



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

Instituto de Electrónica y Mecatrónica

**Sinterización y propiedades eléctricas de nueva  
cerámica a base de dióxido de estaño para  
varistores**

Tesis para obtener el título de:

**Ingeniero en Electrónica**

Presenta

Julio César Martínez Ramírez

Directores

Dr. Olexandr Glot

Dr. Olexandr Bondarchuk

Huajuapán de León, Oaxaca, Abril de 2015



*A mis padres,  
Mauricio y Nora por mostrarme el camino.  
A Maria Jose, por ser mi faro en este viaje.  
A Lidia, mi segunda madre.*

# Agradecimientos

Quiero manifestar mi agradecimiento a mis padres, Nora Lidia Ramírez Martínez y Mauricio Isaac Martínez Vasquez, no sólo por su apoyo económico sino también por su apoyo moral. Por enseñarme con el ejemplo la importancia del trabajo, como la única vía para lograr cumplir mis sueños. Gracias por todos sus consejos y por su apoyo en todo momento.

A mi hermana Maria José Ramírez Martínez, por que a través del ejemplo me demostró que la vida es de los luchadores, por ser una guerrera incansable.

A mi hermano Lenin Moises Flores Ramírez por que juntos crecimos, por los grandes momentos de felicidad y por las metas que estamos por alcanzar.

A Lidia Hernandez Martinez por formarme como persona, mostrarme los valores que ahora me distinguen. Mi segunda madre.

A Mariela Ramirez por todos los cuidados y atenciones hacia mi persona, incondicionalmente.

A Maria de Jesus (Chuy), Alberto, David, Jorge, porque todos ellos me hicieron sentir parte de su familia y a su lado nunca me sentí solo.

A mis directores Dr. Olexandr Glot y Dr. Olexandr Bondarchuk por sus valiosos consejos y su guía a través del área de semiconductores. Porque me mostraron el camino de la ciencia, mis amigos.

A los profesores que no solo cumplieron su labor docente, si no que son considerados mis amigos: Heriberto I. Hernandez, Jesus Linares Flores, Felipe Santiago Espinosa, Jose Antonio Moreno Espinosa, Arturo Pablo Sandoval, Fermín Hugo Ramírez Leyva.

A Paulina Samantha Rodriguez Solana, por la alegría que despierta en mi la sonrisa de sus ojos.

Agradezco especialmente al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad Tecnológica de la Mixteca, por su apoyo y patrocinio para la realización de este proyecto de tesis, parte del el proyecto 154625 – Y con título “Obtención, estructura y propiedades eléctricas de materiales con conducción no Óhmica a base de óxido de indio”.



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>II</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>VI</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>IX</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
Planteamiento del problema . . . . .	2
Objetivos . . . . .	2
Objetivo General . . . . .	2
Objetivos Específicos . . . . .	2
Justificación . . . . .	3
Contenido del documento de tesis . . . . .	3
<b>1. Marco Teórico</b>	<b>5</b>
1.1. Antecedentes de los Varistores . . . . .	5
1.2. Funcionamiento del Varistor . . . . .	7
1.3. Característica corriente-voltaje en un material cerámico para varistores	8
1.4. Parámetros de un material cerámico para varistores . . . . .	9
1.5. Mecanismos de transporte de portadores de carga en un material cerámico para varistores . . . . .	11
1.5.1. Efecto Zener . . . . .	11
1.5.2. Efecto de ionización por impacto (efecto de avalancha) . . . . .	11
<b>2. Desarrollo Experimental</b>	<b>14</b>
2.1. Composiciones de cerámica obtenida . . . . .	14
2.2. Etapas generales de la obtención y estudio de materiales para varistores	15
2.3. Descripción del proceso tecnológico . . . . .	16
2.3.1. Pesado de óxidos . . . . .	16
2.3.2. Mezclado de polvos . . . . .	16
2.3.3. Prensado . . . . .	17
2.3.4. Sinterización . . . . .	19
2.4. Caracterización eléctrica . . . . .	20
2.4.1. Aplicación de electrodos . . . . .	21
2.4.2. Medición de la característica corriente-voltaje . . . . .	23
2.4.3. Estimación de parámetros eléctricos . . . . .	25

<b>3. Conducción eléctrica en cerámica a base de dióxido de estaño</b>	<b>27</b>
3.1. Cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ . . . . .	27
3.2. Cerámica $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ con dopante de $In_2O_3$ . . . . .	31
3.3. Cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ con cantidades elevadas de óxido de niobio y cromo . . . . .	35
3.4. Cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ con diferentes cantidades de óxido de cobalto . . . . .	39
3.5. Microestructura de cerámica obtenida a base de $SnO_2$ . . . . .	43
<b>4. Conclusiones</b>	<b>45</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>47</b>

# Índice de figuras

1.1.	Característica eléctrica no-lineal en un varistor típico a base de $ZnO$ . . . . .	6
1.2.	Circuito eléctrico que explica como funciona un varistor. . . . .	7
1.3.	Función de la densidad de corriente( $J$ )respecto al campo eléctrico( $E$ ) en un material típico cerámico para varistores. . . . .	9
1.4.	Característica corriente-voltaje en un varistor típico. La resistencia estática $R_s$ esta definida como $R_s = V/I$ . La resistencia dinámica $R_d$ esta definida por $R_d = \Delta V/\Delta I$ (Una aproximación más exacta de la resistencia dinámica es una derivada $R_d = dV/dI$ , la cual es posible obtener si $\Delta V \rightarrow 0$ ). . . . .	10
1.5.	Material cerámico para varistores: a) Esquema de la estructura granular del material; b) Diagrama energético en el limite de grano del material; c) Diagrama energético durante el efecto túnel en el limite de grano del material; d) Diagrama energético del efecto de ionización por impacto en el limite de grano del material. . . . .	13
2.1.	Diagrama de las etapas generales de la obtención y estudio de materiales cerámicos para varistores. . . . .	15
2.2.	Balanza analítica Ohaus ©Voyager Pro ®. . . . .	16
2.3.	Mezcla de polvos realizado utilizando un mortero de agata . . . . .	17
2.4.	Molde metálico utilizado para el prensado. . . . .	18
2.5.	Prensa uniaxial. . . . .	18
2.6.	Temperatura como función del tiempo para el tratamiento térmico utilizado en el proceso de sinterización. a) régimen térmico utilizado para la sinterización de muestras en horno Lindberg Blue modelo STF55433C-1. b) régimen térmico utilizado para muestras sinterizadas en horno Carbolite CTE 17/300.( $T_{max}$ toma valores de $1300^{\circ}C$ o $1400^{\circ}C$ ). . . . .	19
2.7.	Interior del horno Lindberg Blue modelo STF55433C-1 a una temperatura ambiente $25^{\circ}C$ (izquierda) y a la temperatura máxima de sinterización $1300^{\circ}C$ (derecha) . . . . .	19
2.8.	Horno tubular Lindberg Blue modelo STF55433C-1 . . . . .	20
2.9.	Muestras con pintura de plata (Ag) antes de aplicar el tratamiento térmico. . . . .	21
2.10.	Temperatura como función del tiempo para los tratamientos térmicos utilizados en el proceso de aplicación de electrodos. a) temperatura máxima de $800^{\circ}C$ en equipo Barnstead International ®/Type 47900. b) temperatura máxima de $600^{\circ}C$ en horno Carbolite CTE 17/300. . . . .	21
2.11.	Muestra final de cerámica para varistores. . . . .	22
2.12.	Horno Barnstead International Type 47900. . . . .	22



2.13. Caracterización eléctrica en equipo Tektronix 576 . . . . .	23
2.14. Régimen de tipo “pulso” para caracterización eléctrica. . . . .	24
2.15. Régimen de tipo “escalera” para caracterización eléctrica. . . . .	24
2.16. Unidad de altos voltajes Keithley 237. . . . .	25
3.1. Densidad de corriente contra campo eléctrico para dos muestras cerámicas en el sistema $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ (LB1). Las curvas son obtenidas en el régimen de incrementos de voltaje. Condiciones de sinterización: $1320^\circ, 2h$ . . . . .	29
3.2. Densidad de corriente contra campo eléctrico para cerámica $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Y_2O_3 - SrCO_3 - MgO$ (LS4). Curva 1 - régimen de medición en incrementos de voltaje. Curva 2 - régimen de medición en decrementos de voltaje. Condiciones de sinterización: $1320^\circ, 2h$ . . . . .	30
3.3. Densidad de corriente contra campo eléctrico para cerámica $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Y_2O_3 - SrCO_3 - MgO$ (LGS4). Curva 1 - régimen de medición en incrementos de voltaje. Curva 2 - régimen de medición en decrementos de voltaje. Condiciones de sinterización: $1320^\circ, 2h$ . . . . .	30
3.4. Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ sinterizadas a temperaturas: $1300^\circ C$ (curva 1) y $1400^\circ C$ (curva 2). . . . .	32
3.5. Densidad de corriente contra campo eléctrico registrado para la muestra cerámica $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ a diferentes temperaturas: $97^\circ C$ (curva 1), $77^\circ C$ (curva 2), $61.2^\circ C$ (curva 3) y $21^\circ C$ (curva 4). . . . .	33
3.6. Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ (curva 1) y $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - In_2O_3$ con diferente cantidad de óxido de indio: 0.05 % (curva 2) y 0.1 % (curva 3). Cerámica obtenida a $1300^\circ C$ . . . . .	34
3.7. Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ (curva 1) y $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - In_2O_3$ con diferente cantidad de óxido de indio: 0.05 % (curva 2) y 0.1 % (curva 3). Cerámica obtenida a $1400^\circ C$ . . . . .	35
3.8. Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas a base de $SnO_2$ (B1**, Tabla 4.1) obtenidas en diferentes ciclos de sinterización (cuadrados, círculos y triángulos). Los símbolos negros son para incrementos de voltaje. Los símbolos blancos son para decrementos de voltaje. . . . .	36
3.9. Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas a base de $SnO_2$ en sistema $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ (B2, Tabla 4.1) obtenidas en diferentes ciclos de sinterización (cuadrados, círculos, triángulos, rombos, triángulos invertidos y estrellas. Régimen de incrementos de voltaje. . . . .	37
3.10. Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas a base de $SnO_2$ en sistema $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ (B3, Tabla 2.1) obtenidas en diferentes ciclos de sinterización (cuadrados, círculos, triángulos, rombos y estrellas. Régimen de incrementos de voltaje . . . . .	38

3.11. Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas en sistema $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ , con diferentes cantidades de óxido de cobalto: 0.2 % mol.(1), 1 % mol.(2), 5 % (3), 10 % mol.(4). Curvas presentadas para régimen de incrementos de voltaje. . . . .	40
3.12. Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas en sistema $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ , con diferentes cantidades de óxido de cobalto: 0.2 % (1,2) y 10 % (3,4). Régimen de incrementos de voltaje (curvas 1 y 3). Régimen de decrementos de voltaje (curvas 2 y 4).	41
3.13. Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas en sistema $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ con 0.2 % óxido de cobalto sinterizados en diferentes ciclos. Curvas presentadas en régimen de incrementos de voltaje. . . . .	42
3.14. Muestras cerámicas obtenidas con composición $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ con diferentes cantidades de óxido de cobalto: 0.2 % mol.(1), 1 % mol.(2), 5 % (3), 10 % mol.(4) . . . . .	42
3.15. Microfotografía óptica de una muestra cerámica a base de $SnO_2$ , B1** (1300°C) con una magnificación x40. . . . .	43
3.16. Microfotografía óptica de una muestra cerámica a base de $SnO_2$ , B1** (1300°C) obtenida usando MEB. . . . .	44

# Índice de tablas

1.1. Diferentes sistemas varistores basados en $SnO_2$ empleados en la literatura. . . . .	6
2.1. Composiciones químicas de materiales preparados (% mol.). . . . .	14
2.2. Especificaciones de la balanza analítica Ohaus©Voyager Pro®. . . . .	17
2.3. Especificaciones de la prensa uniaxial. . . . .	18
2.4. Especificaciones del horno tubular Lindberg Blue modelo STF55433C-1. . . . .	20
2.5. Especificaciones del horno Barnstead International Type 47900. . . . .	23
2.6. Especificaciones de la unidad de altos voltajes Keithley 237. . . . .	25
3.1. Parámetros eléctricos de cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ obtenida a temperatura de sinterización $1320^\circ C(1h)$ . . . . .	28
3.2. Parámetros de cerámica $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - In_2O_3$ . . . . .	31
3.3. Parámetros eléctricos de cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ . . . . .	36
3.4. Coeficiente de compactación ( $\gamma$ ) para diferentes muestras cerámicas a base de $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ . . . . .	40

# Introducción

La tecnología de la electrónica del estado sólido ha tenido un gran impacto en las últimas décadas, debido a que el hombre se ha hecho dependiente de equipos electrónicos y eléctricos a un grado muy alto. Esto ha creado nuevas oportunidades y nuevos retos para el ingeniero electrónico [1]. Las oportunidades son notables en las nuevas industrias que han sido incubadas por los dispositivos electrónicos. Los nuevos avances en la tecnología significa que se necesita una gran base de conocimientos para comprender o diseñar los nuevos dispositivos[1, 2].

En la actualidad la mayoría de sistemas electrónicos se encuentran expuestos a voltajes transitorios, los cuales pueden ocasionar daños severos al funcionamiento del sistema electrónico, por lo cual es importante destacar el funcionamiento de los dispositivos de protección ante dichos fenómenos. Para prevenir los daños causados por voltajes transitorios, existen métodos o dispositivos utilizados para el control de dichos fenómenos de sobrevoltaje, entre los cuales los más utilizados son el blindaje de las líneas de transmisión, la incorporación de resistencias de pre-inserción, diodos supresores y fundamentalmente el empleo de varistores [1, 3, 4, 5]. Un varistor es un dispositivo utilizado en la protección contra voltajes transitorios, el cual varía su resistencia en función del voltaje aplicado al mismo[2, 3].

En la actualidad el empleo de varistores a base de óxido de zinc( $ZnO$ ) predomina en comparación los varistores a base de dióxido de estaño ( $SnO_2$ ), debido a que los varistores a base de óxido de zinc son comerciales en contraste con los varistores a base de dióxido de estaño que se encuentran en una etapa de investigación para aplicaciones futuras[2, 3]. Los nuevos materiales a base de dióxido de estaño ofrecen algunas ventajas sobre el óxido de zinc, las cuales son: tiene una microestructura más homogénea que el óxido de zinc, requieren de menor concentración de aditivos para la obtención de propiedades eléctricas no lineales, entre otras. Dichas características hacen al dióxido de estaño un candidato muy fuerte para sustituir a los varistores a base de óxido de zinc en algunas aplicaciones. Esto es de principal relevancia en la investigación de tales materiales. Por ello, este trabajo de tesis planea la obtención y el estudio de nueva cerámica a base de  $SnO_2$  con una alta característica no-linealidad para la posible aplicación a varistores.

Por lo anterior, a continuación se plantea el problema de investigación, los objetivos que se persiguen con este trabajo de tesis y la justificación para el desarrollo de esta investigación.

# Planteamiento del problema

En la actualidad los varistores basados en óxido de zinc ( $ZnO$ ) compiten en el mercado en diferentes campos de aplicación [2, 3, 7, 20], siendo una de las tecnologías más aceptada en el campo de alto voltaje. Actualmente se emplean en el rango de medio y bajo voltaje con mayor frecuencia, por ejemplo, en la protección de equipos de medición. Sin embargo existen algunos inconvenientes que muestran los materiales basados en óxido de zinc (degradación) [3, 7, 20]. Por tal motivo, existen investigaciones para la búsqueda de nuevos materiales que posiblemente pueden estar libres de los inconvenientes mencionados.

Los varistores a base de dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) modernos tienen parámetros eléctricos que se aproximan a los de los varistores a base de óxido de zinc ( $ZnO$ ) [3, 7, 20, 23]. Los investigadores consideran que los varistores a base de dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) pueden ser aplicados para resolver algunos problemas específicos de protección contra voltajes transitorios [19, 8, 21, 22, 24].

Para entender los mecanismos de conducción eléctrica en cerámicos a base de dióxido de estaño ( $SnO_2$ ), con el propósito de aplicaciones futuras, es necesario estudiar las propiedades eléctricas de los materiales cerámicos que presenta mayor no-linealidad al analizar su característica corriente-voltaje. Por este motivo, resulta importante la investigación basada en la obtención de materiales cerámicos a base de dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) con coeficiente de no linealidad lo más grande posible.

A partir de la motivación anterior en este trabajo de tesis se planea hacer diversos experimentos tecnológicos para obtener materiales cerámicos a base de dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) con dopantes y estudiar sus características corriente-voltaje. La obtención de materiales con coeficiente de no-linealidad bastante alto (en el rango de 20 a 40) no es una tarea muy sencilla. Por lo cual esta investigación es considerada actual en el área de materiales cerámicos.

## Objetivos

### Objetivo General

Obtener materiales cerámicos basados en dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) con diferentes dopantes que tienen coeficientes de no linealidad bastante altos ( $\geq 20$ ) y considerar la posibilidad de aplicación de estos materiales para varistores.

### Objetivos Específicos

- Sinterización de los materiales cerámicos a base de  $SnO_2$  con dopantes:  $CoO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $MgO$ .
- Obtención de las características y parámetros de los materiales sinterizados.
- Análisis de resultados.

- Optimización de la composición y régimen de preparación de los materiales cerámicos.
- Presentación de los resultados por escrito como documento de tesis.

## Justificación

En la actualidad, el uso de dispositivos de protección contra sobrevoltajes juega un papel muy importante. El proyecto propuesto está orientado a obtener materiales a base de dióxido de estaño ( $SnO_2$ ) con dopantes que puedan ser aplicables a varistores. Dicho estudio resulta bastante interesante ya que los materiales para varistores a base de dióxido de estaño no han sido estudiados lo suficiente. En estos materiales no todos los procesos químicos que ocurren durante la síntesis son conocidos. También, los procesos físicos en los límites de grano al aplicar un voltaje en la muestra cerámica no han sido bien detallados, en comparación de los varistores a base de óxido de zinc ( $ZnO$ ).

Entonces la investigación de nuevas cerámicas a base de  $SnO_2$  para varistores resulta importante para entender mejor la física y la química de los materiales no-ohmicos.

## Contenido del documento de tesis

El presente documento de tesis se divide en cuatro capítulos enfocados a la teoría, el desarrollo experimental, los resultados y en las conclusiones obtenidas.

En el capítulo uno se estudia el concepto de varistor y su funcionamiento eléctrico, así como la teoría de física de semiconductores involucrada en los procesos eléctricos de estos dispositivos.

En el capítulo dos se describe detalladamente la metodología utilizada para la fabricación de los dispositivos cerámicos fabricados, así como el equipo y técnicas para su caracterización eléctrica.

En los capítulos tres y cuatro se analizan los resultados obtenidos, microestructura y caracterización eléctrica respectivamente.

En la sección 4.1 se presentan los resultados obtenidos al estudiar el proceso tecnológico utilizando diferentes equipos. Por otra parte en la sección 4.2 se presentan los experimentos realizados a base de la cerámica de la literatura con diferentes cantidades de óxido de indio. En la sección 4.3 se presenta la influencia de los dopantes de óxido de niobio y cromo a la cerámica a base de  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ . En la sección 4.4 se estudian propiedades eléctricas de la cerámica obtenida con diferentes cantidades de dopante de óxido de cobalto. Utilizando los resultados de las secciones anteriores se desarrolla una nueva cerámica a base de  $SnO_2$  con otros dopantes (sección

4.5).

Por último se incluyen las conclusiones obtenidas al finalizar este trabajo de tesis y se mencionan los trabajos futuros que se pueden realizar tomando este trabajo como punto de partida.

# Capítulo 1

## Marco Teórico

La mayoría de los sistemas eléctricos y electrónicos se encuentran expuestos a voltajes transitorios, los cuales pueden ocasionar daños severos en funcionamiento del sistema. Por lo tanto, es importante estudiar el funcionamiento de los dispositivos para la protección ante dichos fenómenos.

Un varistor (variable resistor) es un resistor cuya resistencia disminuye con el voltaje aplicado a este, por lo cual presenta un elevado comportamiento no lineal corriente-voltaje.

En este capítulo se muestran los antecedentes y las características principales para la descripción del funcionamiento de un dispositivo cerámico varistor. Es de gran importancia entender las propiedades eléctricas de estos materiales debido a que su estudio y uso ha representado un campo de desarrollo tecnológico en el área de electrónica y cerámica avanzada.

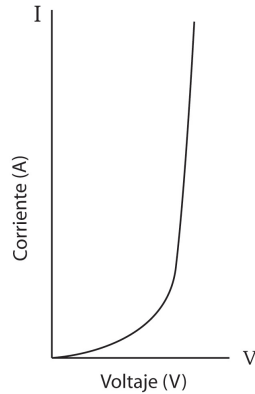
### 1.1. Antecedentes de los Varistores

Los varistores cerámicos fueron inicialmente desarrollados en los años 30's con el objeto de reemplazar a los rectificadores de selenio que tenían la función de proteger a los sistemas telefónicos. Se trataba de materiales compactos parcialmente sintetizados contituidos por partículas de carburo de silicio [2, 3]. Estos materiales mejoraban algunas de las propiedades de los diodos, principalmente en lo referente a la disipación de energía, pero no estaban exentos de limitaciones, de hecho, su elevada tensión residual y su alta corriente de fuga los hacía poco rentables a la hora de proteger determinados sistemas [2, 3].

Pero fue hasta 1971 cuando el mundo científico puso mayor interés en los varistores debido al trabajo presentado por Michio Matsuoka, quien elaboró cerámicos a base de  $ZnO$  con característica  $I(V)$  altamente no-lineal (ver Fig. 1.1), centrando el gran interés general en los materiales cerámicos óxidos no-ohmicos [6].

A pesar de ser los varistores comerciales aquellos basados en  $ZnO$  [2, 3, 6, 7], los varistores cerámicos basados en  $SnO_2$  [9, 10] han resultado más apropiados para





**Figura 1.1:** Característica eléctrica no-lineal en un varistor típico a base de  $ZnO$ .

sustituir a la tecnología a base de  $ZnO$  en algunas aplicaciones, debido a que presentan las siguientes ventajas:

- Los varistores basados en  $SnO_2$  presentan una microestructura simple, formada prácticamente por una sola fase cristalina  $SnO_2$  (la casiterita  $SnO_2$ ) en contraste con los basados en  $ZnO$ , que presentan una estructura más compleja formada por diferentes fases.
- Los varistores basados en  $SnO_2$  requieren una concentración menor de aditivos para la obtención de propiedades eléctricas no-lineales equivalentes a las de varistores de  $ZnO$ , lo cual representa un costo menor de producción.

En la Tabla 1.1 [8] se muestran algunos compuestos óxidos presentados en la literatura sobre las investigaciones realizadas en materiales cerámicos a base de  $SnO_2$ .

**Tabla 1.1:** Diferentes sistemas varistores basados en  $SnO_2$  empleados en la literatura.

Investigadores/año	Óxidos Componentes	Referencia
A.B. Glot <i>et al</i> , 1989	$SnO_2-Bi_2O_3-Co_3O_4-BaO$	[9]
S.A. Pianaro <i>et al</i> , 1995	$SnO_2-CoO-Nb_2O_5-Cr_2O_3$	[10]
A.C. Antunes <i>et al</i> , 1998	$SnO_2-CoO-Ta_2O_5$	[11]
C.P. Li <i>et al</i> , 2001	$SnO_2-Ni_2O_3-Nb_2O_5-Co_2O_3$	[12]
G.F. Menegotto <i>et al</i> , 2002	$SnO_2-CoO-Ta_2O_5-Cr_2O_3$	[13]
Marcelo O. Orlandi <i>et al</i> , 2003	$SnO_2-MnO_2-Nb_2O_5$	[14]
Sanjay R. Dhage <i>et al</i> , 2003	$SnO_2-CoO-(Sb_2O_3 \text{ o } Ta_2O_5)$	[15]
A.B. Glot <i>et al</i> , 2007	$SnO_2-Bi_2O_3-Co_3O_4-Nb_2O_5-Cr_2O_3$	[16]

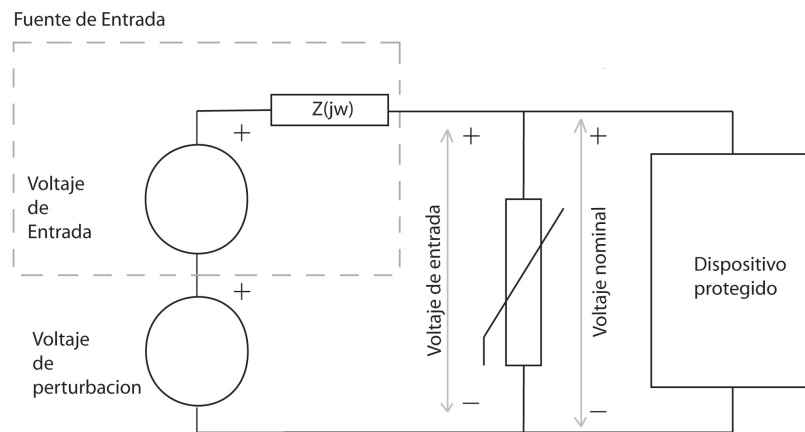
El trabajo realizado por A.B. Glot *et al* [16], describe el efecto de diversos dopantes como  $Bi_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Nb_2O_5$  y  $Cr_2O_3$  sobre el  $SnO_2$ . Los resultados exhibieron alta no-linealidad de característica corriente-voltaje en comparación de estudios realizados

anteriormente[17, 19].

A continuación se describirá la teoría necesaria para comprender las propiedades eléctricas de los semiconductores óxidos cerámicos para varistores.

## 1.2. Funcionamiento del Varistor

Un dispositivo varistor tiene como función detectar y limitar los voltajes transitorios de manera repetida, sin ser destruidos [6]. Su comportamiento eléctrico, mostrado en la Fig. 1.2, consiste en lo siguiente: ante voltajes transitorios, el voltaje en la impedancia  $Z$  de la fuente aumenta, mientras la corriente que fluye a través del dispositivo cerámico varistor aumenta y debido a la no-linealidad presentada en la curva característica  $I - V$  (ver Fig. 1.1) del dispositivo cerámico varistor, el voltaje se encuentra acotado ante una variación de corriente muy grande, por lo cual el voltaje aplicado al circuito o dispositivo protegido siempre será prácticamente el voltaje nominal requerido.



**Figura 1.2:** Circuito eléctrico que explica como funciona un varistor.

Funcionalmente, un dispositivo varistor es equivalente a un arreglo de diodos Zener con los ánodos conectados en serie, los cuales son típicamente conectados en paralelo a circuitos para la protección ante sobrevoltajes [2, 6].

Cuando un dispositivo cerámico varistor se somete a transitorios de voltaje, cambia su impedancia varios órdenes de magnitud desde un estado aproximado a circuito abierto (resistencia muy elevada) a un nivel altamente conductivo, lo cual permite que la corriente fluya a través del varistor y no a través del circuito, fenómeno que garantiza la protección del circuito [2, 6].

### 1.3. Característica corriente-voltaje en un material cerámico para varistores

La característica corriente-voltaje (I-V) altamente no-lineal están en varistores a base de óxido de  $ZnO$  y también en varistores a base de  $SnO_2$  [6, 7, 9, 10]. Por esto, es común presentar dicha característica en coordenadas logarítmicas:  $\log I - \log V$ . Dado que se estudian materiales con características I-V no-lineal, tiene sentido presentar esta característica usando el campo eléctrico  $E$  (ec. 1.1) y densidad de corriente  $J$  (ec. 1.2). Esto permite comparar propiedades no-lineales de diferentes materiales. Las ecuaciones que describen el campo eléctrico y la densidad de corriente son:

$$E = \frac{V}{d}, \quad (1.1)$$

donde  $V$  es el voltaje y  $d$  es el espesor del material. Por otra parte,

$$J = \frac{I}{s}, \quad (1.2)$$

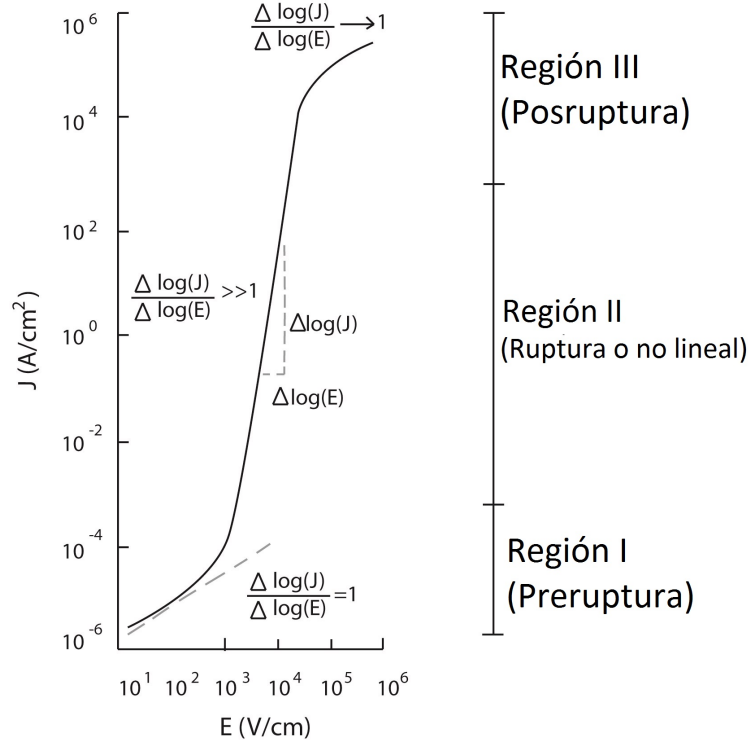
donde  $I$  es la corriente y  $s$  es el área de la sección transversal de una de las caras del material.

El comportamiento de la densidad de corriente  $J$  ( $\frac{A}{cm^2}$ ) como función del campo eléctrico  $E$  ( $\frac{V}{cm}$ ) en un material cerámico varistor representa las características no-ohmicas del dispositivo varistor, dicha curva característica recibe el nombre de curva  $J - E$ . En la Fig. 1.3 se muestra dicho comportamiento logarítmico de densidad de corriente contra logarítmico de campo eléctrico:  $\log(J) - \log(E)$  [2].

En la curva  $J - E$  existen tres regiones que caracterizan a un dispositivo cerámico varistor, las cuales son:

- *Región I:* La región de baja corriente ( $< 10^{-6} A/cm^2$ ) o región de pre-ruptura es una región en la cual el comportamiento  $J(E)$  cumple con la ley de Ohm por lo cual la pendiente  $\beta = \frac{\Delta(\log J)}{\Delta(\log E)} = 1$ ; también en esta región hay pequeñas desviaciones de la ley de Ohm (La pendiente  $\beta = \frac{\Delta(\log J)}{\Delta(\log E)}$  es un poco mayor a 1,  $\beta \gtrsim 1$ ). En esta región la conducción eléctrica está controlada por los límites de grano.
- *Región II:* La región no lineal intermedia o región de ruptura, representa la característica principal del varistor. En ésta región el varistor conduce una gran cantidad de corriente con un solo incremento de voltaje. Pero en esta región la conducción eléctrica esta controlada por los límites de grano.
- *Región III:* La región de alta corriente ( $> 10^3 A/cm^2$ ) o región de pos-ruptura, es la región en la cual el comportamiento voltaje corriente permanece aproximadamente lineal, de forma similar a la región de pre-ruptura de baja corriente. En

esta región la conducción está controlada principalmente por la resistividad de los granos ya que la resistencia en los límites de grano disminuye en función del incremento de corriente.



**Figura 1.3:** Función de la densidad de corriente( $J$ )respecto al campo eléctrico( $E$ ) en un material típico cerámico para varistores.

## 1.4. Parámetros de un material cerámico para varistores

Como se mencionó en la sección 1.3, la región II de la Figura 1.3, representa la característica  $J - E$  de un material cerámico varistor. Es posible aproximar esta característica por la expresión:

$$J = kE^\beta, \quad (1.3)$$

donde  $J$  es la densidad de corriente,  $E$  es el campo eléctrico,  $\beta$  es el coeficiente de no-linealidad y  $k$  es una constante. La ecuación (1.3) representa el comportamiento del material cerámico varistor en la región II (mostrado en la Fig. 1.3). Si se aplica la operación de logaritmo a la ecuación (1.3), se obtiene:

$$\log J = \log k + \beta \log E. \quad (1.4)$$

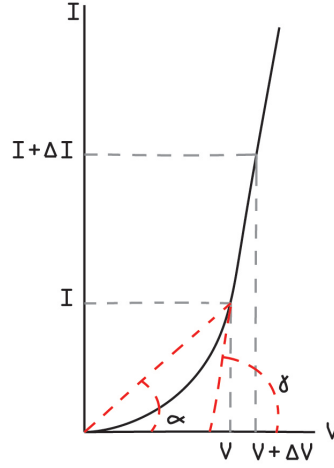
Entonces, los datos presentados en la forma  $\log J$  contra  $\log E$  (como en la Fig. 1.3), expresan matemáticamente el coeficiente de no-linealidad  $\beta$  como:

$$\beta = \frac{\Delta(\log J)}{\Delta(\log E)} \quad (1.5)$$

También, el coeficiente de no-linealidad  $\beta$  se puede definir como el cociente de la resistencia estática ( $R_s = V/I$ , donde se cumple la ley de Ohm) entre la resistencia dinámica ( $R_d = dV/dI$ , donde existen incrementos grandes de corriente con incrementos pequeños de voltaje)

$$\beta = \frac{R_s}{R_d} = \frac{V dI}{I dV} \quad (1.6)$$

La ilustración gráfica de las resistencias  $R_s$  y  $R_d$  se muestran en la Figura 1.4. También se puede expresar a  $R_s = \frac{V}{I} = \cotg\alpha$  y  $R_d = \frac{dV}{dI} = \cotg\gamma$  en función de los ángulos  $\alpha$  y  $\gamma$  como se muestra en la Fig. 1.4.



**Figura 1.4:** Característica corriente-voltaje en un varistor típico. La resistencia estática  $R_s$  esta definida como  $R_s = V/I$ . La resistencia dinámica  $R_d$  esta definida por  $R_d = \Delta V/\Delta I$  (Una aproximación más exacta de la resistencia dinámica es una derivada  $R_d = dV/dI$ , la cual es posible obtener si  $\Delta V \rightarrow 0$ ).

Para el material cerámico para varistores, usando las variables específicas  $J$  y  $E$  en lugar de  $I$  y  $V$ , se obtiene una ecuación para el coeficiente de no-linealidad  $\beta$  en términos de las resistencias dinámica y estática  $R_d$  y  $R_s$ , respectivamente:

$$\beta = \frac{R_s}{R_d} = \frac{\rho_s}{\rho_d} = \frac{\frac{E}{J}}{\frac{dE}{dJ}} = \frac{E}{J} \frac{dJ}{dE} = \frac{dJ}{dE} \cdot \frac{E}{J} \quad (1.7)$$

Entonces,

$$\beta = \frac{d(\log J)}{d(\log E)} \simeq \frac{\Delta(\log J)}{\Delta(\log E)} \quad (1.8)$$

Finalmente la ecuación (1.8) muestra que a partir de las resistencias  $R_d$  y  $R_s$  se puede obtener una ecuación en función de los parámetros de densidad de corriente y

campo eléctrico en el material cerámico varistor. Con lo cual se justifica la ecuación (1.5).

Sin embargo, en la práctica el valor de  $\beta$  se puede calcular entre dos magnitudes de densidad de corriente y campos eléctricos correspondientes:

$$\beta \simeq \frac{\Delta(\log J)}{\Delta(\log E)} = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} = \frac{\log(J_2/J_1)}{\log(E_2/E_1)}, \quad (1.9)$$

donde  $E_1$  y  $E_2$  son los campos eléctricos correspondientes a las densidades de corriente  $J_1$  y  $J_2$ , respectivamente. Si los valores de densidad de corriente usados en la ecuación (1.7) son  $1mA/cm^2$  y  $10mA/cm^2$ , entonces

$$\beta \simeq \frac{1}{\log(E_2/E_1)} \quad (1.10)$$

También es importante especificar el rango de voltaje (o campo eléctrico) donde funciona el varistor, por esto se usa el voltaje  $V_1$  a corriente de  $1mA/cm^2$  o usa el campo eléctrico  $E_1$  a una corriente de  $1mA/cm^2$ .

## 1.5. Mecanismos de transporte de portadores de carga en un material cerámico para varistores

Se han propuesto diversos mecanismos de transporte que explican el comportamiento del material semiconductor para varistores [18], sin embargo, dos de estos mecanismos de transporte han sido mayormente aceptados: el efecto Zener y el efecto de ionización por impacto (efecto avalancha).

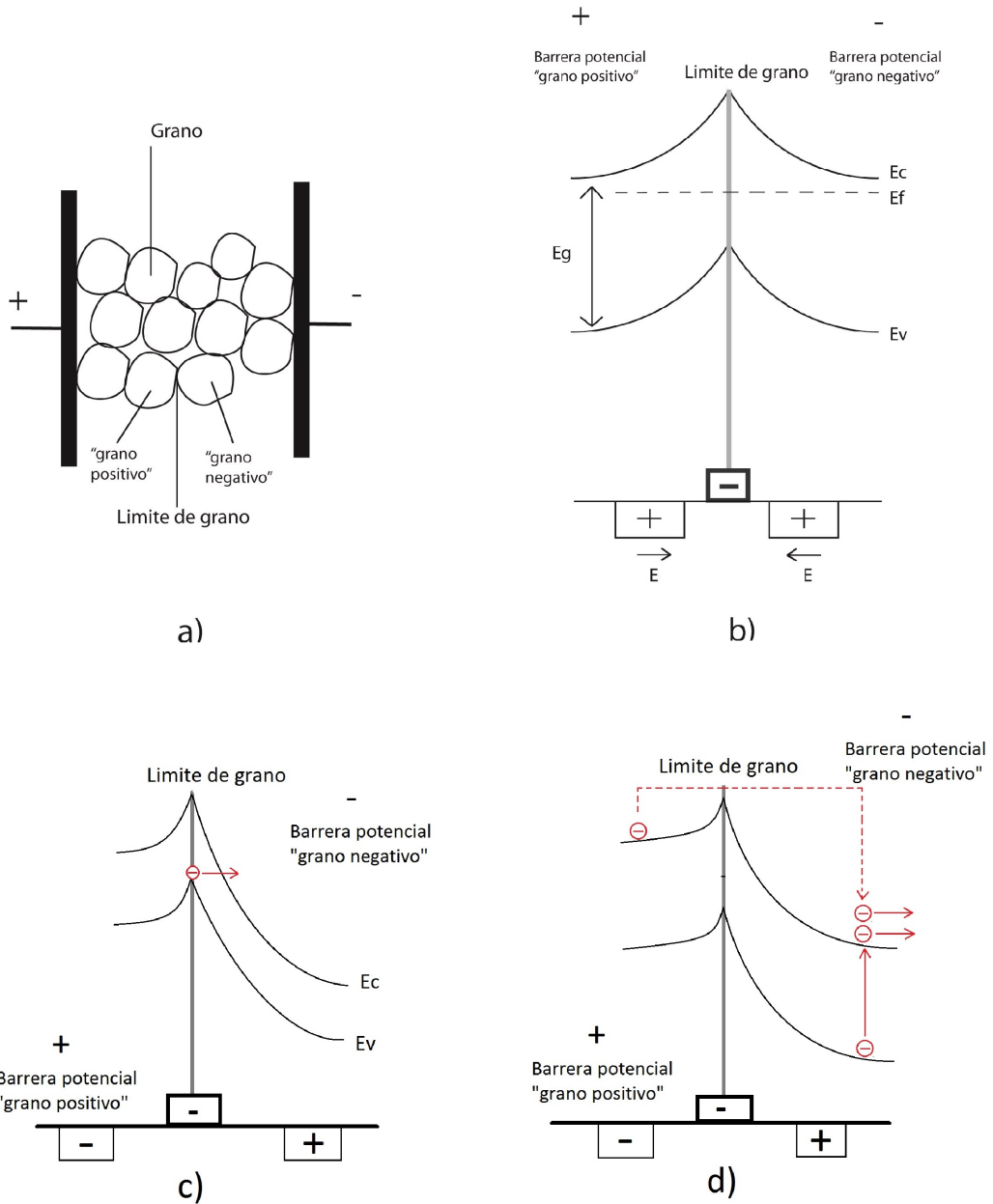
### 1.5.1. Efecto Zener

En la Fig. 1.5a se muestra la estructura granular de los materiales cerámicos indicando los granos y los límites de grano. En la Fig. 1.5b se presenta el diagrama energético de un límite de grano sin voltaje aplicado. En las Fig. 1.5.c y 1.5.d se muestran los diagramas energéticos cuando se aplica un voltaje alto a un límite de grano. El efecto Zener es un efecto producido por la aplicación de un voltaje suficientemente grande ( $V \gtrsim 3.2V$  para un límite de grano). En este caso, los electrones de la zona de valencia del grano “negativo” pueden pasar por efecto túnel a la zona de conductancia del grano “positivo” (ver Figura 1.5c) [18].

### 1.5.2. Efecto de ionización por impacto (efecto de avalancha)

Bajo voltajes muy grandes, algunos electrones tienen la suficiente energía para cruzar la barrera potencial, lo cual en el área de agotamiento del grano positivo produce portadores minoritarios (huecos) por ionización por impacto (ver Figura 1.5d). Los portadores minoritarios (huecos) se difunden al borde de los granos y a su vez compensa parte de la carga negativa atrapada. Así, la barrera potencial disminuye y aumenta

significativamente el flujo de electrones a través de la barrera. Este fenómeno, produce un efecto de avalancha del flujo de electrones [2, 18, 30].



**Figura 1.5:** Material cerámico para varistores: a) Esquema de la estructura granular del material; b) Diagrama energético en el limite de grano del material; c) Diagrama energético durante el efecto túnel en el limite de grano del material; d) Diagrama energético del efecto de ionización por impacto en el limite de grano del material.



# Capítulo 2

## Desarrollo Experimental

En este capítulo, se establecen las composiciones de las muestras preparadas y se describen los procesos tecnológicos para obtener las muestras de varistores.

### 2.1. Composiciones de cerámica obtenida

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se estudiaron diferentes sistemas químicos para varistores a base de dióxido de estaño propuestas a partir de las diversas referencias [9, 10, 29, 26, 32] y por la experiencia en sistemas cerámicos para varistores en la Universidad Tecnológica de la Mixteca, cuyas fórmulas en porcentaje molar (% mol.) se presentan en la Tabla 2.1. La composición  $94.9SnO_2 - 5Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3$  (B1\*\*, Tabla 2.1) fue elegida como básica[19].

**Tabla 2.1:** Composiciones químicas de materiales preparados (% mol.).

Código de composición	$SnO_2$	$CoO$	$Co_3O_4$	$Nb_2O_5$	$Cr_2O_3$	$In_2O_3$	$Y_2O_3$	$SrCO_3$	$MgO$	$Bi_2O_3$
LB1	98.9	-	1	0.05	0.05	-	-	-	-	-
LB2	98.85	-	1	0.05	0.05	0.05	-	-	-	-
LB3	98.8	-	1	0.05	0.05	0.1	-	-	-	-
LS4	97.5	2.5	-	0.05	0.05	-	0.05	0.2	0.1	-
LGS4	94.5	5	-	0.05	0.05	-	0.1	0.2	0.1	-
B5	99.7	0.2	-	0.05	0.05	-	-	-	-	-
B4	98.9	1	-	0.05	0.05	-	-	-	-	-
B1**	94.9	5	-	0.05	0.05	-	-	-	-	-
B6	89.9	10	-	0.05	0.05	-	-	-	-	-
B2	94	5	-	0.05	0.05	-	-	-	-	-
B3	93.5	5	-	0.05	0.05	-	-	-	-	0.5

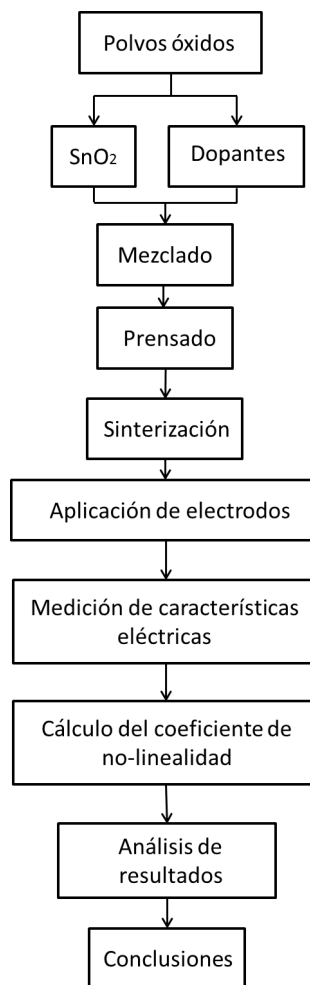
Las composiciones químicas de la Tabla 2.1 fueron obtenidas y caracterizadas mediante los procesos descritos en las secciones posteriores. Se observa en la Tabla 2.1 que

las composiciones propuestas se componen en mayor porcentaje molar por  $SnO_2$ , mientras que las variaciones del porcentaje de dopantes se realizó en los siguientes compuestos químicos:  $CoO-Co_3O_4-In_2O_3-Y_2O_3-SrCO_3-MgO-Bi_2O_3$ . Es importante mencionar que el porcentaje molar de las composiciones  $Nb_2O_5$  y  $Cr_2O_3$  se mantiene constante en 0.05 %mol. Esto implica que se puede establecer una composición básica formada por  $SnO_2-Nb_2O_5-Cr_2O_3$ .

A partir de las composiciones químicas de la Tabla 2.1 se obtienen los materiales cerámicos como se muestra en las etapas posteriores.

## 2.2. Etapas generales de la obtención y estudio de materiales para varistores

En la Fig. 2.1 se representan los pasos requeridos para obtener y estudiar los materiales cerámicos en este trabajo de tesis.



**Figura 2.1:** Diagrama de las etapas generales de la obtención y estudio de materiales cerámicos para varistores.

Cada paso en la Fig. 2.1 está descrito detalladamente en las secciones posteriores.

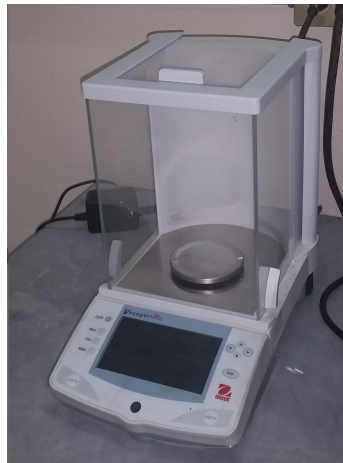
## 2.3. Descripción del proceso tecnológico

El proceso de obtención de un varistor cerámico tiene los siguientes puntos: pesado de óxidos, mezclado de polvos, prensado de la mezcla y sinterización.

### 2.3.1. Pesado de óxidos

Los óxidos utilizados para la fabricación de las muestras cerámicas fueron pesados en una balanza analítica Ohaus ©Voyager Pro ® de acuerdo a la fracción molar de las composiciones indicadas en la Tabla 2.1. Una vez pesada la composición, se colocó en un recipiente de molienda.

**Balanza analítica Ohaus ©Voyager Pro ®.** Equipo utilizado para los pesajes del experimento (ver Fig. 2.2). Esta balanza cuenta con las siguientes características y especificaciones.



**Figura 2.2:** Balanza analítica Ohaus ©Voyager Pro ®.

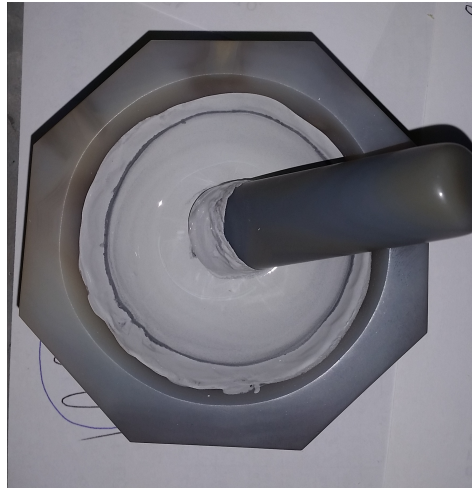
*Características.* Balanza diseñada para pesar sin ajustes complicados, que entre varias aplicaciones cuenta con conteo de partes, pesaje por porcentaje, función de llenado, pesaje diferencial, densidad y control de calidad estadístico. Cuenta con la calibración AutoCal ®. Las especificaciones se muestran en la Tabla 2.2.

### 2.3.2. Mezclado de polvos

La mezcla de los óxidos pesados se realizó en un medio acuoso, utilizando agua desionizada. La mezcla se realizó de manera manual usando un mortero con pistilo, con movimientos constantes por aproximadamente 40 minutos (ver Fig. 2.3).

**Tabla 2.2:** Especificaciones de la balanza analítica Ohaus©Voyager Pro®.

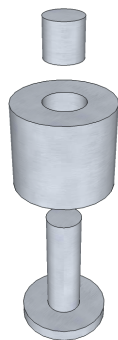
Especificación	Descripción
Capacidad	210 g
Legibilidad	0.1 mg
Repetibilidad (desviación estándar)	0.1 mg
Tiempo de estabilización	4 s
Calibración	Interna
Tipo de lector	Matriz en puntos LCD
Temperatura de operación	10°C a 40°C
Requerimientos de corriente	100 V a 120 V, 150 mA, 60 Hz
Tamaño de la plataforma	9 cm
Dimensiones	21.5 cm x 35.5 cm x 37 cm
Peso neto	6.7 Kg



**Figura 2.3:** Mezcla de polvos realizado utilizando un mortero de agata

### 2.3.3. Prensado

Las tabletas fueron obtenidas mediante el prensado de la mezcla de polvo correspondiente. Se utilizó un molde cilíndrico (Figura 2.4) y una prensa uniaxial (Fig. 2.5). El espesor de las tabletas obtenidas fue de aproximadamente 1mm y el diámetro de las tabletas de 8mm. Todas las tabletas fueron prensadas con presión uniaxial de aproximadamente 145MPa (medido por el manómetro incluido en la prensa uniaxial).



**Figura 2.4:** Molde metálico utilizado para el prensado.



**Figura 2.5:** Prensa uniaxial.

**Prensa uniaxial.** Equipo utilizado para la compactación (Fig. 2.5) fabricada en el Taller de Metal-Mecanica de la Universidad Tecnológica de la Mixteca.

*Características.* La prensa uniaxial está compuesta por una estructura metálica, un manómetro Bourdon, dos discos para la compactación y un gato hidráulico. Las especificaciones se muestran en la Tabla 2.3 .

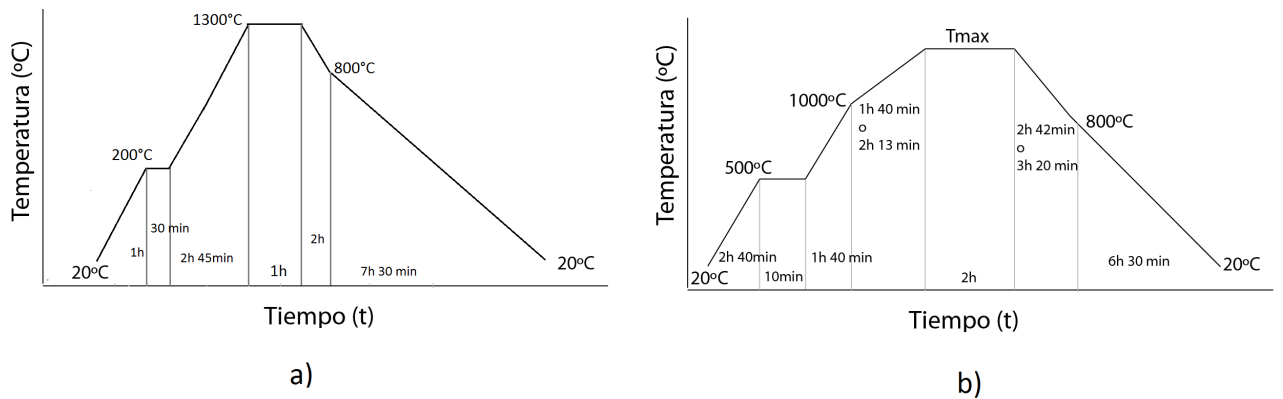
**Tabla 2.3:** Especificaciones de la prensa uniaxial.

Especificación	Descripción
Manómetro Bourdon	Metron® a 700 $Kg/cm^2$
Gato hidráulico	Truper ®

### 2.3.4. Sinterización

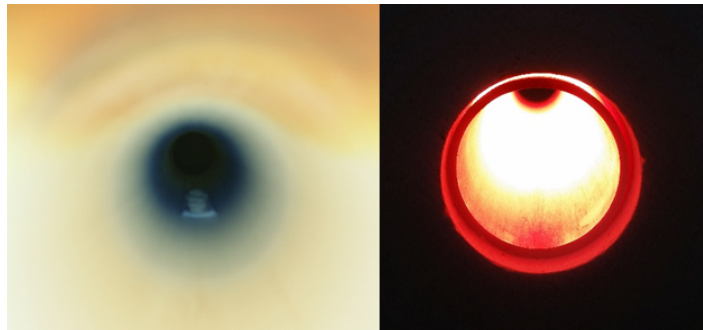
El proceso de sinterización consiste en un tratamiento térmico del polvo compactado con el fin de obtener un material sólido.

Las muestras compactadas se colocaron en una base de alúmina cubierta de óxido de estaño e introducidas en el centro del horno Lindberg Blue modelo STF55433C-1. El régimen de temperatura de sinterización para una temperatura máxima de  $1300^{\circ}\text{C}$  se muestra en la Fig. 2.6a. La cerámica con composición LB1, LB2, LB3 fue sinterizada en el horno Carbolite CTE 17/300 con el régimen térmico que se muestra en la Fig. 2.6b. Los regímenes térmicos descritos a continuación son elegidos a partir de la experiencia en la fabricación de cerámica con propiedades no-ohmicas en la Universidad Tecnológica de la Mixteca y a partir del análisis de la literatura [9, 10, 29, 26, 32] .



**Figura 2.6:** Temperatura como función del tiempo para el tratamiento térmico utilizado en el proceso de sinterización. a) régimen térmico utilizado para la sinterización de muestras en horno Lindberg Blue modelo STF55433C-1. b) régimen térmico utilizado para muestras sinterizadas en horno Carbolite CTE 17/300. ( $T_{max}$  toma valores de  $1300^{\circ}\text{C}$  o  $1400^{\circ}\text{C}$  ).

La Fig. 2.7 muestra la diferencia entre el calor irradiado por el horno tubular en dos diferentes estados de temperatura (temperatura ambiente y de  $1300^{\circ}\text{C}$ ).



**Figura 2.7:** Interior del horno Lindberg Blue modelo STF55433C-1 a una temperatura ambiente  $25^{\circ}\text{C}$  (izquierda) y a la temperatura máxima de sinterización  $1300^{\circ}\text{C}$  (derecha)

**Horno tubular Lindberg Blue modelo STF55433C-1.** Horno utilizado para el proceso de sinterización (Fig. 2.8). Este horno cuenta con las siguientes características y especificaciones.



**Figura 2.8:** Horno tubular Lindberg Blue modelo STF55433C-1

*Características.* Rápidas velocidades de calentamiento y enfriamiento. Cuenta con instrumentación digital para fijar temperaturas de forma precisa. Un microprocesador regula automáticamente los parámetros de control durante el funcionamiento del horno. Las especificaciones se muestran en la Tabla 2.4.

**Tabla 2.4:** Especificaciones del horno tubular Lindberg Blue modelo STF55433C-1.

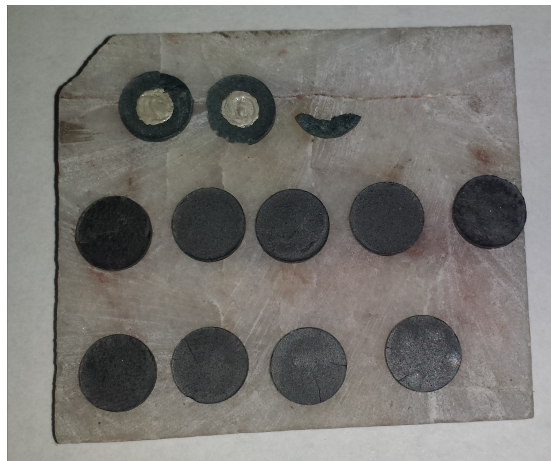
Especificación	Descripción
Voltaje	208 V a 240 V AC, 50 o 60 Hz
Dimensión exterior	58.4 cm x 48.3 cm x 43.2 cm
Diámetro del tubo de proceso	5.08 cm
Longitud de calentamiento	30.48 cm
Temperatura máxima de operación	1500°C
Consumo de energía	6000 W

## 2.4. Caracterización eléctrica

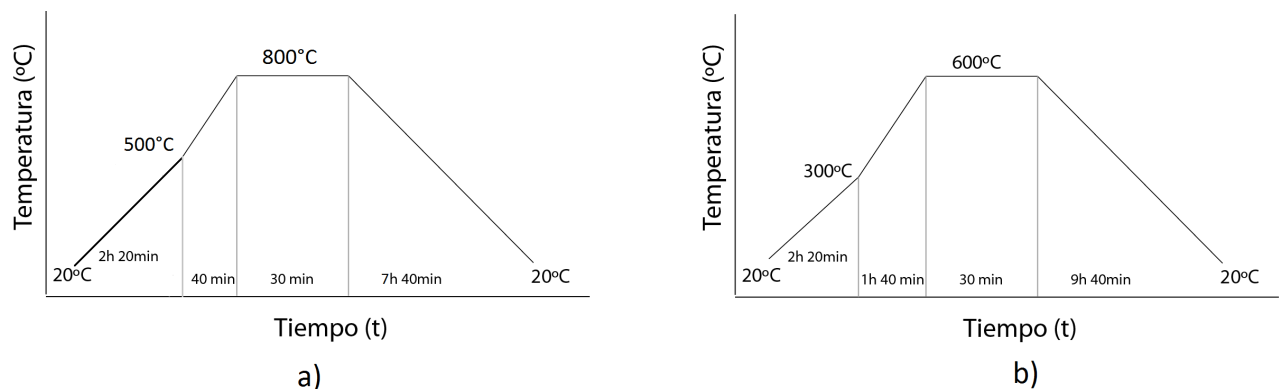
La etapa de caracterización eléctrica tiene como objetivo estimar experimentalmente algunos parámetros de los materiales obtenidos después del proceso de sinterización, para ello se realiza un tratamiento térmico adicional con base en plata. Este proceso y el diseño experimental de las mediciones realizadas se muestran en las siguientes secciones.

### 2.4.1. Aplicación de electrodos

Para poder medir las propiedades eléctricas de las muestras cerámicas es necesario aplicar electrodos. Para esto se aplicó pasta de plata (Ag) y posteriormente se aplicó a las muestras un tratamiento térmico de  $800^{\circ}\text{C}$  o  $600^{\circ}\text{C}$  (ver Fig. 2.9). Las muestras obtenidas en el horno Barnstead International ®Type 47900 fueron sometidas al ciclo térmico que se muestra en la Fig. 2.10a con el horno Thermoline 47100. Las muestras con composición LB1, LB2 y LB3 sinterizadas en horno Carbolite CTE 17/300 fueron sometidas al tratamiento térmico que se muestra en la Fig. 2.10b en el horno Carbolite®GVA-12/450 con controlador de temperatura modelo 3216PI.



**Figura 2.9:** Muestras con pintura de plata (Ag) antes de aplicar el tratamiento térmico.

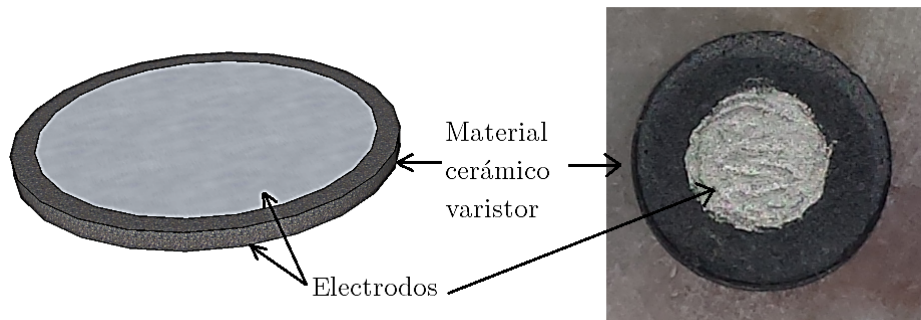


**Figura 2.10:** Temperatura como función del tiempo para los tratamientos térmicos utilizados en el proceso de aplicación de electrodos. a) temperatura máxima de  $800^{\circ}\text{C}$  en equipo Barnstead International ®Type 47900. b) temperatura máxima de  $600^{\circ}\text{C}$  en horno Carbolite CTE 17/300.

Una vez concluido el tratamiento térmico, se deja enfriar la muestra de forma natural hasta llegar a la temperatura ambiente. En la Fig. 2.11 se presenta una imagen de una muestra cerámica después de concluir



su proceso de fabricación. La calidad de los electrodos fue verificada midiendo la resistencia ( $\sim 0.08\Omega$ ) de cada electrodo en diferentes puntos.



**Figura 2.11:** Muestra final de cerámica para varistores.

**Horno Barnstead International Type 47900.** Utilizado para llevar a cabo el proceso de fijación de los electrodos sobre las muestras cerámicas (ver Fig. 2.12). Este horno tiene las siguientes características y especificaciones.



**Figura 2.12:** Horno Barnstead International Type 47900.

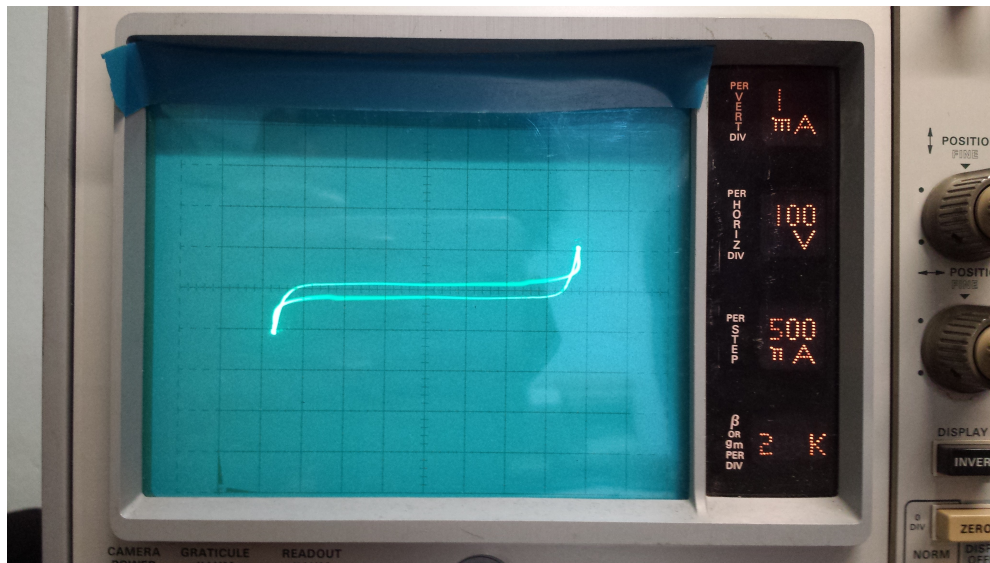
*Características.* El horno Type 47900, es un horno de laboratorio de propósito general. La cámara del horno es calentada por medio de resistencias eléctricas en forma de espiral que están aisladas por una fibra cerámica resistiva. Para que el tiempo de vida del horno sea óptimo, el fabricante recomienda los siguientes rangos de calentamiento: de  $100^{\circ}\text{C}$  a  $1093^{\circ}\text{C}$  para uso continuo o  $1093^{\circ}\text{C}$  a  $1200^{\circ}\text{C}$  para un uso intermitente. Las especificaciones generales del horno se muestran en la Tabla 2.5.

**Tabla 2.5:** Especificaciones del horno Barnstead International Type 47900.

Especificación	Descripción
Dimensión de la cámara	(12.7x10.2x15.2) cm
Dimensión exterior	(28.6x47.5x39.4) cm
Voltaje	220 V a 240 V
Corriente	4.2 A
Potencia	750 W
Frecuencia	50 o 60 Hz
Fase	1
Temperatura de operación continua	1093°C
Temperatura de operación intermitente	1200°C

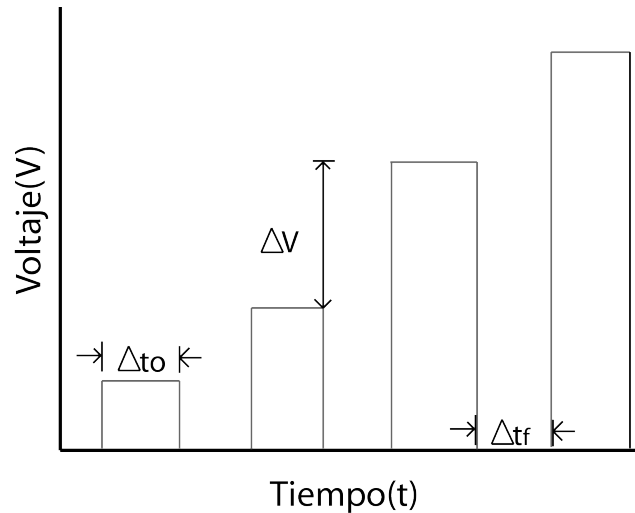
### 2.4.2. Medición de la característica corriente-voltaje

Una primera etapa de la caracterización eléctrica se llevo a cabo en el trazador de curvas Tektronix 576, en donde se observó la curva de corriente como función de voltaje (ver Fig. 2.13). Esta curva permite observar rápidamente si hay no-linealidad en la curva característica  $I(V)$  y además determinar el rango de voltaje en el que hay incrementos de corriente.



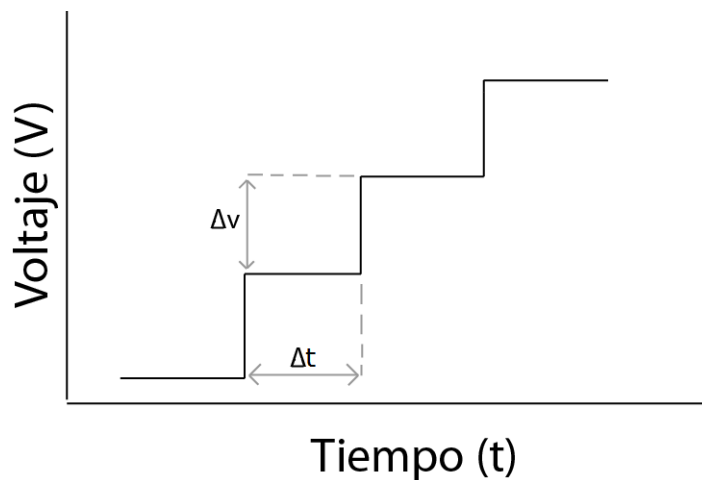
**Figura 2.13:** Caracterización eléctrica en equipo Tektronix 576 .

Las mediciones de la característica corriente-voltaje se llevaron a cabo con el equipo Keithley 237. Las mediciones se realizaron en el régimen de generador de voltaje con el voltaje  $V$  como variable independiente y a la corriente  $I$  como la variable dependiente. El voltaje máximo aplicado depende de la muestra medida, pero, por las características del equipo de medición, el voltaje máximo permitido fue de 1100V y una corriente máxima de 3 mA. Se utilizaron dos diferentes modos de variación de voltaje: tipo “pulso” (Fig. 2.14) y tipo “escalera” (Fig. 2.15).



**Figura 2.14:** Régimen de tipo “pulso” para caracterización eléctrica.

El modo de medición en pulsos (Fig. 2.14) mantiene un voltaje constante por un periodo de tiempo  $\Delta t_o \simeq 2$  s, después se retira el voltaje por un tiempo  $\Delta t_f \simeq 2$  s y posteriormente se repite el proceso con un incremento de voltaje  $\Delta V \simeq 10$  V. Este modo de medición se utilizó para mediciones manuales, por lo cual los parámetros  $\Delta t_f$  y  $\Delta t_o$  son un poco variables. Este tipo de mediciones se realizaron en el equipo KEITHLEY 237.



**Figura 2.15:** Régimen de tipo “escalera” para caracterización eléctrica.

El modo de medición en escalera (Fig. 2.15) consiste en el incremento de voltaje ( $\Delta V$ ) para un tiempo ( $\Delta t$ ). En el régimen de mediciones automáticas se utilizaron parámetros de incremento constantes:  $\Delta t = 300ms$  y  $\Delta V = 1V$ . Este modo de medición fue realizado en el equipo automático KEITHLEY 2410.

**Unidad de altos voltajes Keithley 237.** La unidad de altos voltajes Keithley 237 (Fig. 2.16) se utilizó para caracterizar las muestras cerámicas del presente experimento y cuenta con las siguientes características y especificaciones.



**Figura 2.16:** Unidad de altos voltajes Keithley 237.

*Características.* El equipo Keithley 237 puede verse como cuatro instrumentos en uno: fuente de voltaje, voltímetro, fuente de corriente, amperímetro. Este instrumento programable es capaz de proveer y medir voltaje y corriente. Está recomendado para la investigación y manufactura de elementos electrónicos y caracterización de óxidos. Las especificaciones del proveedor se muestran en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6:** Especificaciones de la unidad de altos voltajes Keithley 237.

Especificación	Descripción
Sensibilidad en medición de corriente	10 fA
Sensibilidad en medición de voltaje	10 $\mu$ V
Voltaje pico como fuente de voltaje	1100 V
Memoria interna	1000 lecturas
Temperatura de operación	0°C a 50°C
Humedad relativa de operación	70 %
Energía eléctrica	105 V a 125 V

Posterior a las mediciones, se calculó el coeficiente de no-linealidad como se muestra en la siguiente sección.

### 2.4.3. Estimación de parámetros eléctricos

El coeficiente de no-linealidad  $\beta$  es un parámetro que estima el grado de no-linealidad de la característica corriente-voltaje y está definido por (sección 2.7):

$$\beta = \frac{\Delta(\log J)}{\Delta(\log E)} \quad (2.1)$$

Para tener un marco de referencia adecuado, las mediciones eléctricas fueron representadas en términos de sus parámetros específicos considerando las dimensiones físicas de la muestra. Es decir, las mediciones de corriente fueron transformadas en densidad de corriente :

$$J = \frac{I}{S}, \quad (2.2)$$

donde  $S$  es el área transversal de las muestras. En este caso, son muestras cilíndricas, por lo tanto, el área de la sección transversal de la muestra es:

$$s = \pi \frac{D^2}{4} \quad (2.3)$$

Las mediciones de voltaje fueron transformadas en intensidad de campo eléctrico. Para las muestras obtenidas se calculó la intensidad de campo eléctrico respecto al espesor de las muestras, mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{V}{d}, \quad (2.4)$$

donde  $d$ , representa el espesor medido de las pastillas cerámicas. Para el cálculo del coeficiente de no-linealidad  $\beta$ , se utilizó la ecuación (2.1), donde se utilizaron densidades de corriente de  $1mA/cm^2$  y  $10mA/cm^2$  para cada curva  $J(E)$ .

# Capítulo 3

## Conducción eléctrica en cerámica a base de dióxido de estaño

De acuerdo a los datos presentados en la literatura, sección 1.1, se pueden obtener varistores a base de  $SnO_2$  con un alto coeficiente de no-linealidad ( $\beta \simeq 40$ ) usando la composición química  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  [10]. El coeficiente de no-linealidad  $\beta$  de tales varistores ya es comparable con el de los dispositivos comerciales a base de  $ZnO$ . Por eso, es posible utilizar el sistema  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  como base para el desarrollo posterior de varistores a base de  $SnO_2$ . Usando diferentes dopantes es posible modificar las propiedades eléctricas de esta cerámica. En particular, es interesante investigar el influencia de óxido de indio como dopante en las propiedades eléctricas de cerámica a base de  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ .

En el presente capítulo se muestran los diferentes experimentos realizados, con el fin obtener una cerámica con propiedades no-ohmicas para varistores.

### 3.1. Cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$

En esta sección se presentan los resultados del estudio realizado en la cerámica  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  [10] y la cerámica  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Y_2O_3 - SrCO_3 - MgO$  [28].

Estos materiales fueron investigados anteriormente en [10, 28] en condiciones ambientales similares (presión atmosférica) y parecidas tecnologías en su proceso de fabricación (régimenes térmicos de sinterización). La investigación presente consistió en obtener estos materiales en las condiciones disponibles. Además fue obtenida una nueva cerámica con el mismo sistema  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Y_2O_3 - SrCO_3 - MgO$  pero con diferentes concentraciones de  $Y_2O_3$  y  $CoO$ .

El objetivo de esta investigación fue buscar y escoger una composición que pueda dar un mejor coeficiente de no-linealidad.

También es conocido que la no-linealidad de la característica corriente-voltaje de los materiales óxidos para varistores dependen de diferentes parámetros en el régimen de sinterización como, por ejemplo, temperatura de sinterización, tasas de calentamiento y enfriamiento, contenido de oxígeno en la atmósfera de sinterización.

Existe la posibilidad de que las condiciones de sinterización puedan variar debido a los diferentes hornos utilizados. Esta última hipótesis se verifica en esta sección. En las Fig. 3.1, 3.2 y 3.3 se presentan las características J-E de los materiales obtenidos. Los valores del coeficiente de no-linealidad, campo eléctrico  $E_1$  y densidad de corriente a campos eléctricos bajos  $J_{100}$  (Densidad de corriente medida a campos eléctricos de 100 V/cm en la curva característica J-E) fueron estimados y se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1:** Parámetros eléctricos de cerámica  $SnO_2-CoO-Nb_2O_5-Cr_2O_3$  obtenida a temperatura de sinterización  $1320^\circ C(1h)$ .

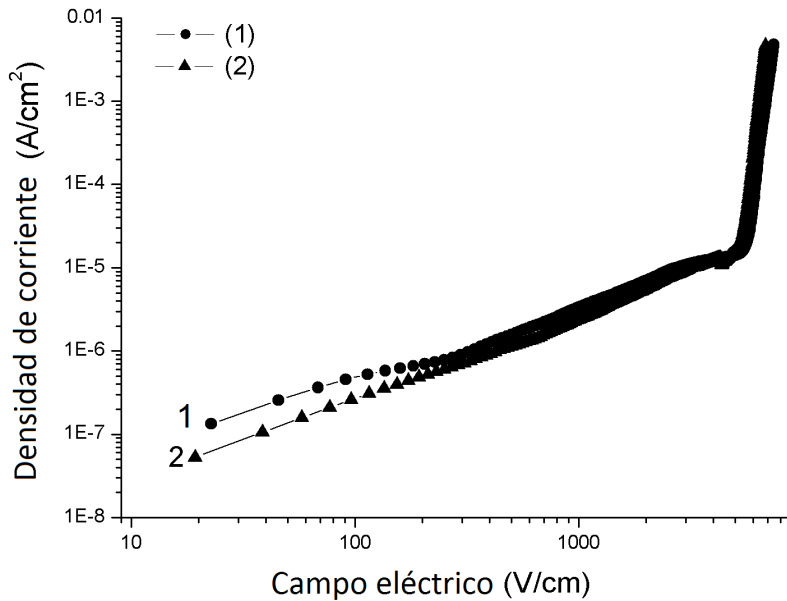
Código de composición	Composición química [%mol.]	Coefficiente de no-linealidad $\beta$	Campo eléctrico $E_1$ [V/cm]	Densidad de corriente $J_{100}$ <sup>1</sup> [ $A/cm^2$ ]
LB1	$98.9SnO_2 - 1CoO - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3$	26	7900	$2.5 \times 10^{-7}$
LS4	$97.5SnO_2 - 2.5Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3 - 0.05Y_2O_3 - 0.2SrCO_3 - 0.1MgO$	34	9350	$3.9 \times 10^{-7}$
LGS4	$94.5SnO_2 - 5Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3 - 0.1Y_2O_3 - 0.2SrCO_3 - 0.1MgO$	27	10060	$2 \times 10^{-8}$

Con base en los estudios realizados en esta sección, el más alto coeficiente de no-linealidad  $\beta = 34$  fue observado en el material con código LS4 (Tabla 2.1). Este material tiene el campo eléctrico a  $1mA/cm^2$   $E_1 \simeq 9350Vcm^{-1}$ . Los valores de  $\beta$  obtenidos son comparables con los de la literatura (38-40).

La diferencia entre los valores obtenidos en esta investigación y los reportados en la literatura se pueden explicar por la diferencia que existe entre las condiciones de obtención (variación en la pureza de los óxidos utilizados, presión parcial del oxígeno en el aire durante el proceso de sinterización, régimen térmico utilizado). Estos factores pueden manifestarse con mayor intensidad en diferentes equipos. Para verificar esta posibilidad, fueron utilizados dos hornos diferentes (Lindberg Blue modelo STF55433C-1 y Carbolite CTE 17/300) para sinterizar muestras con la misma composición química.

En la Fig. 3.1 se muestra las curvas J(E) obtenidas de la cerámica  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  (LB1, Tabla 4.1), en donde se observa que en la región de campos bajos, la conductividad es aproximadamente la misma para las curvas 1 y 2. Por otra parte la región no-lineal de la curva 1 y 2 se encuentra traslapada en campos intensos.

Se observa en la Fig. 3.2, que las muestras cerámicas tiene una característica voltaje-corriente con una región de alta no-linealidad. El coeficiente de no linealidad es bastante



**Figura 3.1:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para dos muestras cerámicas en el sistema  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  (LB1). Las curvas son obtenidas en el régimen de incrementos de voltaje. Condiciones de sinterización:  $1320^\circ, 2h$ .

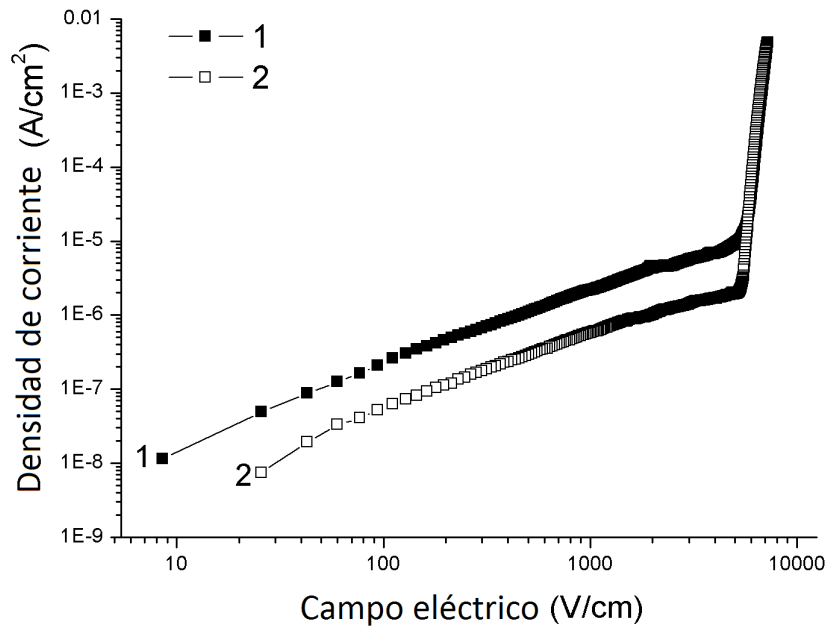
alto, con un orden de 34 (Fig. 3.2. curvas 1y 2). Existe una diferencia entre la conductividad: es mayor en condiciones de incremento y menor en decremento de voltaje.

Los resultados obtenidos para cerámica LGS4 (Tabla 2.1) se muestra en la Fig. 3.3. Se observa que existe una disminución de conductancia en campos bajos después de la aplicación de voltaje a la muestra. Este efecto se puede explicar considerando que los portadores de carga (electrones) fueron capturados en los límites de grano al incrementar el voltaje aplicado a la muestra. Como resultado, la altura de la barrera potencial aumenta, y por lo tanto, disminuye la conductancia en campos bajos.

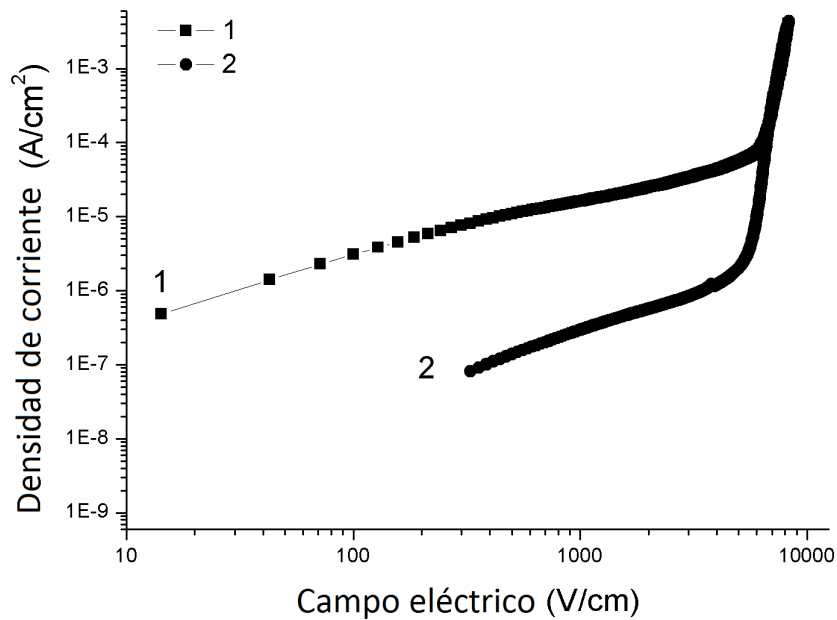
El experimento realizado en esta sección mostró que la variación de factores tecnológicos en el proceso de obtención de muestras cerámicas no tiene una influencia significativa sobre sus características corriente-voltaje.

Para posteriores investigaciones fue escogida como composición básica la cerámica  $98.9SnO_2 - 1CoO - 0.05Nb_2O_5 - 0.5Cr_2O_3$  (LB1) [10]. La composición LB1 fue preferida por sus propiedades eléctricas y por simplicidad química, que facilita entender la influencia de nuevos dopantes.





**Figura 3.2:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para cerámica  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Y_2O_3 - SrCO_3 - MgO$  (LS4). Curva 1 - régimen de medición en incrementos de voltaje. Curva 2 - régimen de medición en decrementos de voltaje. Condiciones de sinterización:  $1320^\circ, 2h$ .



**Figura 3.3:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para cerámica  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Y_2O_3 - SrCO_3 - MgO$  (LGS4). Curva 1 - régimen de medición en incrementos de voltaje. Curva 2 - régimen de medición en decrementos de voltaje. Condiciones de sinterización:  $1320^\circ, 2h$ .

### 3.2. Cerámica $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ con dopante de $In_2O_3$

De acuerdo a la literatura, el dopante de  $In_2O_3$  incrementó el coeficiente de no-linealidad y resistividad eléctrica de la cerámica a base de sistema  $Sn_2O_3 - Co_2O_3 - Ta_2O_5$ [26]. Existe la posibilidad de que el  $In_2O_3$  pueda influir de manera similar a las propiedades eléctricas de la cerámica  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  (B1) y aumentar el coeficiente de no-linealidad.

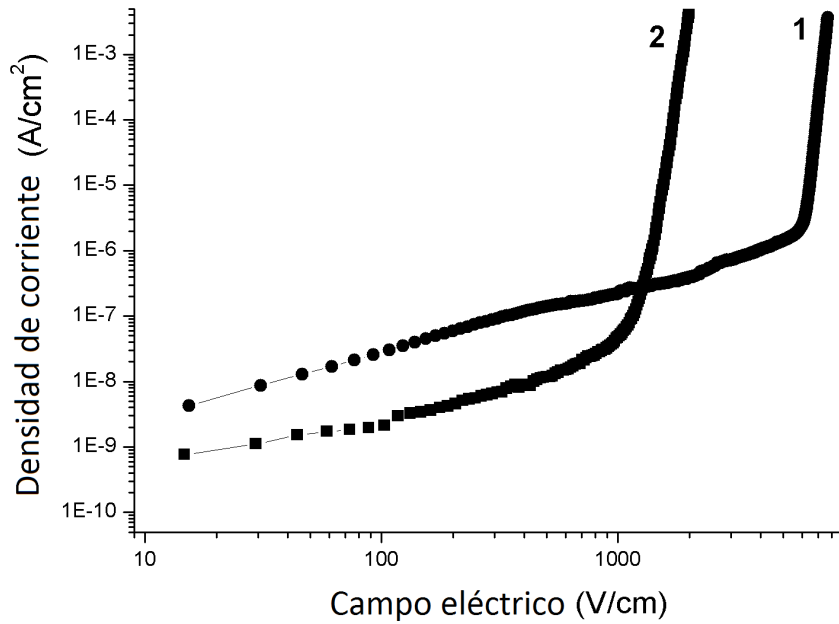
En esta sección se presentan los resultados del estudio de las propiedades eléctricas de las muestras fabricadas con la cerámica  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  con diferente cantidad de  $In_2O_3$  como dopante: 0, 0.05 y 0.1 % mol. Las composiciones, temperaturas de sinterización y parámetros eléctricos de los varistores obtenidos se presentan en la Tabla 3.2. Las características de corriente-voltaje de las muestras obtenidas se observan en las Figuras 3.4-3.7.

**Tabla 3.2:** Parámetros de cerámica  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - In_2O_3$ .

Código de composición	Composición química [%mol.]	Coefficiente de no-linealidad $\beta$	Campo eléctrico $E_1$ [V/cm]	Temperatura de sinterización [ $^{\circ}C$ ]
LB1	$98.9SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3$	36	7900	1300
LB1	$98.9SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3$	36	1897	1400
LB2	$98.85SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3 - 0.05In_2O_3$	23	9660	1300
LB2	$98.85SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3 - 0.05In_2O_3$	32	3754	1400
LB3	$98.85SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3 - 0.1In_2O_3$	17	-	1300
LB3	$98.85SnO_2 - 1Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3 - 0.1In_2O_3$	30	13033	1400

En la Fig. 3.4 se presentan las curvas J(E) para las muestras obtenidas de la misma consistencia química ( $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ ), pero sinterizadas a diferentes temperaturas  $T_{max}$ :  $1300^{\circ}C$  (curva 1) y  $1400^{\circ}C$  (curva 2). Para cada curva J(E) es posible distinguir dos regiones: Región I (donde se cumple la ley de Ohm) y Región II (donde se observa el comportamiento no-lineal en la curva característica J(E)).

En la Figura 3.4, se observa que la región I de la curva J(E) para el material obtenido a  $1300^{\circ}C$  esta desplazada a densidades de corriente más elevadas cerámica fabricada a  $1400^{\circ}C$ . Esto significa que material obtenido a  $1300^{\circ}C$  tiene menor resistividad que la cerámica fabricada a  $1400^{\circ}C$  en la región I. Es conocido que la resistividad de una muestra cerámica en la región I, se determina por los bordes de granos, en donde existen

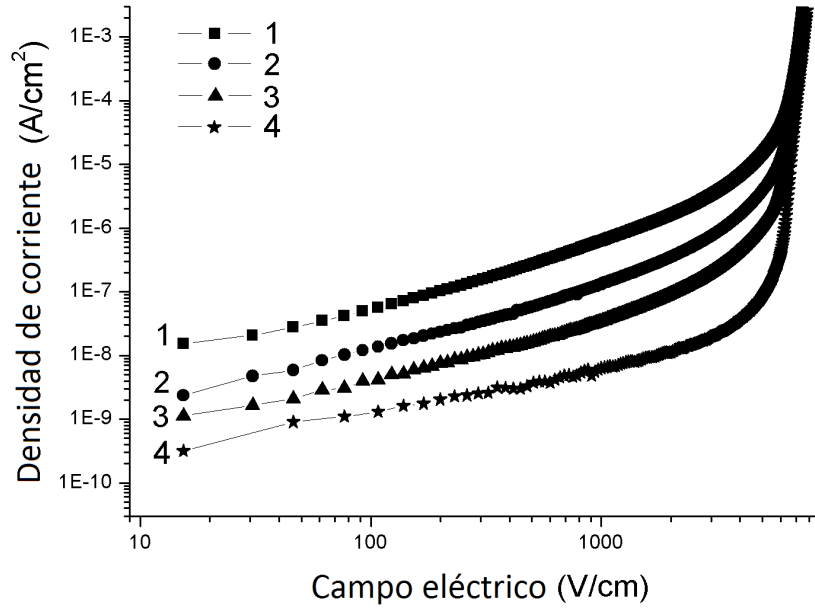


**Figura 3.4:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  sinterizadas a temperaturas:  $1300^\circ C$  (curva 1) y  $1400^\circ C$  (curva 2).

barreras potenciales (BP) para los electrones [2, 6]. Por lo tanto, los datos experimentales presentados en la Figura 3.5 permiten suponer que un material sinterizado a  $1300^\circ C$  tiene las barreras potenciales en los bordes de grano menores que en cerámica fabricada a  $1400^\circ C$ .

La región II de la curva  $J(E)$  del material sinterizado a  $1400^\circ C$  (Fig. 3.4, curva 2) está desplazada a campos más bajos que para la cerámica fabricada a  $1300^\circ C$  (curva 1). Esto puede ser explicado por la diferencia entre los tamaños de granos en las muestras obtenidas a diferentes temperaturas. El material sinterizado a  $1400^\circ C$  puede tener mayor tamaño de granos que el obtenido a  $1300^\circ C$ . En este caso, entre los electrodos de la muestra sinterizada a  $1400^\circ C$  hay un menor número de barreras potenciales que en el material obtenido a  $1300^\circ C$ . Por lo tanto, el campo eléctrico  $E_1$  en la cerámica obtenida a  $1400^\circ C$  que en el material sinterizado a  $1300^\circ C$ . Es común que exista un desplazamiento de la región II en varistores de la misma consistencia química, pero sinterizados a diferentes temperaturas [26].

La característica  $J(E)$  presentada en la Fig. 3.5 de la cerámica  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  fue obtenida a diferentes temperaturas con el propósito de estimar la altura de la barrera potencial  $\varphi$ . Es posible observar que con el aumento de la temperatura, la región I de la curva  $J(E)$  se desplaza hacia arriba. Esto está relacionado con el aumento del número de electrones, los cuales después del incremento de temperatura pueden sobrepasar las barreras potenciales que determinan la corriente a través de la



**Figura 3.5:** Densidad de corriente contra campo eléctrico registrado para la muestra cerámica  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  a diferentes temperaturas:  $97^\circ C$  (curva 1),  $77^\circ C$  (curva 2),  $61.2^\circ C$  (curva 3) y  $21^\circ C$  (curva 4).

muestra. Usando estos datos es posible estimar la altura promedio de la barrera potencial en los bordes de grano a diferentes campos eléctricos (Figura 3.7). La relación entre la corriente  $I$  y la altura de la barrera potencial  $\varphi$  se expresa como:

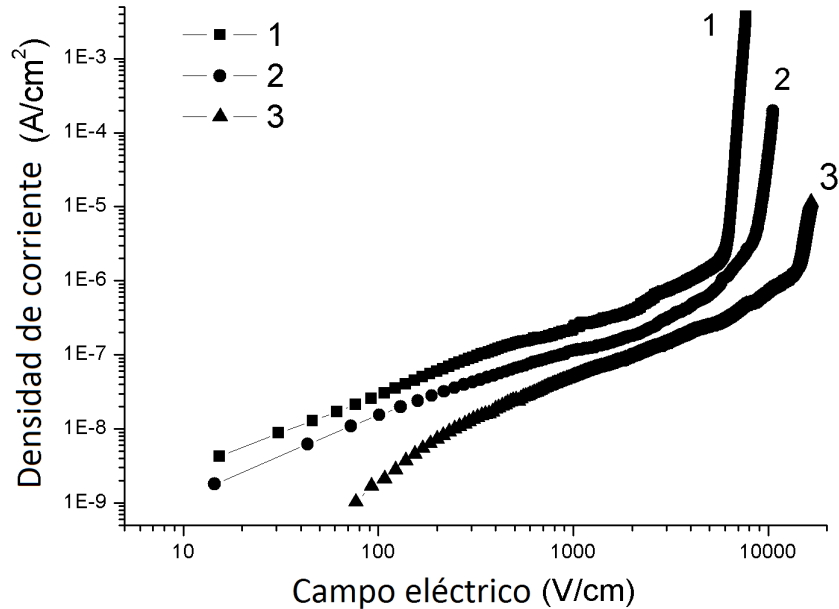
$$I = I_0 \exp^{-\frac{\varphi}{KT}}$$

, donde  $I_0$  es una constante,  $K$  es la constante de Boltzmann, y  $T$  es la temperatura absoluta. Es posible observar que con el aumento de la temperatura, la región I de la curva  $J(E)$  se desplaza hacia arriba. Esto está relacionado con el número de electrones que pueden sobrepasar las barreras potenciales.

Entonces, las barreras potenciales determinan la corriente a través de la muestra. Usando las curvas características  $J(E)$  obtenidas a diferentes temperaturas (Fig. 3.5) es posible determinar la altura de la barrera potencial en los bordes de grano a diferentes campos eléctricos. En el cálculo de la altura de barrera potencial, se obtuvo que el valor de  $\varphi$  en la región I (campo eléctrico  $E = 4500 V/cm$ ) es  $\varphi = 0.5 eV$  y a  $E = 7000 V/cm$   $\varphi = 0.2 eV$ .

El decremento de la altura de la barrera potencial al incrementar el campo eléctrico concuerda con los conceptos actuales de los mecanismos de conducción eléctrica en la cerámica para varistores. El decremento brusco de la altura de la barrera potencial es

una causa del comportamiento no-lineal de la corriente con la aplicación de voltaje en la región II.

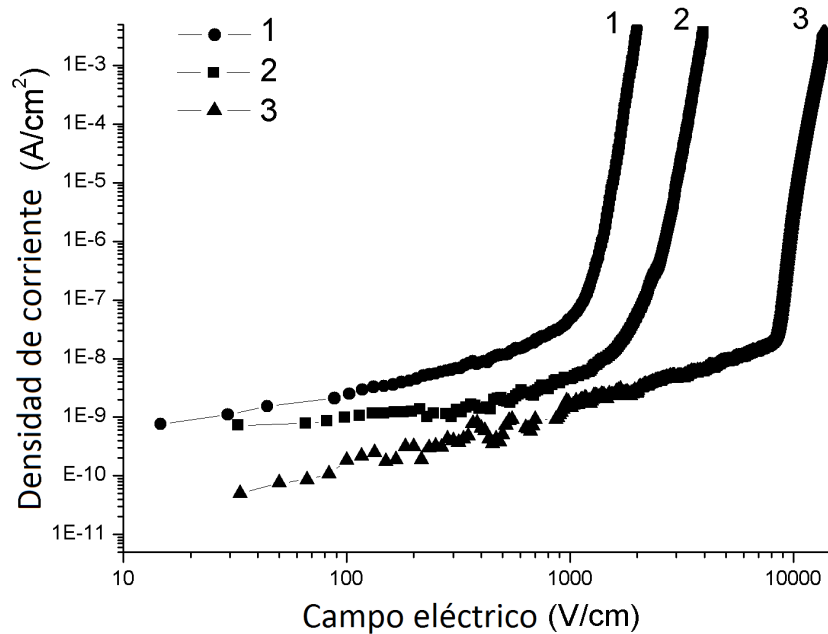


**Figura 3.6:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas  $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  (curva 1) y  $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$  con diferente cantidad de óxido de indio: 0.05 % (curva 2) y 0.1 % (curva 3). Cerámica obtenida a  $1300^\circ\text{C}$ .

En la Fig. 3.6 se presentan las características  $J(E)$  de la cerámica  $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  con diferentes cantidades de dopantes de  $\text{In}_2\text{O}_3$  obtenida a una temperatura de sinterización de  $1300^\circ\text{C}$ . Respectivamente en la Fig. 3.7 se presentan las características  $J(E)$  de la misma cerámica pero sinterizada a  $1400^\circ\text{C}$ .

Es posible ver que para ambas temperaturas de sinterización el aumento de dopante de  $\text{In}_2\text{O}_3$  tiende a desplazar la parte con alta no-linealidad de la característica  $J(E)$  (Región II) hacia campos eléctricos más altos. En otras palabras, el campo eléctrico  $E_1$  (estimado a  $J = 1\text{ma/cm}^2$ ) aumenta proporcionalmente a la cantidad de  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Este desplazamiento puede estar relacionado con la formación de granos más pequeños en el caso de mayor cantidad de dopante de  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Este efecto es observado en ambas temperaturas de sinterización  $1300^\circ\text{C}$  (Fig. 3.6) y  $1400^\circ\text{C}$  (Fig. 4.7).



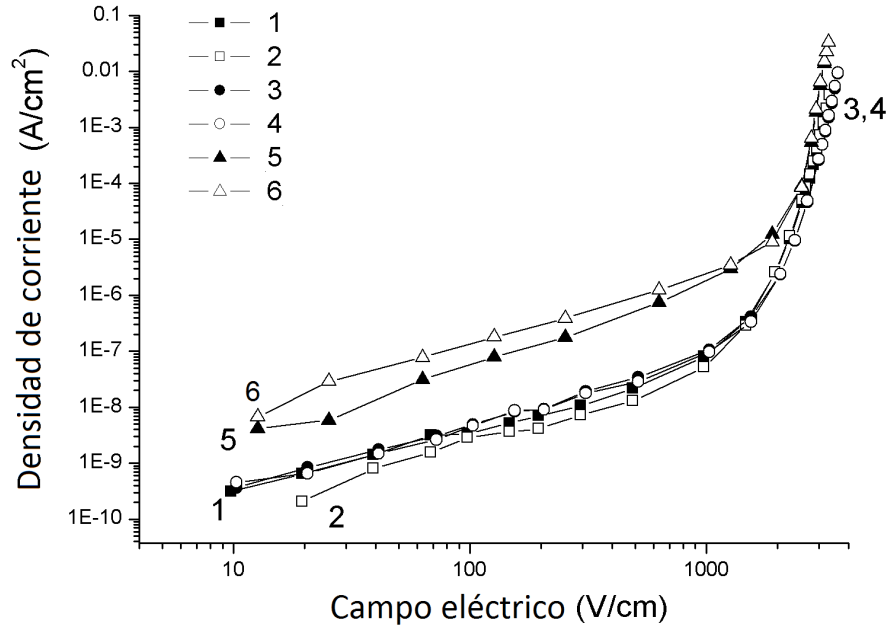
**Figura 3.7:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  (curva 1) y  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - In_2O_3$  con diferente cantidad de óxido de indio: 0.05 % (curva 2) y 0.1 % (curva 3). Cerámica obtenida a  $1400^\circ C$ .

### 3.3. Cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ con cantidades elevadas de óxido de niobio y cromo

En secciones anteriores fueron analizadas las propiedades eléctricas de cerámica (%mol.)  $98.9SnO_2 - 1CoO - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3$  con cantidades de  $Nb_2O_5$  y  $Cr_2O_3$  pequeñas [19]. En base a esos resultados se plantea la posibilidad obtener características corriente-voltaje con alta no-linealidad a base de  $SnO_2$  en el sistema  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  con mayor cantidad (0.5%mol) de dopantes de óxido de niobio ( $Nb_2O_5$ ) y óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ )[21]. En este caso la cerámica  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  con óxido de cobalto (5%mol) y pequeñas cantidades de óxido de niobio y cromo (B1\*\*, Tabla 2.1) se utilizará como referencia.

En la Fig. 3.8 se presenta las curvas  $J(E)$  de las muestras  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  ( B1\*\* ) obtenidas en diferentes ciclos de sinterización. Parámetros eléctricos se presentan en la Tabla 4.3. El coeficiente de no-linealidad  $\beta$  para estas muestras, esta en el rango de 16 a 19. También para una muestra (Fig. 3.8, curvas 5 y 6), la conductividad a campos bajos es aproximadamente una década mayor en comparación con las otras. Esto se puede explicar por disminución de la barrera potencial debido, probablemente, a la no-homogeneidad del polvo utilizado.

En la Fig 3.9 se presentan las características de corriente-voltaje de cerámica

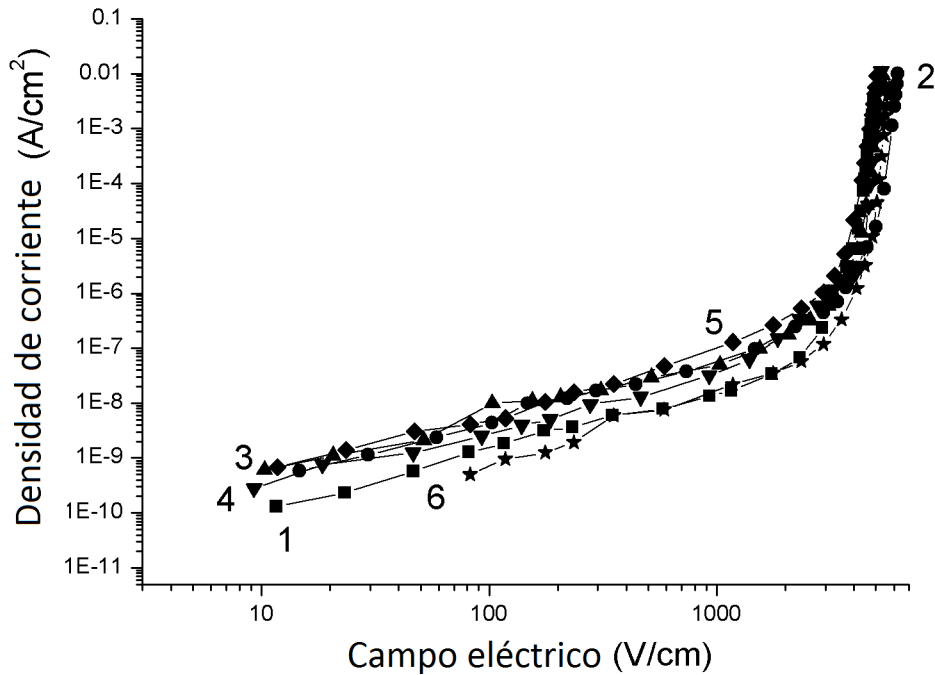


**Figura 3.8:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas a base de  $SnO_2$  (B1\*\*, Tabla 4.1) obtenidas en diferentes ciclos de sinterización (cuadrados, círculos y triángulos). Los símbolos negros son para incrementos de voltaje. Los símbolos blancos son para decrementos de voltaje.

**Tabla 3.3:** Parámetros eléctricos de cerámica  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ .

Código de composición	Composición química [%mol.]	Coefficiente de no-linealidad $\beta$	Campo eléctrico $E_1$ [V/cm]	Densidad de corriente $J_{100}^2$ [ $A/cm^2$ ]
B1**	$94.9SnO_2 - 5CoO - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3$	19	3600	$5 \times 10^{-9}$
B2	$94SnO_2 - 5Co_3O_4 - 0.5Nb_2O_5 - 0.5Cr_2O_3$	38	6250	$6.7 \times 10^{-8}$
B3	$93.5SnO_2 - 5Co_3O_4 - 0.5Nb_2O_5 - 0.5Cr_2O_3 - 0.5Bi_2O_3$	34	5470	$9.5 \times 10^{-10}$

$\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (B2, Tabla 2.1). Se observa que las curvas  $J(E)$  tienen una pequeña no-linealidad en un rango de campo eléctrico amplio y con alta no-linealidad en la región de campos intensos. Cabe mencionar que en campos bajos no hay mucha variación de conductividad eléctrica (las curvas de la Fig. 3.9 están cerca entre si). Esto ocurre posiblemente por el incremento de los dopantes de óxido de niobio y óxido de cromo en la composición B2 (Tabla 2.1). El coeficiente de no-linealidad para muestras cerámicas B2 esta en el rango de 31 a 38 (Tabla 3.3). Comparando las curvas  $J(E)$  para los materiales con composición B1\*\* y B2 (Fig. 3.8 y 3.9 respectivamente), es posible ver que la cerámica en el sistema  $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$  con mayor cantidad de dopantes de óxido de niobio y óxido de cromo (0.5%mol) da como resultado mejores parámetros eléctricos en el sentido de aplicación a varistores: menor conducción  $\sigma$  en campos bajos, mayor coeficiente de no-linealidad  $\beta$  y mayor campo eléctrico  $E_1$ , a densidad de corriente  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ .



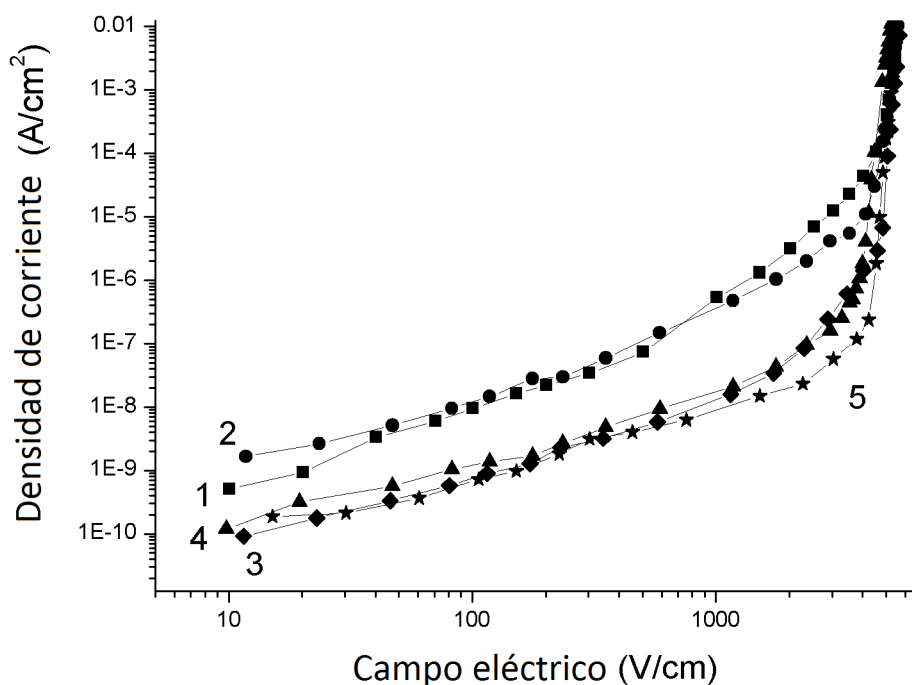
**Figura 3.9:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas a base de  $\text{SnO}_2$  en sistema  $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (B2, Tabla 4.1) obtenidas en diferentes ciclos de sinterización (cuadrados, círculos, triángulos, rombos, triángulos invertidos y estrellas). Régimen de incrementos de voltaje.

Con base en los resultados obtenidos para cerámica  $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$  con composición B2, y suponiendo que el óxido de bismuto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puede mejorar las propiedades eléctricas de la cerámica a base de  $\text{SnO}_2$  como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mejoró la característica corriente-voltaje para la cerámica a base de  $\text{ZnO}$  [6] se propone hacer muestras a base de  $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$  con  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como dopante adicional (B3, Tabla



2.1).

En la Fig. 3.10 se muestran las curvas  $J(E)$  para muestras con composición B3. Para tales muestras el rango del coeficiente de no-linealidad obtenido es 30 a 39 (Tabla 3.3). Es necesario comentar que en dos muestras B3 (curva 1 y 2, Fig. 3.10) la conductividad en campos bajos es mayor que para las otras muestras. Probablemente este efecto tiene sentido por la disminución de la barrera potencial debido a la no homogeneidad del polvo mezclado. Esto puede ocurrir por que el coeficiente de humectación del óxido de estaño por el óxido de bismuto  $Bi_2O_3$  es menor que en la superficie de  $ZnO$ . Por esto, probablemente el dopante  $Bi_2O_3$  en la cerámica a base de  $SnO_2$  no cumple el propósito de mejorar las propiedades eléctricas.



**Figura 3.10:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas a base de  $SnO_2$  en sistema  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  (B3, Tabla 2.1) obtenidas en diferentes ciclos de sinterización (cuadrados, círculos, triángulos, rombos y estrellas. Régimen de incrementos de voltaje

A partir del experimento realizado podemos decir que la cerámica a base de  $SnO_2$  en sistema  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  con composición B2 y B3 tienen características no-lineales mejores en comparación con la composición B1\*\* (Tabla 3.3). Además, la diferencia entre los valores de conductividad a campos bajos de la cerámica B2 y B3 es muy poca (Fig. 3.9 y Fig. 3.10).

Es posible decir que el dopante de óxido de bismuto  $Bi_2O_3$  no influye en gran medida en las propiedades eléctricas de la cerámica a base de  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ .

El óxido de cobalto  $CoO$  en los sistemas estudiados en esta sección, actúa como promotor de la densificación del material como fue observado en [10]. Pero el dopante  $CoO$  puede afectar también las propiedades eléctricas. Por lo tanto, resulta interesante buscar la optimización de la cantidad de óxido de cobalto como dopante en sistemas a base de  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ .

### 3.4. Cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ con diferentes cantidades de óxido de cobalto

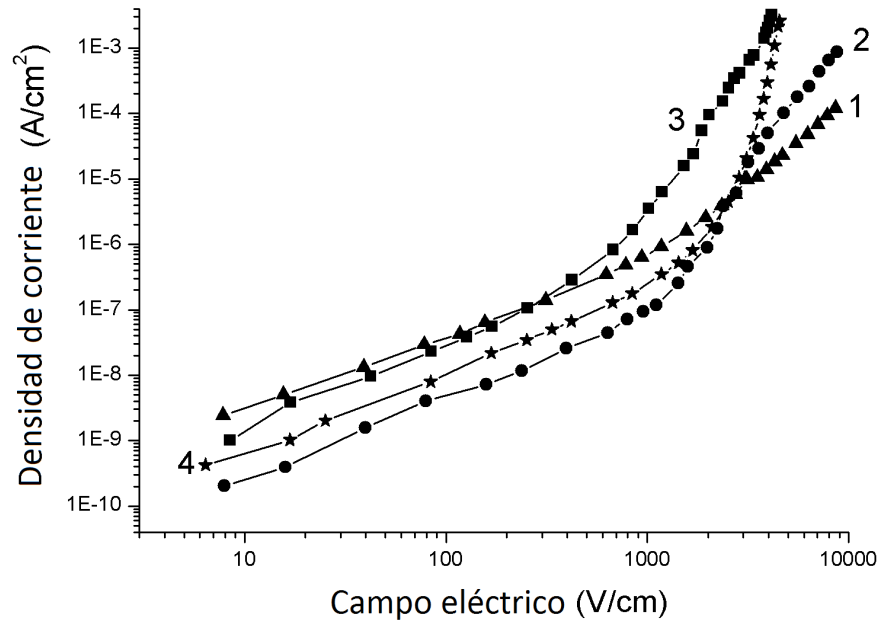
En esta sección se estudian los efectos producidos por la variación de óxido de cobalto en la cerámica  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ . El óxido de cobalto ayuda a la densificación del material durante el proceso de sinterización [10]. Por otra parte, se puede estudiar como cambian las propiedades eléctricas en función de la cantidad de dopante de  $CoO$ . El  $CoO$  puede segregarse a los límites de grano, los cuales controlan la conducción eléctrica en la cerámica a base de  $SnO_2$  [9].

En la Fig. 3.11 se presentan las curvas  $J(E)$  de las muestras con diferente cantidad de dopante de óxido de cobalto  $CoO$ . Se observa que el aumento de la cantidad de óxido de cobalto da como resultado mayor no-linealidad en la curva característica corriente-voltaje.

Por otra parte, se observa en la Fig. 3.11 (curva 1) que al usar poca cantidad de  $CoO$  se tiene el efecto de mayor resistividad en campos eléctricos altos. Cabe mencionar que para la cerámica con 10% de  $CoO$  (Fig. 3.11, curvas 3 y 4) la diferencia entre la conductividad a campos bajos, para incrementos y decrementos de voltaje es menor en comparación con la cerámica con 0.2% de óxido de cobalto (Fig 3.11, curvas 1 y 2). Probablemente, en el caso de la cerámica con 10% de  $CoO$ , los electrones que se capturan en los estados vacíos en los límites de grano al incrementar el voltaje, se escapan más rápido al decrementar el voltaje. Al contrario, en la cerámica con 2% de  $CoO$ , los electrones que son capturados no escapan tan rápido y debido a este efecto (retención de portadores de carga) se produce la diferencia entre las curvas 1 y 2 (Fig. 3.11).

Para verificar que la cerámica con 2% de  $CoO$  posiblemente tiene efectos de no-linealidad en su característica  $J(E)$ , se repitió el proceso de obtención de muestras de esta composición. En la Fig. 3.12 se presentan las curvas  $J(E)$  de la cerámicas en base de la composición  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  con dopante 2% de  $CoO$  obtenidas en diferentes ciclos de sinterización. Se observa que las muestras tienen características similares (poca no-linealidad). Por lo tanto, con el uso de poca cantidad de  $CoO$  como dopante, la no-linealidad de la característica corriente-voltaje del material es muy baja.

Por otra parte, respecto a las características físicas de los materiales obtenidos, se observa que existe mayor compactación en las muestras con mayor cantidad de dopante



**Figura 3.11:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas en sistema  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ , con diferentes cantidades de óxido de cobalto: 0.2% mol.(1), 1% mol.(2), 5%(3), 10% mol.(4). Curvas presentadas para régimen de incrementos de voltaje.

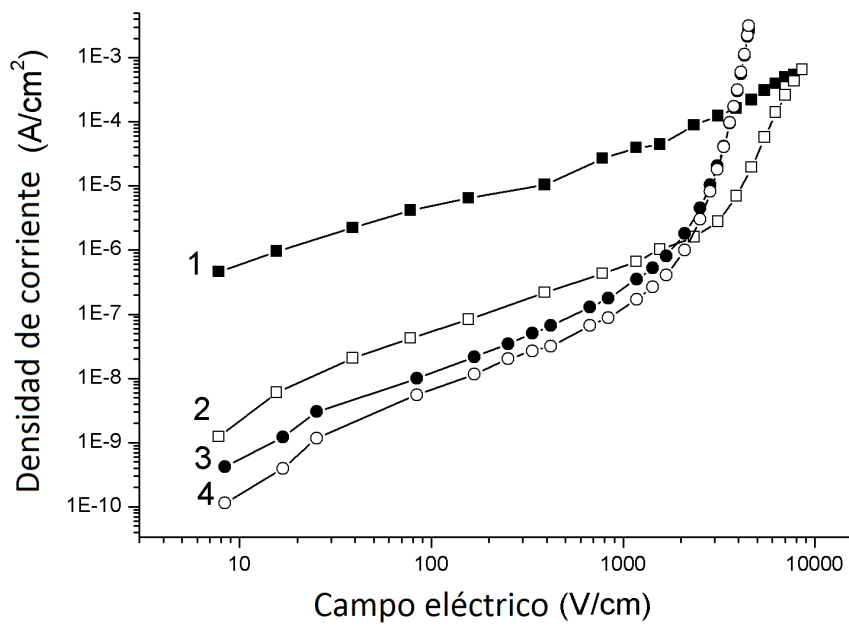
$CoO$  (Tabla 3.4). Así mismo, es posible establecer una diferencia a simple vista entre los tamaños de la muestras al ver la Fig. 3.13.

**Tabla 3.4:** Coeficiente de compactación ( $\gamma$ ) para diferentes muestras cerámicas a base de  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ .

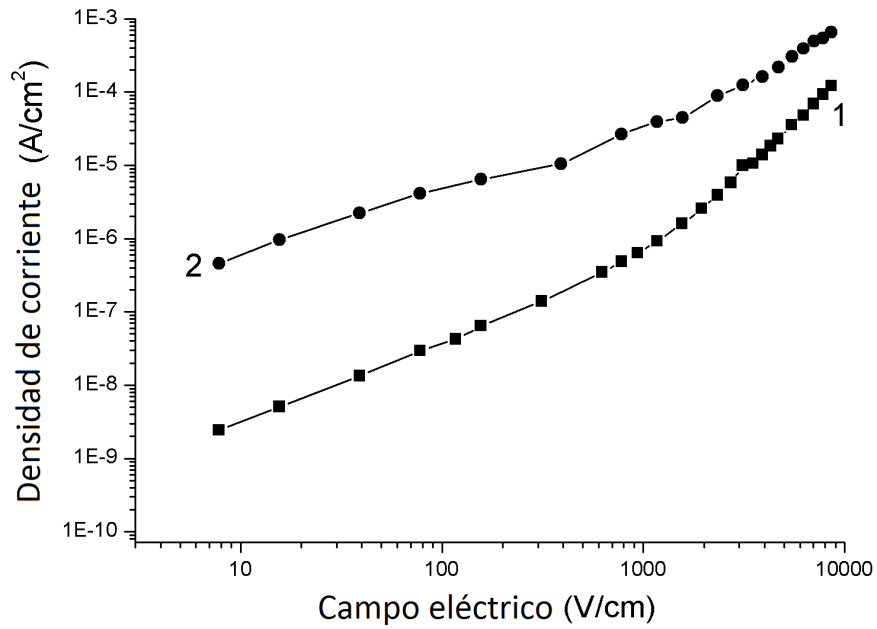
Código de composición	Cantidad de óxido de cobalto (mol%)	Coeficiente de compactación ( $\gamma$ )
B5	0.2	0.035
B4	1.0	0.12
B1**	5.0	0.137
B6	10.0	0.147

También se observa que existe una variación de color en la cerámica obtenida con diferentes cantidades de óxido de cobalto. Se observa en la Fig. 3.14 que las muestras con menor cantidad de óxido de cobalto presentan un color más claro respecto a las muestras que tienen mayor cantidad de óxido de cobalto (color más oscuro).

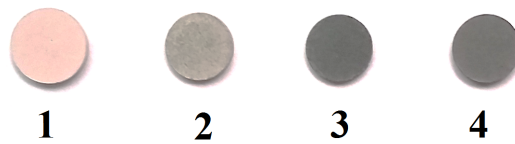
Los resultados presentados en esta sección justifican que el uso de mayor cantidad de dopante de  $CoO$  incrementa la no-linealidad. Desafortunadamente, es necesario mencionar que este experimento fue realizado cronológicamente tarde ya que para la fabricación de otras muestras se ha elegido el uso de 5% de  $CoO$  bajo la hipótesis de



**Figura 3.12:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas en sistema  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ , con diferentes cantidades de óxido de cobalto: 0.2%(1,2) y 10%(3,4). Régimen de incrementos de voltaje (curvas 1 y 3). Régimen de decrementos de voltaje (curvas 2 y 4).



**Figura 3.13:** Densidad de corriente contra campo eléctrico para muestras cerámicas en sistema  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  con 0.2% óxido de cobalto sinterizados en diferentes ciclos. Curvas presentadas en régimen de incrementos de voltaje.



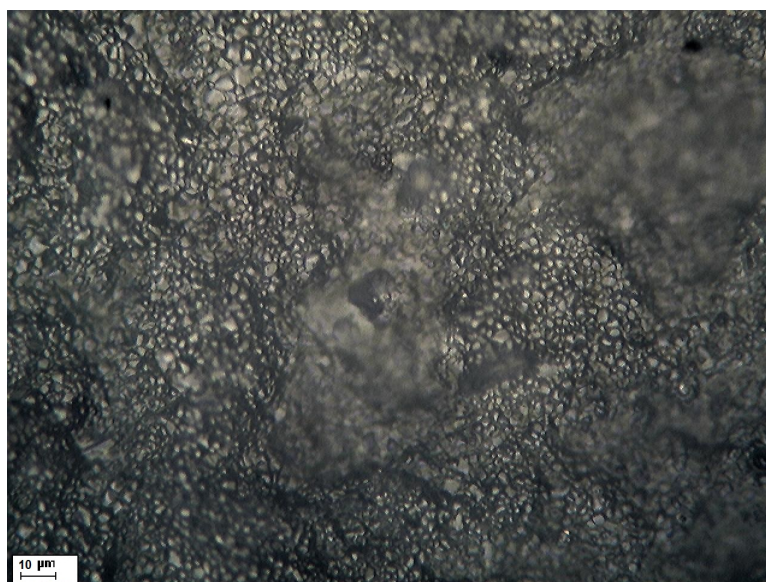
**Figura 3.14:** Muestras cerámicas obtenidas con composición  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$  con diferentes cantidades de óxido de cobalto: 0.2% mol.(1), 1% mol.(2), 5% (3), 10% mol.(4)

que mayor cantidad de este dopante mejora las características eléctricas del material. A pesar de todo, es importante resaltar que el  $CoO$  no solo promueve la densificación del material, si no también que mejora sus propiedades eléctricas, como fue previamente observado en la cerámica con composición  $SnO_2 - Bi_2O_3 - Co_3O_4 - BaO - Nb_2O_5$  [9].

### 3.5. Microestructura de cerámica obtenida a base de $SnO_2$

En este capítulo se muestran las imágenes de la superficie de algunas muestras sinterizadas con consistencia química  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ . La microestructura de dichas muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), técnica en la cual los electrones de una fuente son acelerados a altas energías y enfocados hacia la muestra mediante un sistema de lentes electromagnéticas. Al incidir sobre la superficie de la muestra, el haz de electrones genera diferentes tipos de señales, aunque la más usada para obtener imágenes son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados [8]. En esta investigación, las imágenes de microestructura fueron obtenidas usando un MEB modelo Nova NanoSEM 200 ©FEI y un microscopio óptico modelo MP-5tr ©Weswox.

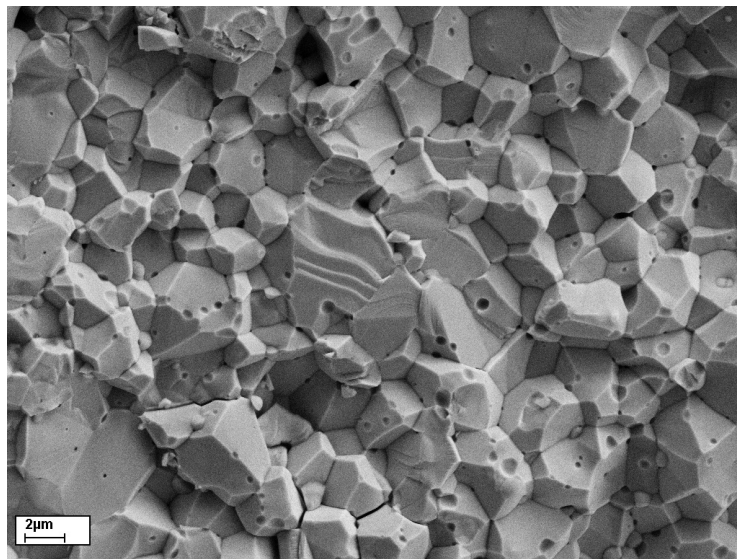
En la Fig. 3.15 se presenta la imagen obtenida en el microscopio óptico de la muestra con composición cerámica  $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$  (B1\*\*, 1300°C, 1h, Tabla 2.1). La calidad de la microfotografía no es muy buena (regiones difusas) debido a que la superficie de las muestras no fueron debidamente preparadas (pulidas). Esta desventaja es propia de los microscopios ópticos.



**Figura 3.15:** Microfotografía óptica de una muestra cerámica a base de  $SnO_2$ , B1\*\* (1300°C) con una magnificación x40.

A pesar de este inconveniente, se observa que la muestra presenta microestructura granular. Esto prueba (Fig. 3.15) que la muestra está formada por granos, lo cual es una observación adecuada a los conceptos acerca de la naturaleza de estos materiales. Analizando esta microfotografía, el tamaño de los granos es de aproximadamente  $2 - 3 \mu\text{m}$ .

En la Fig. 3.16 se muestra una imagen de cerámica a base de dióxido de estaño (Muestra B1\*\*,  $1300^\circ\text{C}$ ) obtenida usando MEB. A pesar de ser la misma muestra, es notorio que la calidad en MEB es mucho mejor aunque se trate de una muestra no preparada (fracturada y sin pulir). En la Fig. 3.16 es posible estimar que el tamaño de los granos es del orden de  $2 - 5 \mu\text{m}$ .



**Figura 3.16:** Microfotografía óptica de una muestra cerámica a base de  $\text{SnO}_2$ , B1\*\* ( $1300^\circ\text{C}$ ) obtenida usando MEB.

Claramente es posible ver en la Fig. 3.16 que el material tiene estructura granular y además es bastante densa (los granos están bastante juntos entre sí).

# Capítulo 4

## Conclusiones

Fueron obtenidos varios materiales cerámicos a base de dióxido de estaño con diferentes dopantes y se realizó el estudio de sus propiedades eléctricas. Todas las muestras de esta investigación tienen dependencia no-lineal de la densidad de corriente  $J$  como función del campo eléctrico  $E$ . Esta característica no-lineal se puede aproximar por la expresión  $J = BE^\beta$ , donde  $B$  es una constante y  $\beta$  es el coeficiente de no-linealidad. La cerámica con dichas características es aplicable para fabricar varistores. La cerámica obtenida con mejores propiedades eléctricas tiene composición química (% mol.)  $94SnO_2 - 5CoO - 0.5Nb_2O_5 - 0.5Cr_2O_3$  y fue sinterizada a una temperatura de  $1300^\circ C(1h)$ . Para esta cerámica el coeficiente de no-linealidad es  $\beta = 42$ , un campo eléctrico  $E_1 = 5300V/cm$  y densidad de corriente a campos electricos bajos  $J_{100} = 2.5 \times 10^{-9} A/cm^2$ . Estos parámetros son comparables con los de los varistores comerciales a base del óxido de zinc.

Mediante este trabajo de investigación se muestra que la tecnología utilizada y los parámetros ambientales para la fabricación de materiales cerámicos para varistores no influye de manera significativa a las propiedades eléctricas de los materiales obtenidos, específicamente el coeficiente de no-linealidad. Sin embargo, dichos parámetros no controlados (cantidad de oxígeno, diferencia entre los compuestos de dopantes, proceso de mezclado) influyen en la obtención de cerámica con pequeñas variaciones en las propiedades eléctricas entre muestras cerámicas con la misma composición.

Fué demostrado que los parámetros eléctricos de los materiales cerámicos obtenidos son sensibles al tipo y cantidad de dopantes  $In_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ .

El dopante de  $In_2O_3$  decrementa la conductividad en campos eléctricos bajos y disminuye la corriente de fuga en el varistor. Así mismo, el coeficiente de no-linealidad se mantiene elevado ( $\beta = 36$ ). Al incremento de la cantidad de  $In_2O_3$  se observa que crece el campo eléctrico  $E_1$ , que corresponde a densidad de corriente  $1mA/cm^2$ . El dopante  $In_2O_3$  puede ser útil para crear varistores de alto voltaje a base de  $SnO_2$ .

Se observó que el óxido de bismuto  $Bi_2O_3$  como dopante no influye significativamente en los parámetros eléctricos de la cerámica para varistores, sin embargo, el coeficiente de no-linealidad se mantiene alto ( $\beta \simeq 40$ ). Los experimentos mostraron



que el incremento de la cantidad de oxido de cobalto desde 0.2 % hasta 10 % mol. incrementa la no-linealidad de la curva característica  $J(E)$  y aumenta la densidad del material.

Para trabajos futuros se propone el uso de la cerámica (% mol.)  $94SnO_2 - 5Co_3O_4 - 0.05Nb_2O_5 - 0.05Cr_2O_3$  como composición básica ya que tiene características eléctricas  $I(V)$  comparables con los de los varistores comerciales a base del óxido de zinc (alto coeficiente de no-linealidad). También resulta interesante variar los porcentajes de dopantes de  $In_2O_3$  en la composición  $SnO_2 - Co_3O_4 - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - In_2O_3$  y estudiar su posible aplicación en materiales ohmicos de precisión.

Debido a las características físicas del horno tubular Lindberg Blue, éste puede utilizarse para sinterizar bajo diferentes atmósferas, por lo que existe la posibilidad de que un estudiante de licenciatura de la Universidad Tecnológica de la Mixteca pueda realizar un proyecto de tesis para el diseño de un dispositivo que permita la circulación de mayor cantidad de aire a través del horno tubular.

Resulta interesante el diseño de un dispositivo para el control de la presión de compactación de polvos cerámicos, ya que existe una variación significativa en el proceso manual que se realiza actualmente.

# Bibliografía

- [1] J.P.McKelvey. FISICA del Estado Solido y de Semiconductores. Ed.LIMUSA. Mexico D.F. (1996).
- [2] D.R.Clarke. *Varistor Ceramics*. J.Am.Ceram.Soc. 82, [485 - 502] (1999).
- [3] M. Peiteado. *Varistores cerámicos basados en oxido de zinc*. Bol.Soc.Esp.Ceram.V. 44, [77-87] (2005).
- [4] A.Fernández-Martin. *Instrumentación Electrónica*. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica de Telecomunicaciones de Madrid. Madrid, España (1990).
- [5] J.M.Ferrero-Corral. *Instrumentación Electrónica*. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, España (1991).
- [6] M. Matsuoka. *Non-ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics*. Japan.J.App.Phy. 10, [736-746] (1971).
- [7] A.B. Glot. *A model of non-Ohmic conduction in ZnO varistors*. J.Mater.Sci. 17, [755-765] (2006).
- [8] G. Ramírez-Lucero. *Obtención de un cerámico varistor a base de  $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Sb}_2\text{O}_5$* . Universidad Tecnológica de la Mixteca. Huajupan de León, Oax.
- [9] A.B.Glot, A.P. Zoblin. *Non-ohmic conductivity of tin dioxide ceramics*, Neo.Mater. 25, No.2, 1989, pp. 274-276.
- [10] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela. *A new  $\text{SnO}_2$ -based varistor system*, J.Mater.Sci.Lett. 14, [692-694] (1995).
- [11] A.C. Antunes, S.R.M. Antunes, S.A. Pianaro, M.R. Rocha, E. Longo, J.A. Varela. *Nonlinear electrical behavior of the  $\text{SnO}_2 - \text{CoO}_4 - \text{Ta}_2\text{O}_5$  system*, J.Mater.Sci.Lett. 17, [577-579] (1998).
- [12] C.P. Li, J.F. Wang, W.B. Su, H.C. Chen, W.X. Wang, D.X. Zhuang and L. Xu. *Nonlinear electrical properties of cobalt doped  $\text{SnO}_2 - \text{Ni}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  varistors*, Europ.J.App.Phy. 16, [3-9] (2001).
- [13] G.F. Menegotto, S.A. Pianaro, A.J. Zara, S.R.M Antunes, A.C. Antunes. *Varistor behavior of the system  $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$* , J.Mater.Sci. 13, [253-256] (2002).

- [14] M.O. Orlandi, P.R. Bueno, E.R. Leite, E. Longo. *Nonohmic behavior of SnO<sub>2</sub> – MnO<sub>2</sub>-Based ceramics*, Material Research 6, [279-283] (2003).
- [15] S.R. Dhage, Violet Samuel and V. Ravi. *Varistor based on doped SnO<sub>2</sub>*, Journal of Electroceramics 11, [81-87] (2003).
- [16] A.B. Glot, I.A. Skuratovsky. *Non-Ohmic conduction in tin dioxide based varistor ceramics*. Mater.Chem.Phy. 99, [487-493] (2006).
- [17] A.B. Glot. *Ceramics Materials Research Trends*. Chapter 10, pp. 227-273. Nova Science Publisher, Inc, Hauppauge, NY, USA, 2007.p.
- [18] Einzenger, R. Appl Surf Sci. 1978, 1, 329-340.
- [19] M.R. Cássia-Santos, V.C. Sousa, M.M. Oliveira, F.R. Sensato, W.B. Bacelar, J.W. Gomes, E. Longo, E.R. Leite, J.A. Varela. *Recent research developmen in SnO<sub>2</sub>-based varistor*. Mater.Chem.Phy. 90, [1 - 9] (2005).
- [20] A.I. Ivon, R.I. Lavrov, A.B. Glot. *High-current measurement of the grain resistivity in zinc oxide varistor ceramics*. Ceram.Int. 39 [6441-6447] (2013).
- [21] I. Skuratovsky, A.B. Glot, E. Di Bartolomeo, E. Traversa, R. Polini. *The effect of humidity on the voltage-current characteristic of SnO<sub>2</sub> based ceramic varistor*. J.Europ.Ceram.Soc.24, [2597-2604] (2004).
- [22] P. Bueno, J.A. Varela, E. Longo. *SnO<sub>2</sub>, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature*. J.Europ.Ceram.Soc. 8, [505-529] (2008).
- [23] T.P. Gupta. *Aplication of zinc oxide varistors.*, J. Am. Ceram. Soc. 73, [1817-1840] (1990).
- [24] A.B. Glot, A.P. Sandoval-García, A.V. Gaponov, R. Bulpett, B.J. Jones, G. Jimenez-Santana. *Electronic properties of SnO<sub>2</sub>-based ceramics with double function of varistor and humidity sensor*. Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J. 10, [21-32] (2008).
- [25] A. Mosquera, J.A. Varela, J.E. Rodriguez-Páez. *Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO<sub>2</sub>*. Bol.Soc.Esp.Ceram.V. 54, [17-20] (2006).
- [26] A. Aguilar-Martínez, M.I. Pech Canul, M.B. Hernández, A.B. Glot, Edén Rodríguez and L. García Ortiz. *Effect of sintering temperature on the electric properties and microstructure of SnO<sub>2</sub> – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistor ceramic*. Ceram. Int. V. 39, [4407-4412] (2013).
- [27] A.N. Bondarchuk, A.B. Glot. *Transformation of current limiting effect into varistor effect in tin dioxide based ceramics*, J. Phys. D: Appl. Phys. V. 41, (2008).
- [28] Zhen-Ya Lu, A.B. Glot, A.I. Ivon, Zi-Yan Zhou. *Electrical properties of new tin dioxide varistor ceramics at high currents*,

- [29] A. N. Bondarchuk, A. B. Glot, S.V. Mazurik, M. Marquez-Miranda, and G. Jimenez-Santana. *Capacitance-vs-voltage and frequency characteristics of SnO<sub>2</sub> – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics*, Eur. Phys. J: Appl. Phys. V. 48, [1-6](2009).
- [30] G.E. Pike, *Grain Boundaries in Semiconductors*. Proc. Mater. Elseiver, [369-379] (1982) .
- [31] A.N. Bondarchuk, A.B. Glot, F. Feria Silva. *Influencia de tratamiento térmico en características de varistor cerámico SnO<sub>2</sub> – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, Universidad Autónoma del Estado de México (14-18 de Febrero, 2011), Toluca (México).
- [32] A. B. Glot, A.N. Bondarchuk, A.I. Ivon, L. Fuentes, J.A. Aguilar-Martínez, M.I.Pech-Canul, N. Pineda-Aguilar. *Influence of Joule heating on varistor behavior in SnO<sub>2</sub> – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics*. XIX International Conference on Extractive Metallurgy (19-21 May, 2010), Saltillo, Coahuila (México).