancias de oxígeno es un paso que controla la velocidad de sinterizado, entonces la sustitución de Sn^{4+} por Co^{2+} o

Co^{3+} incrementa la velocidad de sinterización de los cerámicos basados en SnO_2 .

La microestructura del cerámico de alta densidad con contenido de SnO_2 , Co_3O_4 y Ta_2O_5 es mostrada en la Figura 39. Mediante el análisis microestructural, podemos observar que la matriz está caracterizada por una distribución de granos mayormente heterogénea con un tamaño de grano promedio de $1.79 \mu\text{m}$.

Una pequeña cantidad de porosidad atrapada en los granos puede ser resultado del crecimiento acelerado de los límites de granos durante la sinterización.

Ha sido reportado que la adición de Ta_2O_5 en pequeñas cantidades al cerámico SnO_2 conlleva al incremento de la conductividad electrónica en la red de SnO_2 debido a la sustitución de Sn^{4+} por Ta^{5+} [42], de acuerdo a:

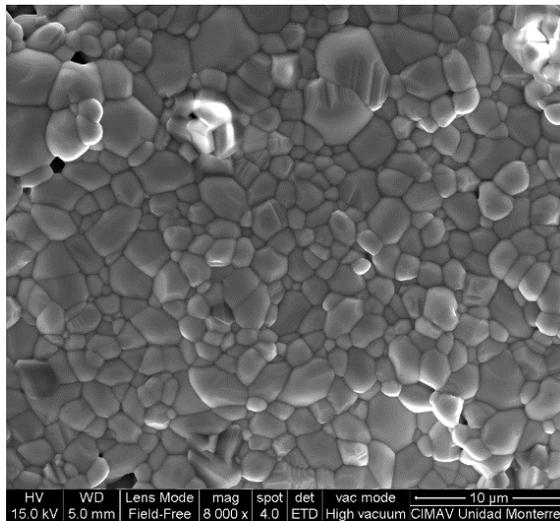
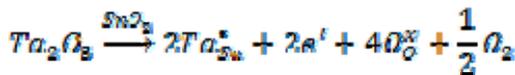


Figura 39. Imagen de microscopia electronica de barrido a 8,000 magnificaciones de la muestra con composicion 98.95% SnO_2 + 1.00 % Co_3O_4 + 0.05% Ta_2O_5 .

5.4 Propiedades microestructurales

Mediante la Figura 40, se muestra las micrografías por medio del MEB a magnificaciones de 8000 X de las probetas experimentales con variaciones en las concentraciones de óxido de indio (In_2O_3).

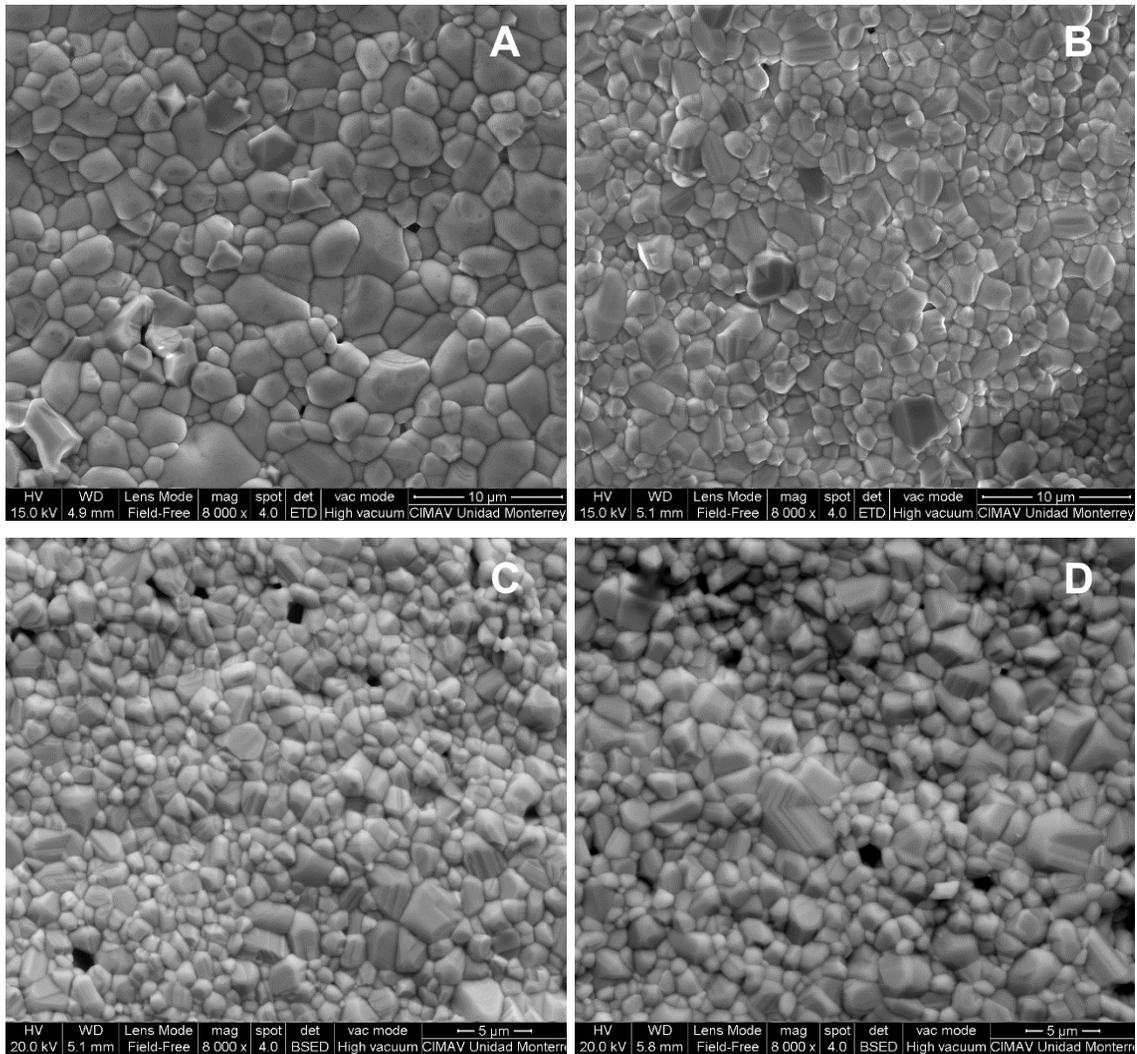


Figura 40. Imágenes de microscopia electronica de barrido a 8,000 magnificaciones para las probetas experimentales con composicion $98.95\text{-}X\%\text{SnO}_2 + 1.00\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\% \text{Ta}_2\text{O}_5 + X\text{In}_2\text{O}_3$ con diferentes contenidos de In_2O_3 en porcentaje molar: A) $X=0.05\%$, B) $X=0.10\%$, C) $X= 1.00\%$, D) $X= 2.00\%$.

A través del estudio microestructural, se puede observar como el tamaño de grano disminuye al incrementar la concentración de óxido de indio hasta 0.10% molar. A partir de esta cantidad, el aumento en la concentración de In_2O_3 conlleva nuevamente al incremento del tamaño de grano, lo cual nos indica que cuando se presenta en concentraciones menores de 0.10% molar el óxido de indio actúa como inhibidor del crecimiento de grano.

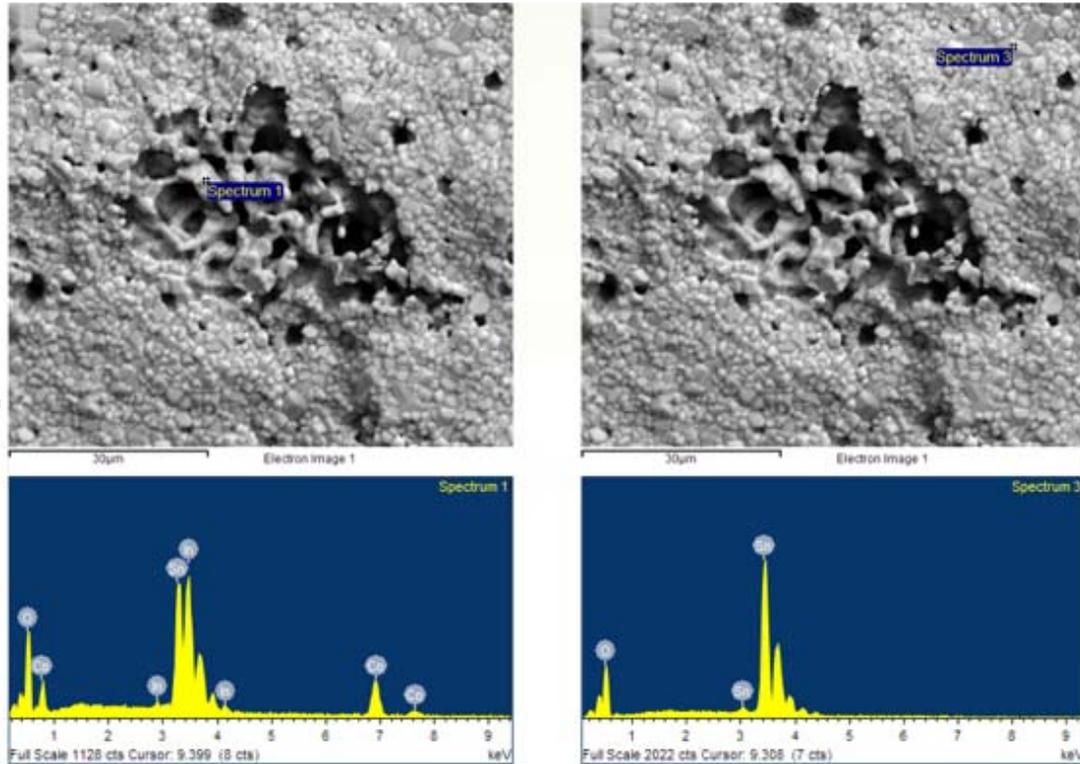
Como es sabido, las características eléctricas de los materiales varistores dependen fuertemente de la microestructura, específicamente de los límites de grano; ya que en los límites de grano se generan barreras de potencial, las cuales actúan en conjunto afectando las características eléctricas de estos dispositivos.

Tener una mayor cantidad de límites de grano, conlleva a tener una mayor cantidad de barreras de potencial, por lo cual será necesario una mayor cantidad de energía para sobrellevar dichas barreras, esta es una de las razones por las cuales las probetas experimentales dopadas con 0.10% de óxido de indio presenta el mayor voltaje de ruptura.

La Figura 41 muestra el análisis de espectroscopia por energía dispersiva de rayos-X (EDS por sus siglas en Inglés) realizado a las probetas experimentales con 2.00% molar de óxido de indio.

El primer EDS (señalado en la imagen como spectrum 1) fue realizado en una zona con alta porosidad en donde se cree haberse depositado el óxido de indio, lo cual fue corroborado y a raíz de esto, se propone que en esta zona se encuentra localizada la fase cristalina presente en contenido de In_2O_3 por arriba de 1% molar y la cual no fue posible identificarla por medio de difracción de rayos-X.

Esta fase desconocida aporta una alta resistividad. Dicha propiedad eléctrica aunada a la alta porosidad resultante, es la razón por la cual las probetas experimentales mezcladas con más de 1% molar de óxido de indio presentan un comportamiento dieléctrico.



Elemento	Porcentaje en Peso (%)	Porcentaje Atómico (%)
O K	39.46	80.1
Co K	10.69	5.90
In L	27.90	7.90
Sn L	21.95	6.01

Elemento	Porcentaje en Peso (%)	Porcentaje Atómico (%)
O K	41.54	84.05
Sn L	58.46	15.95

Figura 41. Análisis por medio de espectroscopia por energía dispersa de rayos-X (EDS) para la muestra con composición $96.95\%\text{SnO}_2 + 1.00\%\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\%\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2.00\%\text{In}_2\text{O}_3$.

Mediante EDS se evidencia que esta fase cristalina presenta contenido de Co, In, O y Sn. El segundo EDS (señalado en la imagen como spectrum 3) fue realizado en una zona con mayor homogeneidad estructural en donde solamente se detectó SnO_2

5.5 Análisis térmico

En base a la Figura 42, los termogramas de las mezclas experimentales evaluadas por la técnica de DSC nos presentan evidencia del endoterma generado para llevar a cabo una transformación de fase. Para las muestras con contenido de 0.00, 0.05 y 0.10% , dichas endotermas responden a la formación de fase espinela inversa Co_2SnO_4 , misma que también fue reconocida en el análisis de difracción de rayos-X y a su vez había sido reportada anteriormente.[108]

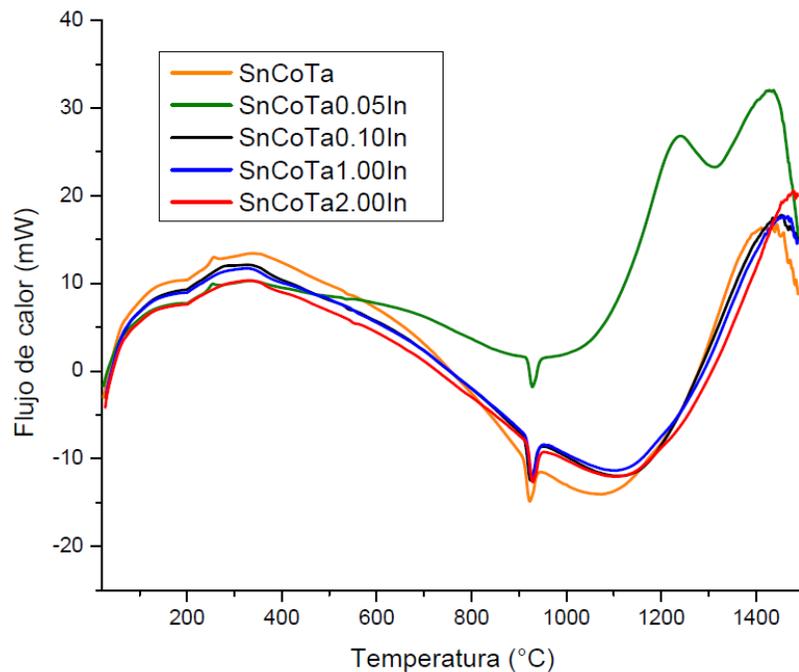


Figura 42. Análisis térmico por DSC de los sistemas cerámicos en polvo con diferentes concentraciones de In_2O_3 .

Así mismo, se presenta un endoterma en el mismo rango de temperatura para las muestras mezcladas con contenido de In_2O_3 mayor a 1% molar. Se cree que ésta sea la endoterma que caracteriza la formación de la fase cristalina con contenido de Co, In, Sn y O.

CONCLUSIONES

CAPÍTULO

6

Los resultados del presente estudio muestran que pueden ser creados varistores de óxidos metálicos a partir de las formulaciones base SnO_2 estudiadas al utilizar In_2O_3 en porcentaje molar igual o menor a 0.10%.

Añadir In_2O_3 en un porcentaje molar igual o mayor a 1% a la formulación base conllevará a la desaparición de la fase espinela inversa Co_2SnO_4 para crear una nueva fase con contenido de Co, In, Sn y O.

El sistema estudiado que mostró mejores propiedades varistoras fue aquél al cual se le añadió 0.10% molar de In_2O_3 , logrando un coeficiente de no linealidad mayor a 29.

Las propiedades eléctricas de las probetas experimentales estudiadas están relacionadas a la microestructura de dichas muestras observadas por MEB, siendo las muestras dopadas con 0.1% molar de In_2O_3 las que mostraron un campo eléctrico de ruptura mayor; así como un mayor coeficiente no linealidad.

El aumento de la porosidad y la aparición de la fase con contenido de Co, In, Sn y O al aumentar el uso de In_2O_3 mayor a 1% conllevan a un incremento en la resistividad total de la probeta experimental, lo cual evita la obtención de propiedades varistoras.

RECOMENDACIONES

CAPÍTULO

7

Las siguientes recomendaciones se han formulado, ya que considero que uno de las intenciones de un trabajo de tesis es que al terminarla se puedan generar propuestas e ideas para acrecentar nuevo conocimiento sobre algún punto que demuestre ser de interés para ahondar más en el tema estudiado o iniciar una nueva investigación.

1. De acuerdo a los análisis de DRX a las muestras sinterizadas se detectaron patrones de difracción que no pudieron ser caracterizados con bases de datos cristalográficas, y análisis por EDS muestra que esta fase cristalina pudiera contener Co, In, Sn y O; por lo cual se propone realizar un trabajo de síntesis utilizando In_2O_3 , Co_3O_4 y SnO_2 para de esta manera caracterizar la fase cristalina resultante y corroborar sus patrones de difracción.
2. Se recomienda hacer variaciones en los parámetros de sinterización para determinar cómo es que estos afectan las propiedades eléctricas y microestructurales de los sistemas estudiados.
3. Mediante el uso de diferentes dopantes como el Cr, Fe, Al sobre la formulación base se podrían obtener propiedades varistoras.

REFERENCIAS

1. Littelfuse-Inc., *Transient Suppression Devices and Principles*, in *Application Note*, Littelfuse, Editor. 1998.
2. Gupta, T.K., *Application of Zinc Oxide Varistors*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(7): p. 1817-1840.
3. Mauri, E.A., *Los materiales ceramicos*. 1998, Argentina: Ed. Alsina.
4. Barsoum, W., *Fundamentals of Ceramics*. 2002: Taylor & Francis.
5. Carter, C.B. and G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. 2007: Springer Science+Business Media, LLC.
6. Hummel, R., *Semiconductors*, in *Electronic Properties of Materials*. 2011, Springer New York. p. 115-179.
7. Askeland, D.R., P.P. Fulay, and W.J. Wright, *The Science and Engineering of Materials*. 2010: Cengage Learning.
8. Littelfuse-Inc., *Littelfuse Varistors - Basic Properties, Terminology and Theory*, in *Application Note*. 1999.
9. Pike, G.E., *Semiconducting Polycrystalline Ceramics*, in *Materials Science and Technology*. 1996, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
10. Clarke, D.R., *Varistor Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(3): p. 485-502.
11. Frosch, C.J., *Improved Silicon Carbide Varistors*. 1954, Bell Lab. Rec.
12. Diemel, H.F., *Silicon Carbide Varistors: Properties and construction*. 1956, Bell Lab. Rec.
13. Masuyama, T. and M. Matsuoka, *Current Dependence of Voltage Non-linearity in SiC Varistors*. Japanese Journal of Applied Physics, 1968. **7**(10): p. 1294.

14. Matsuoka, M., T. Masuyama, and Y. Iida, *Voltage Nonlinearity of Zinc Oxide Ceramics Doped with Alkali Earth Metal Oxide*. Japanese Journal of Applied Physics, 1969. **8**(10): p. 1275.
15. Kh. S. Valeyev, V.A.K., N. G. Drozdov, *Electrichestro*. 1964. **4**.
16. M. S. Kosman and E. G. Pettsol'd, U.Z.L.G., *Uch. Zap. Leningr. Gos. Pedagog Inst. im A. I. Gertsena*,. 1961. **207**.
17. J. S. Kresge, E.C.S., H. Fishman, and H. F. Ellis, *A History of the Development of Metal Oxide Technology at GE for Utility System Surge Arresters*.
18. Yan, M.F. and W.W. Rhodes, *Preparation and properties of TiO_2 varistors*. Applied Physics Letters, 1982. **40**(6): p. 536-537.
19. Kutty, T.R.N. and V. Ravi, *Varistor property of n- BaTiO_3 based current limiters*. Applied Physics Letters, 1991. **59**(21): p. 2691-2693.
20. Su, W.-B., et al., *Novel $\text{TiO}_2 \cdot \text{WO}_3$ varistor system*. Materials Science and Engineering: B, 2003. **99**(1-3): p. 461-464.
21. Cássia-Santos, M.R., et al., *Recent research developments in SnO_2 -based varistors*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **90**(1): p. 1-9.
22. Levinson, L.M. *Advances in varistor technology*. 1989.
23. Srikant, V. and D.R. Clarke, *On the optical band gap of zinc oxide*. Journal of Applied Physics, 1998. **83**(10): p. 5447-5451.
24. Wong, J., *Microstructure and phase transformation in a highly non - Ohmic metal oxide varistor ceramic*. Journal of Applied Physics, 1975. **46**(4): p. 1653-1659.
25. Santhanam, A.T., T.K. Gupta, and W.G. Carlson, *Microstructural evaluation of multicomponent ZnO ceramics*. Journal of Applied Physics, 1979. **50**(2): p. 852-859.
26. Clarke, D.R., *The microstructural location of the intergranular metal-oxide phase in a zinc oxide varistor*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(4): p. 2407-2411.
27. Inada, M., *Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics*. Japanese Journal of Applied Physics, 1978. **17**(1): p. 1.

28. Takemura, T., et al., *Effects of Bismuth Sesquioxide on the Characteristics of ZnO Varistors*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(5): p. 430-436.
29. Olsson, E., G.L. Dunlop, and R. Osterlund, *Development of interfacial microstructure during cooling of a ZnO varistor material*. Journal of Applied Physics, 1989. **66**(10): p. 5072-5077.
30. Gupta, T.K. and W.G. Carlson, *A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(10): p. 3487-3500.
31. Koumoto, K., et al., *Enhancement of Electrical Conduction in ZnO by CoO Doping*. Journal of the American Ceramic Society, 1982. **65**(6): p. c93-c94.
32. Kim, J., T. Kimura, and T. Yamaguchi, *Sintering of Sb₂O₃-doped ZnO*. Journal of Materials Science, 1989. **24**(1): p. 213-219.
33. Fan, J. and R. Freer, *The roles played by Ag and Al dopants in controlling the electrical properties of ZnO varistors*. Journal of Applied Physics, 1995. **77**(9): p. 4795-4800.
34. Li, J.Y., et al., *The origin of varistor property of SrTiO₃-based ceramics*. J. Materials Science: Materials in Electronics, 2003. **14**: p. 483-486.
35. Hodak, S.K., et al., *Design of Low Cost Gas Sensor Based on SrTiO₃ and BaTiO₃ Films*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010. **10**(11): p. 7236-7238.
36. Ruiz, A.M., et al., *Cr-doped TiO₂ gas sensor for exhaust NO₂ monitoring*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2003. **93**(1-3): p. 509-518.
37. Siciliano, T., et al., *WO₃ gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008. **133**(1): p. 321-326.
38. Pianaro, S.A., et al., *A new SnO₂-based varistor system*. Journal of Materials Science Letters, 1995. **14**(10): p. 692-694.
39. Kohl, D., *Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices*. Sensors and Actuators, 1989. **18**(1): p. 71-113.

40. Santhosh, P.N. and S.K. Date, *A new composition of ceramic varistor: SnO₂ doped with (Co, Nb, Al)*. Bulletin of Materials Science, 1996. **19**(4): p. 713-715.
41. Pianaro, S.A., et al., *Effect of Bi₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties of the SnO₂.CoO.Nb₂O₅ varistor system*. Journal of Materials Science Letters, 1997. **16**(8): p. 634-638.
42. Antunes, A.C., et al., *Nonlinear electrical behaviour of the SnO₂.CoO.Ta₂O₅ system*. Journal of Materials Science Letters, 1998. **17**(7): p. 577-579.
43. Leite, E.R., et al., *The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO₂ based varistor*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1999. **10**(4): p. 321-327.
44. Antunes, A.C., et al., *Effect of Ta₂O₅ doping on the electrical properties of 0.99SnO₂·0.01CoO ceramic*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(6): p. 1453-1458.
45. Antunes, A.C., et al., *Effect of La₂O₃ doping on the microstructure and electrical properties of a SnO₂-based varistor*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2001. **12**(1): p. 69-74.
46. Antunes, A.C., et al., *Effect of Fe₂O₃ doping on the electrical properties of a SnO₂ based varistor*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(12): p. 2407-2411.
47. Ravi, V. and S.K. Date, *Non-linear I–V characteristics of doped Sn_{1-x} Ti_x O₂ (0.0 < x < 0.25) system*. Bulletin of Materials Science, 2001. **24**(5): p. 483-485.
48. Wang, Y.J., et al., *Effects of niobium dopant on the electrical properties of SnO₂-based varistor system*. Journal of Materials Science Letters, 2001. **20**(1): p. 19-21.
49. Bueno, P.R., et al., *Analysis of the admittance-frequency and capacitance--voltage of dense SnO₂ CoO-based varistor ceramics*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**(9): p. 6007-6014.

50. Changpeng LI, J.W., Wenbin SU, Hongcun CHEN, Wenxin WANG, *Nonlinear Electrical Properties of $\text{SnO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ Varistor System*. J. Mater. Sci. Technol., 2002. **18**(03): p. 283-285.
51. Dibb, A., et al., *Influence of the rare-earths oxides doped on the $\text{SnO}_2\text{CoOMnO}_2\text{Ta}_2\text{O}_5$ varistor system*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2002. **13**(9): p. 567-570.
52. Menegotto, G.F., et al., *Varistor behavior of the system $\text{SnO}_2\text{-CoO-Ta}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$* . Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2002. **13**(5): p. 253-256.
53. Simões, L.G.P., et al., *The Influence of Excess Precipitate on the Non-Ohmic Properties of SnO_2 -Based Varistors*. Journal of Electroceramics, 2003. **10**(1): p. 63-68.
54. Sousa, V.C., et al., *Effect of atmosphere on the electrical properties of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ varistor systems*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2004. **15**(10): p. 665-669.
55. Zang, G., et al., *Effects of Sc_2O_3 on the microstructure and varistor properties of (Co, Ta)-doped SnO_2* . Journal of Alloys and Compounds, 2004. **377**(1-2): p. 82-84.
56. Bueno, P.R., et al., *A Comparative Study of Thermal Conductivity in ZnO- and SnO_2 -Based Varistor Systems*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(9): p. 2629-2631.
57. Parra, R., et al., *The Role of Oxygen Vacancies on the Microstructure Development and on the Electrical Properties of SnO_2 -Based Varistors*. Journal of Electroceramics, 2005. **14**(2): p. 149-156.
58. Wang, C.-M., J.-F. Wang, and W.-B. Su, *Microstructural Morphology and Electrical Properties of Copper- and Niobium-Doped Tin Dioxide Polycrystalline Varistors*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(8): p. 2502-2508.
59. Wang, C.-M., et al., *Microstructure development and nonlinear electrical characteristics of the $\text{SnO}_2\text{-CuO-Ta}_2\text{O}_5$ based varistors*. Journal of Materials Science, 2005. **40**(24): p. 6459-6462.

60. Wang, C.-M., et al., *Nonlinear electrical characteristics of SnO_2 CuO ceramics with different donors*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**(12): p. 126103-126103-3.
61. Wang, J.-F., et al., *(Pr, Co, Nb)-Doped SnO_2 Varistor Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(2): p. 331-334.
62. Wang, J.-F., et al., *(Gd, Co, Ta)-Doped SnO_2 Varistor Ceramics*. Journal of Electroceramics, 2005. **14**(2): p. 133-137.
63. Wang, J.-F., et al., *Effects of Sr on the microstructure and electrical properties of (Co, Ta)-doped SnO_2 varistors*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **413**(1–2): p. 35-39.
64. Aguilar-Martínez, J.A., et al., *Effect of CaO on the microstructure and non-ohmic properties of (Co,Sb)-doped SnO_2 varistors*. Revista mexicana de física, 2008. **54**: p. 20-24.
65. Dhage, S.R., V. Ravi, and O.B. Yang, *Varistor property of $\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$ ceramic modified by barium and strontium*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **466**(1–2): p. 483-487.
66. Ramírez, M.A., et al., *Comparative Electrical Behavior at Low and High Current of SnO_2 - and ZnO -Based Varistors*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(7): p. 2402-2404.
67. Aguilar-Martínez, J.A., et al., *A comparative study between the mixed-oxide and high-energy milling planetary method on electrical and microstructural properties for a SnO_2 -based ceramic system*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(1): p. 318-323.
68. Bueno, P.R., et al., *Mechanical Properties and Dimensional Effects of ZnO - and SnO_2 -Based Varistors*. 2009.
69. Ramírez, M.A., et al., *The influence of area/volume ratio on microstructure and non-Ohmic properties of SnO_2 -based varistor ceramic blocks*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2009. **20**(1): p. 49-54.

70. Gaponov, A.V. and A.B. Glot, *Electrical properties of SnO_2 based varistor ceramics with CuO addition*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010. **21**(4): p. 331-337.
71. Shahraki, M., et al., *High voltage SnO_2 varistors prepared from nanocrystalline powders*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2010. **21**(2): p. 199-205.
72. Cíorcero, J.R., et al., *Influence of the concentration of Sb_2O_3 on the electrical properties of SnO_2 varistors*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2011. **22**(6): p. 679-683.
73. Glot, A.B., et al., *Electrical properties of SnO_2 ceramic varistors withstanding high current pulses*. Superficies y vacío, 2011. **24**: p. 61-67.
74. Wei, Q., et al., *Influence of Cr_2O_3 on the Residual Voltage Ratio of SnO_2 -Based Varistor*. Journal of the American Ceramic Society, 2011. **94**(7): p. 1999-2002.
75. He, J., et al., *Effect of ZnO doping on microstructural and electrical properties of SnO_2 - Ta_2O_5 based varistors*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **528**(0): p. 79-83.
76. Aguilar-Martínez, J.A., et al., *Effect of sintering temperature on the electric properties and microstructure of SnO_2 - Co_3O_4 - Sb_2O_5 - Cr_2O_3 varistor ceramic*. Ceramics International, 2013. **39**(4): p. 4407-4412.
77. Jarzebski, Z.M. and J.P. Marton, *Physical Properties of SnO_2 Materials: I . Preparation and Defect Structure*. Journal of The Electrochemical Society, 1976. **123**(7): p. 199C-205C.
78. Bolzan, A.A., et al., *Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides*. Acta Crystallographica Section B, 1997. **53**(3): p. 373-380.
79. Baur, W.H., *Über die Verfeinerung der Kristallstrukturbestimmung einiger Vertreter des Rutiltyps: TiO_2 , SnO_2 , GeO_2 und MgFb_2* . Acta Crystallographica, 1956. **9**(6): p. 515--520.
80. Regtien, P.P.L., *Solid-state humidity sensors*. Sensors and Actuators, 1981. **2**(0): p. 85-95.

81. Advani, G.N., et al., *Improved performance of SnO₂ thin-film gas sensors due to gold diffusion*. Sensors and Actuators, 1981. **2**(0): p. 139-147.
82. Park, S.J., K. Hirota, and H. Yamamura, *Densitication of nonadditive SnO₂ by hot isostatic pressing*. Ceramics International, 1984. **10**(3): p. 116.
83. Kimura, T., S. Inada, and T. Yamaguchi, *Microstructure development in SnO₂ with and without additives*. Journal of Materials Science, 1989. **24**(1): p. 220-226.
84. Dolet, N., et al., *Densification of 0.99SnO₂□0.01CuO mixture: Evidence for liquid phase sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 1992. **9**(1): p. 19-25.
85. Cerri, J.A., et al., *Effect of Cobalt(II) Oxide and Manganese(IV) Oxide on Sintering of Tin(IV) Oxide*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(3): p. 799-804.
86. Dhage, S.R., V. Ravi, and S.K. Date, *Nonlinear-I-V characteristics study of doped SnO₂*. Bulletin of Materials Science, 2004. **27**(1): p. 43-45.
87. Foschini, C.R., L. Perazolli, and J.A. Varela, *Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(18): p. 5825-5830.
88. Glot, A. and A. Zlobin, *Nonohmic conductivity of tin dioxide ceramics*. Inorg. Mater., 1989. **25**(2): p. 274-276.
89. Nadzhafzade, A.M. and A.B. Glot, *Electrical properties of SnO₂-ZnO-Bi₂O₃-GeO₂ oxide ceramics*. Journal Name: Inorganic Materials; Journal Volume: 30; Journal Issue: 11; Other Information: PBD: Nov 1994; TN: Translated from Neorganicheskie Materialy; 30: No. 11, 1481-1483(1994), 1994: p. Medium: X; Size: pp. 1382-1384.
90. Bueno, P.R., et al., *Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(1): p. 48-50.
91. Pike, G.E., *Semiconductor grain-boundary admittance: Theory*. Physical Review B, 1984. **30**(2): p. 795-802.

92. Stucki, F. and F. Greuter, *Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries*. Applied Physics Letters, 1990. **57**(5): p. 446-448.
93. Cox, D.F., T.B. Fryberger, and S. Semancik, *Oxygen vacancies and defect electronic states on the $\text{SnO}_2(110)$ - 1×1 surface*. Physical Review B, 1988. **38**(3): p. 2072-2083.
94. Bueno, P.R., et al., *Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO_2 systems displaying nonohmic behavior*. Journal of Applied Physics, 2000. **88**(11): p. 6545-6548.
95. Wen-Xin, W., et al., *Effects of In_2O_3 on the properties of (Co, Nb)-doped SnO_2 varistors*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2003. **36**(8): p. 1040.
96. Zang, G.Z., et al., *Effect of In_2O_3 doping and sintering on the electrical properties and the microstructure of (Co,Ta)-doped SnO_2 varistors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(10–11): p. 941-945.
97. Rahaman, N., *Ceramic processing and sintering*. 2003: Marcel Dekker Incorporated.
98. Henning, W., B. Horst, and G. Alexander, *Water density measurement by a magnetic flotation apparatus*. Measurement Science and Technology, 2006. **17**(10): p. 2581.
99. García, M.L.R., *Introducción al Método Rietveld 2007*, Universidad Nacional Autónoma de México.
100. <http://www.ccp14.ac.uk/>.
101. <http://www.ing.unitn.it/maud/>.
102. Brundle, C.R., C.A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization[: Surfaces, Interfaces, Thin Films]*. 1992: Butterworth-Heinemann.
103. Pearce, R.B., Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. & Michael, J. 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 3rd ed.* xix + 689 pp. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic/Plenum Publishers. Price

- Euros 76.00, US \$75.00, £48.00 (hard covers). ISBN 0 306 47292 9.*
Geological Magazine, 2003. **140**(6): p. 728-729.
104. Stauffer, L., *SOURCE-MEASURE UNITS INCREASE PRODUCTIVITY AND ACCURACY IN AUTOMATED TESTING*. Keithley Instruments, Inc.
105. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. 2001: Pergamon.
106. OHAUS®, *Voyager®Pro Instruction Manual*. 2003.
107. ASTM, *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size (E112 – 10)*. 2012.
108. Aguilar-Martínez, J.A., et al., *Synthesis, structure parameter and reaction pathway for spinel-type Co_2SnO_4* . Materials Letters, 2012. **78**(0): p. 28-31.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de las bandas de energía en un sólido. La banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC) son mostradas. 12

Figura 2. Representación esquemática de la estructura de bandas del silicio en la dirección K_x del espacio k . 14

Figura 3. Cuando un voltaje es aplicado a un semiconductor, los electrones se mueven a través de la banda de conducción, mientras que los huecos se mueven a través de la banda de valencia en la dirección opuesta. 15

Figura 4. La distribución de electrones y huecos en la banda de valencia y de conducción (a) en el cero absoluto y (b) a una temperatura elevada. 16

Figura 5. Representación bidimensional de una red de Silicio. Un átomo de impureza del grupo V de la tabla periódica (P) es mostrado substituyendo un átomo de Silicio. La nube alrededor del átomo de Fósforo surge del átomo débilmente unido a la red cristalina 18

Figura 6. Representación de los estados donador (a) y aceptor (b) en los semiconductores extrínsecos 20

Figura 7. Representación esquemática del número de electrones por centímetro cúbico en la banda de conducción contra la temperatura para un semiconductor extrínseco ligeramente dopado. 21

Figura 8. Relación corriente–voltaje típica de un varistor 22

Figura 9. Características de corriente y voltaje para un resistor lineal de 1Ω y uno no lineal. 23

Figura 10. Uso de un varistor para proteger un circuito contra sobrevoltajes transitorios. 24

Figura 11. Curva típica J-E de un varistor a base de ZnO 25

Figura 12. Formación de una barrera de potencial en el límite de grano de acuerdo a resultados experimentales. 29

Figura 13. Representación del efecto del voltaje aplicado en la estructura de bandas de los límites de grano. 30

Figura 14. a) Micrográfica de un varistor de ZnO. b) Tratamiento químico a la microestructura de un varistor de ZnO. 37

Figura 15. Representación de la celda unitaria del SnO_2 , la cual presenta una estructura tipo rutilo. Las esferas oscuras representan los átomos de estaño, mientras que las rojas representan átomos de oxígeno. 40

Figura 16. Procedimiento experimental realizado en la presente investigación. 45

Figura 17. a) Representación visual del molino planetario Fritsch utilizado para la mezcla de los sistemas cerámicos estudiados. b) Movimiento giratorio y rotario del disco y vial.. 50

Figura 18. Balanza analítica de 5 dígitos utilizada en el presente trabajo. 52

Figura 19. a) Partes de un molde típico para conformar uniaxialmente polvos cerámicos. b) Molde utilizado en el presente trabajo. c) Prensa uniaxial utilizada en el presente trabajo. 55

Figura 20. Muestras colocadas sobre un sustrato de alúmina y polvo de SnO_2 . 59

Figura 21. a) Ciclo térmico utilizado en el proceso de sinterización, b) Horno tubular utilizado para el proceso de sinterización. 59

Figura 22. Representación de las interacciones destructivas (a) y de reforzamiento (b) entre los rayos x y el material cristalino. El reforzamiento ocurre a ángulos que satisfacen la ley de Bragg. 64

Figura 23. Difractómetro de rayos-X Empyrean utilizado para analizar las muestras del presente trabajo. 68

Figura 24. Representación esquemática de las diferentes partes de las cuales está compuesta un MEB. 75

Figura 25. Equipo TG-DSC-DTA SDT Q600 utilizado para el análisis térmico de las muestras del presente trabajo 81

Figura 26. Producto final, cerámico varistor. 83

Figura 27. Equipo utilizado para la caracterización eléctrica. 84

Figura 28. Patrones de DRX de los sistemas en polvo mezclados con diferentes concentraciones de In_2O_3 88

Figura 29. Patrones de DRX de las muestras en pastilla con diferentes concentraciones de I_2O_3 , sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$. 89

Figura 30. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa-Polvo 90

Figura 31. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.05%In-Polvo 91

Figura 32. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.10%In-Polvo 91

Figura 33. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa1.00%In-Polvo 91

Figura 34. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa2.00%In-Polvo 92

Figura 35. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa-Pastilla 92

Figura 36. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.05%In 95

Figura 37. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.10%In 93

Figura 38. Gráfica logarítmica J-E de las muestras sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora con variación en el contenido de In_2O_3 . 95

Figura 39. Imagen de microscopía electrónica de barrido a 8,000 magnificaciones de la muestra con composición $98.95\%\text{SnO}_2 + 1.00\%\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$. 97

Figura 40. Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 8,000 magnificaciones para las muestras con composición $98.95\text{-}X\%\text{SnO}_2 + 1.00\%\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\%\text{Ta}_2\text{O}_5 + X\text{In}_2\text{O}_3$ con diferentes contenidos de In_2O_3 en porcentaje molar: A) $X=0.05\%$, B) $X=0.10\%$, C) $X= 1.00\%$, D) $X= 2.00\%$ 98

Figura 41. Análisis por medio de Espectroscopía por Energía Dispersa de Rayos X (EDS) para la muestra con composición $96.95\%\text{SnO}_2 + 1.00\%\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\%\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2.00\%\text{In}_2\text{O}_3$. 100

Figura 42. Análisis térmico por DSC de los sistemas cerámicos en polvo con diferentes concentraciones de In_2O_3 . 102

LISTA DE TABLAS

Figura 1. Representación esquemática de las bandas de energía en un sólido. La banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC) son mostradas. 12

Figura 2. Representación esquemática de la estructura de bandas del silicio en la dirección K_x del espacio k . 14

Figura 3. Cuando un voltaje es aplicado a un semiconductor, los electrones se mueven a través de la banda de conducción, mientras que los huecos se mueven a través de la banda de valencia en la dirección opuesta. 15

Figura 4. La distribución de electrones y huecos en la banda de valencia y de conducción (a) en el cero absoluto y (b) a una temperatura elevada. 16

Figura 5. Representación bidimensional de una red de Silicio. Un átomo de impureza del grupo V de la tabla periódica (P) es mostrado substituyendo un átomo de Silicio. La nube alrededor del átomo de Fósforo surge del átomo débilmente unido a la red cristalina 18

Figura 6. Representación de los estados donador (a) y aceptor (b) en los semiconductores extrínsecos 20

Figura 7. Representación esquemática del número de electrones por centímetro cúbico en la banda de conducción contra la temperatura para un semiconductor extrínseco ligeramente dopado. 21

Figura 8. Relación corriente–voltaje típica de un varistor 22

Figura 9. Características de corriente y voltaje para un resistor lineal de 1Ω y uno no lineal. 23

Figura 10. Uso de un varistor para proteger un circuito contra sobrevoltajes transitorios. 24

Figura 11. Curva típica J-E de un varistor a base de ZnO 25

Figura 12. Formación de una barrera de potencial en el límite de grano de acuerdo a resultados experimentales . 29

Figura 13. Representación del efecto del voltaje aplicado en la estructura de bandas de los límites de grano. 30

Figura 14. a) Micrográfica de un varistor de ZnO. b) Tratamiento químico a la microestructura de un varistor de ZnO. 37

Figura 15. Representación de la celda unitaria del SnO_2 , la cual presenta una estructura tipo rutilo. Las esferas oscuras representan los átomos de estaño, mientras que las rojas representan átomos de oxígeno. 40

Figura 16. Procedimiento experimental realizado en la presente investigación. 45

Figura 17. a) Representación visual del molino planetario Fritsch utilizado para la mezcla de los sistemas cerámicos estudiados. b) Movimiento giratorio y rotario del disco y vial.. 50

Figura 18. Balanza analítica de 5 dígitos utilizada en el presente trabajo. 52

Figura 19. a) Partes de un molde típico para conformar uniaxialmente polvos cerámicos. b) Molde utilizado en el presente trabajo. c) Prensa uniaxial utilizada en el presente trabajo. 55

Figura 20. Muestras colocadas sobre un sustrato de alúmina y polvo de SnO_2 . 59

Figura 21. a) Ciclo térmico utilizado en el proceso de sinterización, b) Horno tubular utilizado para el proceso de sinterización. 59

Figura 22. Representación de las interacciones destructivas (a) y de reforzamiento (b) entre los rayos x y el material cristalino. El reforzamiento ocurre a ángulos que satisfacen la ley de Bragg. 64

Figura 23. Difractómetro de rayos-X Empryean utilizado para analizar las muestras del presente trabajo. 68

Figura 24. Representación esquemática de las diferentes partes de las cuales está compuesta un MEB. 75

Figura 25. Equipo TG-DSC-DTA SDT Q600 utilizado para el análisis térmico de las muestras del presente trabajo 81

Figura 26. Producto final, cerámico varistor. 83

Figura 27. Equipo utilizado para la caracterización eléctrica. 84

Figura 28. Patrones de DRX de los sistemas en polvo mezclados con diferentes concentraciones de In_2O_3 88

Figura 29. Patrones de DRX de las muestras en pastilla con diferentes concentraciones de In_2O_3 , sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$. 89

Figura 30. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa-Polvo 90

Figura 31. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.05%In-Polvo 91

Figura 32. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.10%In-Polvo 91

Figura 33. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa1.00%In-Polvo 91

Figura 34. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa2.00%In-Polvo 92

Figura 35. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa-Pastilla 92

Figura 36. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.05%In 95

Figura 37. Refinamiento Rietveld por medio de MAUD para la muestra SnCoTa0.10\%In 93

Figura 38. Gráfica logarítmica J-E de las muestras sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora con variación en el contenido de In_2O_3 . 95

Figura 39. Imagen de microscopía electrónica de barrido a 8,000 magnificaciones de la muestra con composición $98.95\%\text{SnO}_2 + 1.00\%\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\%\text{Ta}_2\text{O}_5$. 97

Figura 40. Imágenes de microscopía electrónica de barrido a 8,000 magnificaciones para las muestras con composición $98.95\text{-X}\%\text{SnO}_2 + 1.00\%\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\%\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{X}\text{In}_2\text{O}_3$ con diferentes contenidos de In_2O_3 en porcentaje molar: A) $\text{X}=0.05\%$, B) $\text{X}=0.10\%$, C) $\text{X}=1.00\%$, D) $\text{X}=2.00\%$ 98

Figura 41. Análisis por medio de Espectroscopía por Energía Dispersa de Rayos X (EDS) para la muestra con composición $96.95\%\text{SnO}_2 + 1.00\%\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.05\%\text{Ta}_2\text{O}_5 + 2.00\%\text{In}_2\text{O}_3$. 100

Figura 42. Análisis térmico por DSC de los sistemas cerámicos en polvo con diferentes concentraciones de In_2O_3 . 102