

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

Conducción eléctrica no óhmica en cerámica a base de dióxido de estaño

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN FÍSICA APLICADA

PRESENTA:

ZURIEL AQUINO SANTIAGO

DIRECTOR:

DR. OLEXANDR GLOT

HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA, MÉXICO

JULIO 2017

*A mis padres Reyes y Reynalda,
a mis hermanos Reyes y Lucero,
y a mis abuelos.*

La armonía de mi naturaleza.

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a mis padres, Reyes Aquino Santiago y Reynalda Santiago Hernández por su apoyo absoluto en el transcurso de mi formación académica y humana. Asimismo, a mis hermanos por su comprensión de mi ausencia durante los últimos cinco años.

Al Dr. Olexandr Glot, por aceptar dirigir mi tesis, por compartirme sus conocimientos, por su valioso tiempo y asesoramiento en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. R. Bulpett por su apoyo en la obtención de las micrografías electrónicas de barrido en Brunel University London.

Al Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez por su amable disponibilidad de colaboración en la Universidad Tecnológica de la Mixteca.

A mis sinodales, L.F.M. Gustavo Jiménez Santana, Dr. Iván René Corrales Mendoza y Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez por la revisión, observaciones y sugerencias realizadas.

A todos mis profesores por guiar mi preparación profesional, en particular, a los profesores Dr. Rafael Martínez Martínez, Dr. Salomón Gonzáles Martínez, Dr. Ricardo Rosas Rodríguez, M.C. Maxwell Gustavo Jiménez Escamilla, Dr. Agustín Santiago Alvarado, Dra. Irma Salinas Pérez, L.F.M. Juan Carlos Mendoza Santos y el M. C. Juan Luis Hernández López.

A mis compañeros de clase por compartir experiencias memorables y a todas aquellas personas que hicieron posible que la Universidad Tecnológica de la Mixteca, mi alma mater, funcionara durante mi estancia.

Resumen

En este trabajo de tesis se muestran los efectos de conducción no óhmica en cerámicas a base de SnO₂ en el sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Bi₂O₃ después de tratamientos térmicos (a temperaturas en el rango de 200-1000 °C). Los resultados indican que los parámetros eléctricos (obtenidos con electrodos de grafito) de las cerámicas sinterizadas no cambiaron significativamente después de cada tratamiento térmico aplicado. Estas cerámicas presentaron una relación densidad de corriente - campo eléctrico ($j - E$) no lineal con coeficientes de no linealidad β (el cual se define como $\beta = \ln(j) / \ln(E)$) en el rango 12-30 y campos eléctricos E_1 entre 658-842 V·cm⁻¹ a una densidad de corriente 10⁻³ A·cm⁻². Así mismo, se observó el decremento de la capacitancia y el aumento de la conductancia en el rango de frecuencias de 10-2000 Hz (con corriente alterna de amplitud de voltaje 0.5 V). En relación a la microestructura, las micrografías electrónicas de barrido mostraron la estructura típica de varistores con tamaños de granos menores a 20 μm aproximadamente. También, los coeficientes de no linealidad β (obtenidos con electrodos de grafito) de las cerámicas sinterizadas cambiaron significativamente después de la aplicación de electrodos de plata a 800 °C. De la misma manera, los campos eléctricos E_1 aumentaron 50 V·cm⁻¹ aproximadamente. Finalmente, se logró usar el grafito como electrodos para la obtención de las curvas $j - E$ de las cerámicas.

Índice general

Agradecimientos	v
Resumen	vii
Índice general	ix
Índice de figuras	xi
Índice de tablas	xii
Introducción	1
Planteamiento del problema	2
Objetivos	3
Justificación	3
1. Cerámicas a base de SnO₂ para aplicación como varistor	5
1.1 Proceso de elaboración de cerámicas	5
1.1.1 Mezcla de óxidos y prensado de polvos cerámicos	6
1.1.2 Sinterización	6
1.1.3 Aplicación de los electrodos	7
1.2 Microestructura de la cerámica	7
1.3 Propiedades eléctricas de cerámicas con conducción eléctrica no óhmica.	9
1.3.1 Curva densidad de corriente – campo eléctrico de cerámicas	9
1.3.2 Barrera de potencial de un límite de grano	12
1.3.3 Teoría de percolación	15
1.3.4 Capacitancia y conductancia en función de la frecuencia	18
2. Desarrollo experimental	21
2.1 Elaboración de cerámicas	21
2.1.1 Mezclado y prensado	21
2.1.2 Sinterización	22
2.1.3 Obtención de electrodos	22
2.2 Medición de las curvas corriente-voltaje	23
2.3 Medición de la capacitancia y conductancia	24
3. Análisis de resultados	25
3.1 Conducción eléctrica en cerámicas de diferentes composiciones	25
3.1.1 Curvas densidad de corriente – campo eléctrico de cerámicas	25
3.1.2 Microestructura de las muestras a base de SnO ₂	28
3.1.3 Tratamientos de 800 °C en las muestras a base de SnO ₂	30
3.2 Conducción eléctrica en cerámicas a base de SnO ₂ de una sola composición	32
3.2.1 Cerámicas tratadas en el rango 200 – 1000 °C	32
3.2.2 Curvas $j - E$ de un segundo conjunto de cerámicas	36
3.2.3 Microestructura	40
3.2.4 Capacitancia y conductancia en función de la frecuencia	41
4. Conclusiones	43
Trabajo a futuro	44

Referencias bibliográficas	45
Apéndices	49
A: Curvas $I - V$ obtenidas aplicando voltaje incrementado y disminuido	49
B: Curvas $j - E$ de la muestra B1G5-2 después de tratamientos de 800 °C	55
C: Curvas $j - E$ de cerámicas tratadas en el rango 200-1000 °C	57
D: Curvas $j - E$ de cerámicas con electrodos de Ag aplicados a 800 °C	63
E: Capacitancia y conductancia en función de la frecuencia.	69

Índice de figuras

1.1	Proceso de elaboración de cerámicas a base de SnO ₂	5
1.2	Ciclo térmico para la sinterización de las pastillas.	6
1.3	Microestructura (a) idealizada [10] y (b) real de la cerámica [15].	8
1.4	Relación densidad de corriente-campo eléctrico de la cerámica	9
1.5	Curvas $j - E$ de cerámicas a base de SnO ₂ en el sistema SnO ₂ -Co ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -Cr ₂ O ₃ sinterizadas a diferentes temperaturas [22].	11
1.6	Barrera de potencial en un límite de grano sin aplicación de voltaje [31].	12
1.7	Barrera de potencial de un límite de grano con la aplicación de un voltaje V [31].	13
1.8	Diagrama esquemático de energía del mecanismo de ionización de impacto por electrones de alta energía [4]	15
1.9	Esquema de (a) la red, (b) sitios y (c) enlaces.	16
1.10	Esquema del circuito equivalente de dos granos adyacentes con el límite de grano [40].	18
2.1	Ciclo térmico de sinterización en atmósfera abierta.	22
2.2	Ciclo térmico de la fabricación de electrodos de Ag.	23
3.1	Curvas $j - E$ de cerámicas de diferentes composiciones con electrodos de Ag: (1) B2G6, (2) GZ2, (3) B2G5B, (4) B2G5A-1 y (5) B2G5-2.	26
3.2	Curvas $j - E$ de cerámicas con electrodos de Ag: (1) B1G5-2 y (2) B1G7-2.	27
3.3	Micrografías electrónicas de barrido de la superficie (sin pulir) de cerámicas en el sistema SnO ₂ -CoO-Nb ₂ O ₅ -Cr ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃ con diferentes cantidades de Bi ₂ O ₃ : (a) 0.2 % mol en B1G5-2 y (b) 2.0 % mol en B1G7-2.	29
3.4	Curvas $j - E$ de la muestra B1G5-2 con electrodos de Ag: (1) original, (2) después de ser tratada térmicamente a 800 °C sobre la misma muestra y finalmente, (3) la misma muestra sometida a un segundo tratamiento de 800 °C.	30
3.5	Relación densidad de corriente-campo eléctrico iniciales de un conjunto de 10 muestras con electrodos de grafito.	33
3.6	Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-5 con electrodos de grafito: inicial y después de ser tratada a 800 °C sobre la misma muestra.	34
3.7	Curvas densidad de corriente-campo eléctrico iniciales de un conjunto de muestras.	36
3.8	Curvas $j - E$ de las cerámicas con electrodos de Ag	37
3.9	Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(2)-3, inicial y con electrodos de Ag sobre la misma muestra.	38
3.10	Micrografías electrónicas de barrido de la superficie (sin pulir) de cerámicas en el sistema SnO ₂ -CoO-Nb ₂ O ₅ -Cr ₂ O ₃ -Bi ₂ O ₃ con cantidades de 2% molar de CoO y 0.2% molar de Bi ₂ O ₃	40
3.11	Permitividad dieléctrica relativa en función de la frecuencia de las muestras: (1) B1G12(2)-1 y (2) B1G12(2)-4.	41
3.12	Conductividad en función de la frecuencia de las muestras: (1) B1G12(2)-1 y (2) B1G12(2)-4.	42

Índice de tablas

3.1	Parámetros eléctricos de un conjunto de cerámicas.	26
3.2	Parámetros eléctricos de un conjunto de cerámicas.	28
3.3	Parámetros eléctricos de la muestra B1G5-2 con electrodos de Ag.	31
3.4	Parámetros eléctricos de un conjunto de 10 muestras con electrodos de grafito (sin tratamiento térmico).	34
3.5	Parámetros eléctricos de un conjunto de 10 muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas con electrodos de grafito.	35
3.6	Parámetros eléctricos iniciales de un conjunto de muestras (sin tratamiento térmico).	37
3.7	Parámetros eléctricos de las cerámicas con electrodos de Ag.	39

Introducción

En años recientes, se ha dado una mayor importancia al estudio y la aplicación de los materiales cerámicos [1]. Principalmente, en la tecnología eléctrica y electrónica moderna, los dispositivos semiconductores (piezoeléctricos, dieléctricos, varistores, etc.) se han utilizado ampliamente. Específicamente, los varistores a base de ZnO son óxidos semiconductores con relación corriente-voltaje no lineal simétrica. En consecuencia, la aplicación predominante de estos dispositivos (varistores) se encuentra en la protección de los equipos eléctricos y electrónicos contra sobrevoltajes de pulso [2].

Los principales parámetros eléctricos que caracterizan a un varistor son el coeficiente de no linealidad $\beta = d \log(j) / d \log(E)$ y el campo eléctrico E_1 a una densidad de corriente fija (por ejemplo, $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) [3]. El parámetro β toma valores enteros e indica la pendiente de la curva densidad de corriente-campo eléctrico ($j - E$) a una densidad de corriente fija (comúnmente a $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). A medida que el parámetro β es más grande, el varistor es más eficiente en la protección de equipos eléctricos.

El desarrollo de varistores a base de óxido de zinc ha sido uno de los grandes éxitos de la cerámica funcional [4, 5]. El coeficiente de no linealidad β de los varistores a base de ZnO tiene valores entre 40-80 y el campo eléctrico E_1 puede variar en un intervalo amplio de aproximadamente $200\text{-}5000 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ [6]. El creciente uso de los varistores a base de ZnO, principalmente en equipos eléctricos de voltaje alto (mayor a 100 V) y voltaje bajo (3-60 V), abrió nuevas líneas de investigación a base de otros óxidos. Fue así como en el año 1989, se reportó la primera cerámica a base de SnO₂ en el sistema SnO₂-Bi₂O₃-Co₃O₄-BaO-Nb₂O₅ [7]. Este material presentó un valor de coeficiente de no linealidad $\beta = 20$ y campo eléctrico $E_1 = 3500 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Años más tarde, se obtuvieron cerámicas con coeficiente de no linealidad $\beta = 41$ y campo eléctrico $E_1 = 4000 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ en el sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃ [8]. También se presentaron los parámetros $\beta = 72$ y $E_1 = 18200 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ en el sistema SnO₂-CoO-Al₂O₃-Nb₂O₅ [9].

Los reportes indican que las cerámicas a base de SnO₂ presentan propiedades eléctricas semejantes a los varistores a base de ZnO, y además tienen la ventaja de utilizar menores concentraciones de agentes de dopado, menor degradación eléctrica (es decir, mayor tiempo de uso) y ciclos de tratamiento térmico más cortos durante su procesamiento [1, 10, 11]. La posibilidad de reemplazo del ZnO por SnO₂ como base de varistores motivó a una intensa investigación científica. De esta forma, se han reportado más de 300 artículos científicos sobre cerámicas a base de dióxido de estaño (según un análisis bibliográfico SciFinder durante el período de 1995 a 2009 [12]). Sin embargo, la aplicación factible de esta investigación ha sido dirigida a varistores de voltaje alto (mayor a 100 V), los cuales se utilizan principalmente en redes de suministro eléctrico. En menor grado, se han investigado cerámicas a base de SnO₂ de voltaje bajo (3-60 V) [13-16].

La importancia de los varistores de voltaje bajo es debido a su uso tecnológico, principalmente, en la industria automovilística, la industria de las comunicaciones y en los semiconductores electrónicos en general [3, 17]. Por tal motivo, es interesante estudiar cerámicas a base de SnO₂ con posible aplicación como varistor de voltaje bajo.

Planteamiento del problema

En los últimos años, se han desarrollado cerámicas a base de SnO₂ con la posibilidad de aplicación como varistores de voltaje bajo (3-60 V). Se reportó el valor del coeficiente de no linealidad $\beta = 10$ y el campo eléctrico $E_1 = 410 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ en el sistema SnO₂-CoO-Sb₂O₃ [14]. Sin embargo, la densidad de corriente j_{10} (a $10 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) registrada es del orden de $10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Posteriormente, se presentaron cerámicas con densidades de corrientes j_{10} más bajas (del orden de $10^{-9} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$), valores del coeficiente de no linealidad β entre 15-20 y campo eléctrico E_1 de $430\text{-}580 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ en el sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Bi₂O₃ [18]. De acuerdo a este último estudio, la adición del dopante Bi₂O₃ en el sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Bi₂O₃ tiene la función importante de disminuir el valor del campo eléctrico E_1 . Por consiguiente, en este trabajo se

plantea estudiar las propiedades eléctricas de materiales cerámicos a base de SnO₂ con posibles desviaciones de la ley de Ohm en campos eléctricos bajos (200-900 V·cm⁻¹) comparadas con los reportes previamente mencionados. Adicionalmente, se determinará la influencia de tratamientos térmicos (a temperaturas en el rango 200°C - 1000°C) sobre los parámetros eléctricos de las cerámicas en estudio.

Objetivos

Objetivo general

Analizar los efectos de conducción no óhmica en los materiales cerámicos a base de SnO₂ en el sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Bi₂O₃ después de tratamientos térmicos a temperaturas en el rango de 200 – 1000 °C.

Objetivos específicos

- 1.1 Obtener cerámicas a base de SnO₂ en el sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Bi₂O₃ con cantidades de 2% molar de CoO y 0.2% molar de Bi₂O₃. Así también, estudiar las propiedades eléctricas del material obtenido.
- 1.2 Analizar los efectos de los tratamiento térmicos (en el rango de 200-1000°C) sobre las curvas densidad de corriente-campo eléctrico y estudiar la posibilidad de optimizar los parámetros del tratamiento térmico empleado en la obtención de electrodos de Ag.
- 1.3 Utilizar grafito como posible electrodos de las cerámicas obtenidas.
- 1.4 Estudiar la conductancia y capacitancia a corrientes alternas en el rango de frecuencias de 10-2000 Hz a 0.5 V.

Justificación

La cerámica a base de SnO₂ en el sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Bi₂O₃ presenta parámetros eléctricos factibles para uso tecnológico como varistores de voltaje bajo (3-60 V). Además, las cerámicas a base de SnO₂ comparadas con

el ZnO tiene ventajas industriales como la utilización de menores concentraciones de agentes de dopado, menor degradación eléctrica (es decir, mayor tiempo de uso) y ciclos de tratamiento térmico más cortos durante su procesamiento [1, 10, 11]. Por lo tanto, en este trabajo se estudiarán las propiedades eléctricas de cerámicas a base de SnO₂ en el sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Bi₂O₃. En consecuencia, este estudio puede ampliar el conocimiento científico sobre las cerámicas a base de SnO₂, así como, la posibilidad de aplicación como varistores de voltaje bajo.

Capítulo 1

Cerámicas a base de SnO₂ para aplicación como varistor

1.1 Proceso de elaboración de cerámicas

La obtención de cerámicas a base de SnO₂ se realiza en cuatro etapas presentadas en la figura 1.1. En la primera etapa, se obtienen los polvos cerámicos mediante el mezclado del SnO₂ y los dopantes (a menudo en proporciones de 99% y 1% molar respectivamente [7, 19, 20]) en una solución acuosa. En la segunda etapa, se prensan los polvos cerámicos en forma de pastillas. Enseguida, en la etapa tres, se obtienen las cerámicas después de la sinterización de los polvos compactados. En la última etapa, se aplican los electrodos de plata (Ag) sobre las cerámicas. De esta manera, en las subsecciones siguientes se explica detalladamente las etapas mencionadas.

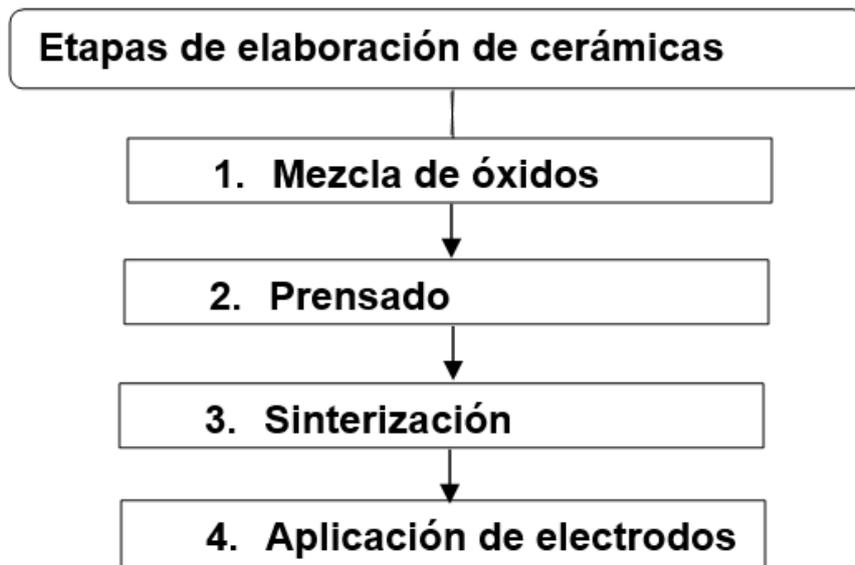


Figura 1.1. Proceso de elaboración de cerámicas a base de SnO₂.

1.1.1 Mezcla de óxidos y prensado de polvos cerámicos

El mezclado de los óxidos (dopantes y SnO_2) tiene como finalidad reducir el tamaño inicial del material granular y obtener el mayor grado posible de homogeneidad de la mezcla. Tradicionalmente, para llevar a cabo esta etapa, la mezcla de los dopantes y el dióxido de estaño se realizan mediante un método mecánico, el cual consiste en la molienda de los óxidos en agua destilada o en un medio alcohólico. Esta molienda se puede hacer por dos técnicas diferentes, la primera es de forma manual usando un mortero y un pilón, y la segunda opción es de manera automatizada utilizando un molino de bolas. Posteriormente los polvos cerámicos se secan en un horno a temperaturas menores de $150\text{ }^\circ\text{C}$.

1.1.2 Sinterización

La consolidación de los polvos cerámicos compactados se realiza en la etapa de sinterización, la cual se caracteriza por un ciclo térmico aplicado a los polvos cerámicos compactados. Así, para la formación de la microestructura de una cerámica, es muy importante considerar la temperatura máxima de sinterización, las tasas de enfriamiento y la atmósfera en la cual se realiza [21]. En la figura 1.2 se muestra el esquema del ciclo térmico, se pueden diferenciar tres regiones en función de la temperatura aplicada.

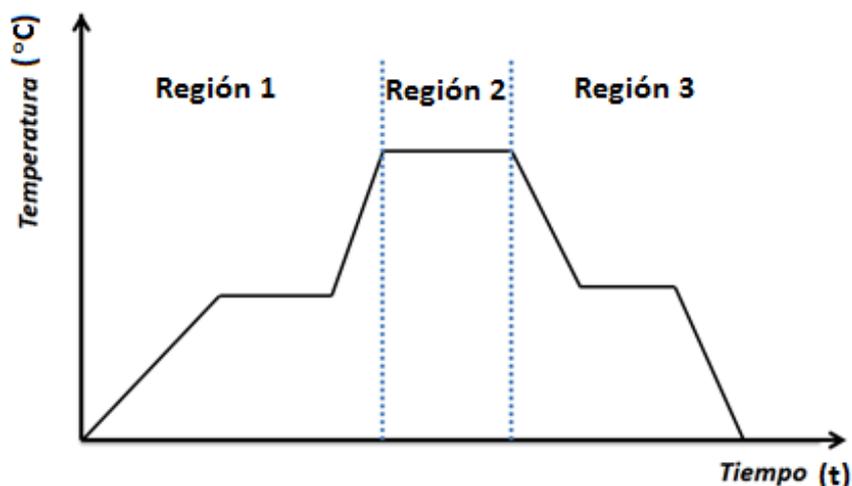


Figura 1.2. Ciclo térmico para la sinterización de las pastillas.

En la región 1 se observan tasas de calentamiento, enseguida, la región 2 presenta la temperatura máxima del ciclo térmico, y finalmente, la región 3 muestra tasas de enfriamiento. La elección de la temperatura máxima de sinterización se encuentra en el rango 1200 °C - 1400 °C [22-24]. Referente a las tasas de calentamiento y enfriamiento, se seleccionan en el intervalo 1-10 °C·min⁻¹. También, es importante mencionar que la sinterización se hace en atmósfera abierta (el oxígeno tiene una función muy importante en la determinación de las propiedades eléctricas de las cerámicas, por ejemplo, en el aumento del coeficiente de no linealidad β [23, 25, 26]).

1.1.3 Aplicación de electrodos

Los electrodos deben satisfacer en gran medida los siguientes requisitos, en primer lugar, deben presentar una resistencia eléctrica baja. Como segundo requisito, los electrodos no deben tener una capa de transición entre la cerámica y el metal, es decir, sin una interfaz material, la cual cambia la relación densidad de corriente-campo eléctrico ($j - E$) de la cerámica a densidades de corriente mayores a 10⁻² A·cm⁻². En tercer lugar, deben mostrar un acoplamiento uniforme entre el electrodo y la superficie de la muestra [27]. Bajo estas condiciones, la plata (Ag) es el material mayor empleado para la fabricación de electrodos en cerámicas a base de SnO₂.

Por otra parte, el proceso de fabricación de electrodos de Ag consiste en dos pasos. Primero, se cubren las dos superficies circulares de las cerámicas con pasta de plata. Segundo, las cerámicas cubiertas se someten a un tratamiento térmico (comúnmente a 800 °C) en atmósfera abierta.

1.2 Microestructura de la cerámica

La obtención de la microestructura se realiza mediante la sinterización del SnO₂ dopado con óxidos en cantidades menores a 2 % molar [14]. Básicamente, la microestructura de las cerámicas está constituida por granos, los cuales están confinados por fronteras llamadas límites de grano. De esta manera, el proceso

de sinterización tiene un papel importante en el tamaño de grano promedio de una determinada composición. A medida que se incrementa la temperatura máxima de sinterización, el tamaño de grano promedio aumenta [22].

La microestructura bidimensional idealizada de una cerámica se presenta en la figura 1.3-(a). El esquema consiste de granos hexagonales con tamaño d y sus correspondientes límites de grano. También, se observa que los electrodos de la cerámica son paralelos entre si y están separados por una distancia D . Un punto importante para entender la importancia del tamaño de grano en la cerámica se debe a la relación entre el tamaño de grano y los límites de granos, a medida que el grano disminuye de tamaño, el número de límites de grano aumenta en la microestructura. Por último, la flecha negra indica la dirección del flujo de corriente entre los electrodos (figura 1.3-(a)).

A pesar de que se han propuesto varios modelos matemáticos para describir el transporte eléctrico en los varistores [12, 28, 29], la microestructura real de una cerámica es considerablemente más compleja que la representación idealizada. En la figura 1.3-(b) se presenta una micrografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido (MEB) (Topcon- SM 300) de una cerámica a base de SnO_2 . Se observan granos de tamaños casi homogéneos. Así mismo, los límites de granos están bien definidos con formas irregulares. También, en la figura 1.3-(b) se visualiza un poro cercano al límite de grano, esto sin descartar la posibilidad de un número mayor de poros en la muestra.

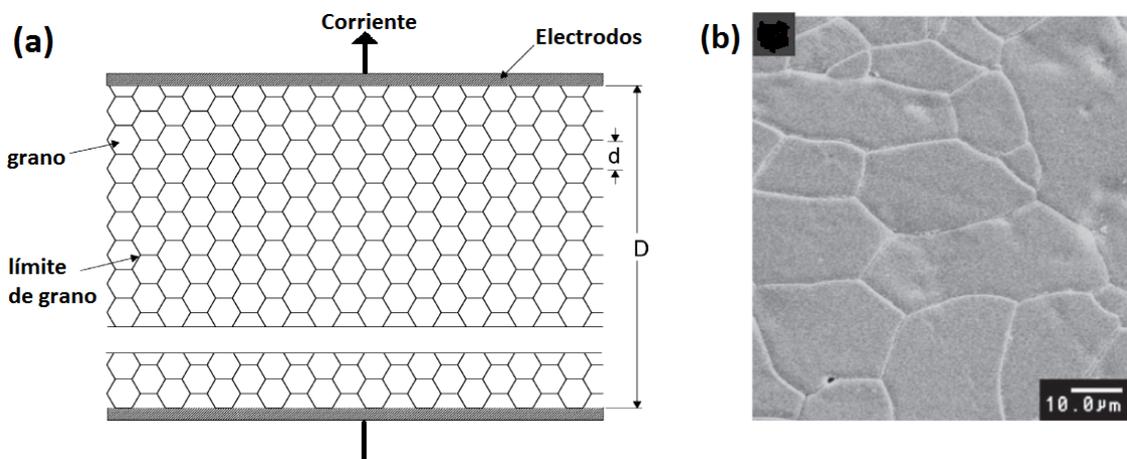


Figura 1.3. Microestructura (a) idealizada [10] y (b) real de la cerámica [15].

1.3 Propiedades eléctricas de cerámicas con conducción eléctrica no óhmica.

1.3.1 Curva densidad de corriente-campo eléctrico de cerámicas

Las curvas corriente-voltaje de las cerámicas se obtienen de manera experimental con una unidad de voltaje alto para corrientes menores a 10^{-3} A y se utiliza un generador de pulsos de voltaje para corriente mayores a 10^{-3} A debido a las limitaciones de la unidad de voltaje alto [30]. En la figura 1.4 se presenta la curva $j - E$ típica, la cual se puede obtener de manera reversible, es decir, la curva $j - E$ se obtiene ya sea realizando mediciones a partir de la aplicación de un voltaje mínimo hasta un voltaje máximo (por ejemplo de 1 V a 80 V) o a la inversa, partiendo de un voltaje máximo hasta un voltaje mínimo.

Se observa en la figura 1.4 una relación no lineal entre la densidad de corriente y el campo eléctrico, sin embargo, la curva $j - E$ no lineal se puede acotar en tres regiones diferentes. El primer intervalo corresponde a la región de "pre-ruptura", el segundo acotamiento pertenece a la "ruptura". La tercera región, se denomina "pos-ruptura".

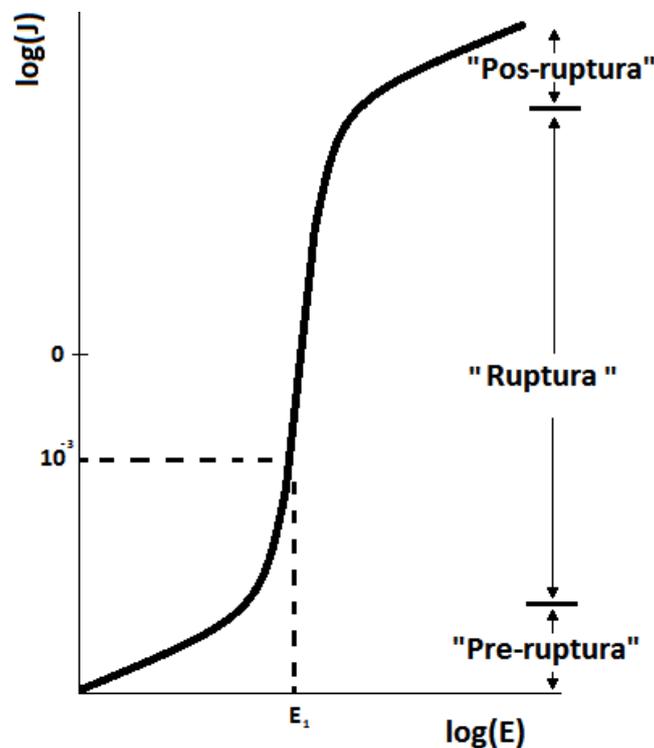


Figura 1.4. Relación densidad de corriente-campo eléctrico de la cerámica.

En la región de pre-ruptura, la curva $j - E$ obedece la ley de Ohm ($j = \sigma E$, donde σ es la conductividad eléctrica). En esta región, la conducción eléctrica es controlada por los límites de granos. Respecto a los parámetros eléctricos, la densidad de corriente j_{10} (medida a un campo eléctrico fijo de $10 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) y la conductividad eléctrica σ caracterizan la región de pre-ruptura. Por el contrario, en la región de ruptura (altamente no lineal), un cambio pequeño en el campo eléctrico causa un incremento grande en la densidad de corriente. Sin embargo, al igual que en la pre-ruptura, la conducción eléctrica es controlada por los límites de granos. A menudo, la relación $j - E$ no lineal se expresa en términos de la ley de potencia empírica [4]:

$$j = AE^\beta \quad (1)$$

donde j es la densidad de corriente, E el campo eléctrico, β el coeficiente de no linealidad de la cerámica y A una constante dependiente de la microestructura del material (relaciona a la resistencia eléctrica del material).

El grado de no linealidad de las curvas $j - E$ se estima con el coeficiente empírico de no linealidad β . Básicamente, el coeficiente β es la pendiente de la curva $\log(j) - \log(E)$ a una densidad de corriente fija. La elección de la densidad de corriente fija depende del rango de la región de ruptura, comúnmente se utiliza $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Entonces, el coeficiente β se define como:

$$\beta = \frac{d(\log(j))}{d(\log(E))} \quad (2)$$

En la práctica, el coeficiente empírico β se estima entre dos puntos de la región de ruptura de las curvas $j - E$ y se expresa como sigue:

$$\beta = \frac{\log(j_2/j_1)}{\log(E_2/E_1)} \quad (3)$$

donde E_1 y E_2 son campos eléctricos a densidades de corrientes j_1 y j_2 respectivamente, siempre y cuando $j_2 > j_1$. Un caso particular surge cuando $j_1 = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $j_2 = 10^{-2} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, la expresión (3) se simplifica como sigue:

$$\beta = \frac{1}{\log(E_2/E_1)} \quad (4)$$

Otro parámetro eléctrico que caracteriza a la región de ruptura es el campo eléctrico E_1 (figura 1.4), el cual se mide a una densidad de corriente fija (por ejemplo $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Este parámetro E_1 tiene una relación directa con el tamaño de grano promedio. A medida que el tamaño de grano promedio es menor, mayor es el número de límites de granos, es decir, mayor número de resistencias debido a que los límites de granos controlan la conducción eléctrica. En consecuencia, el incremento del número de límites de grano aumenta el valor del campo eléctrico E_1 .

En relación a lo mencionado previamente, la figura 1.5 muestra cuatro curvas $j - E$ de cerámicas a base de SnO_2 en el sistema $\text{SnO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas [22]. Se observa el incremento del campo eléctrico E_1 a medida que la temperatura máxima de sinterización disminuye. Esto indica que el tamaño de grano promedio disminuye a medida que la temperatura máxima de sinterización es menor.

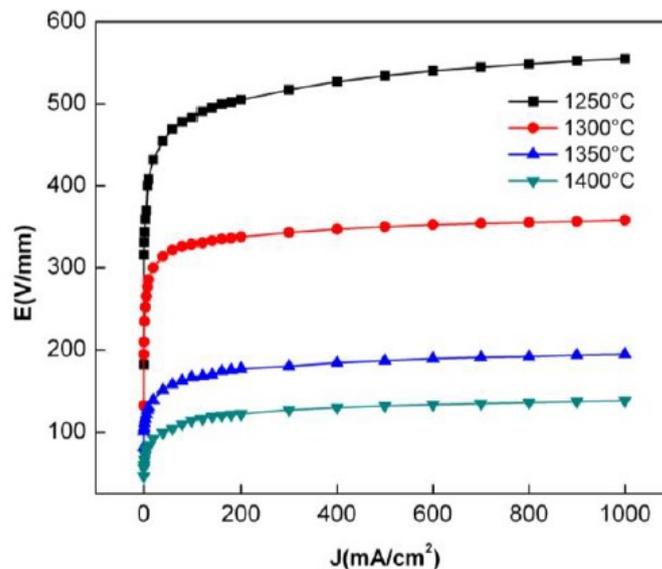


Figura 1.5. Curvas $j - E$ de cerámicas a base de SnO_2 en el sistema $\text{SnO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas [22].

Finalmente, en la región de pos-ruptura, la curva $j - E$ del material es lineal [2, 4]. En esta región, la conducción eléctrica está controlada principalmente por la resistividad de los granos. Y a su vez, la resistividad de los granos es debido al óxido como base de la cerámica (por ejemplo, ZnO o SnO_2), es decir, la base tiene la función de moderador de corriente [7, 8, 19].

1.3.2 Barrera de potencial de un límite de grano

Las curvas $j - E$ son controladas por una barrera electrostática en el límite de grano. En la figura 1.6 se muestra la barrera de potencial electrostática en un límite de grano sin la aplicación de voltaje. Se observa el nivel de energía de la banda de valencia máxima E_V , la banda de conducción mínima E_C y el nivel de Fermi E_F . Respecto a las distancias energéticas, ϕ_{B0} corresponde a la altura de la barrera de potencial electrostático y ζ se define como la energía entre el nivel de Fermi y la banda de conducción mínima (ζ se mide fuera de las regiones de deflexión, es decir, externo a la zona $2d$, donde d es la anchura de las regiones izquierda y derecha del límite de grano mostradas en la figura 1.6). Finalmente, n_{t0} es la densidad superficial de electrones en el límite.

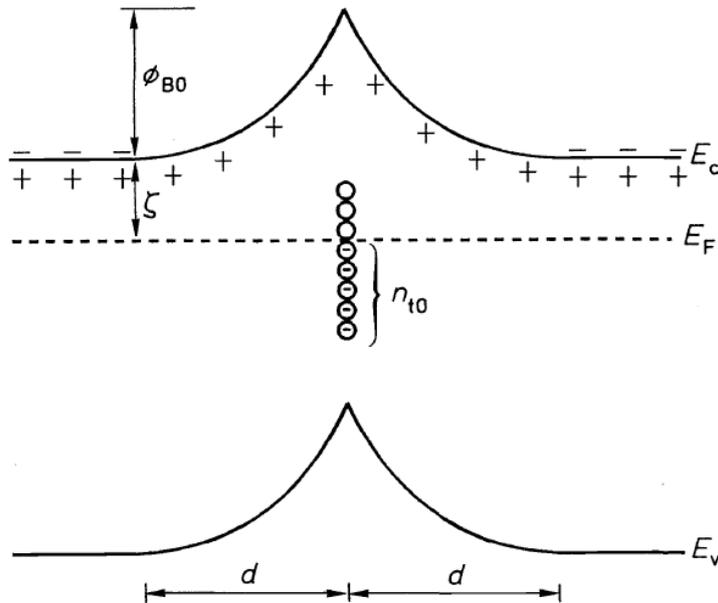


Figura 1.6. Barrera de potencial en un límite de grano sin aplicación de voltaje [31].

Cuantitativamente, la magnitud de la energía potencial de la barrera ϕ_{B0} se puede obtener con la siguiente expresión:

$$\phi_{B0} = \frac{e^2 n_{t0}}{8\epsilon\epsilon_0 N_d}, \quad (5)$$

y la anchura d se evalúa con:

$$d = \frac{n_{t0}}{2N_d} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 \phi_{B0}}{N_d e^2}}. \quad (6)$$

El modelo previamente mencionado se conoce como una doble barrera de Schottky y el mecanismo por el cual la corriente fluye a través del límite es generalmente consistente con un proceso de emisión termoiónica. Este modelo establece la dependencia del transporte de electrones con el voltaje a través del límite de grano. La doble barrera de Schottky es adecuada para describir la región de pre-ruptura de las curvas corriente-voltaje y su dependencia en la temperatura [4]. Así, la densidad de corriente que cruza por la doble barrera de Schottky se puede expresar como:

$$j = A \exp\left(-\frac{\zeta + \phi_B}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)\right] \quad (7)$$

donde A es la constante de Richardson, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Sin embargo, es importante destacar que este simple modelo no puede representar de forma realista las grandes no linealidades exhibidas por varistores [32]. Posteriormente, en la literatura se mostró que ocurre otro fenómeno en la región limítrofe del grano, esto es la generación de portadores minoritarios por electrones altamente energéticos en la región de deflexión [33]. Este fenómeno se explica con la ganancia o pérdida energética de los electrones cuando pasan la barrera de potencial. La mayoría de los electrones que atraviesan la barrera de potencial pierden el exceso de energía rápidamente por la emisión de fonones ópticos y permanecen cerca de la banda de conducción mínima E_c (los electrones se definen como e_{th} en la figura 1.8). No obstante, una pequeña fracción de electrones no pierden su energía por esta vía, estos electrones adquieren una gran energía cinética (definidos como e_h en la figura 1.8) y pueden colisionar con electrones de la banda de valencia, así por ionización de impacto, nuevos electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. La generación de nuevos electrones deja huecos cargados positivamente en la banda de valencia. Por consiguiente, los electrones atrapados en el límite se mueven rápidamente hacia los huecos. De esta forma, este proceso reduce la carga neta atrapada en el límite y así, como consecuencia, se reduce la barrera de potencial ϕ_{B0} .

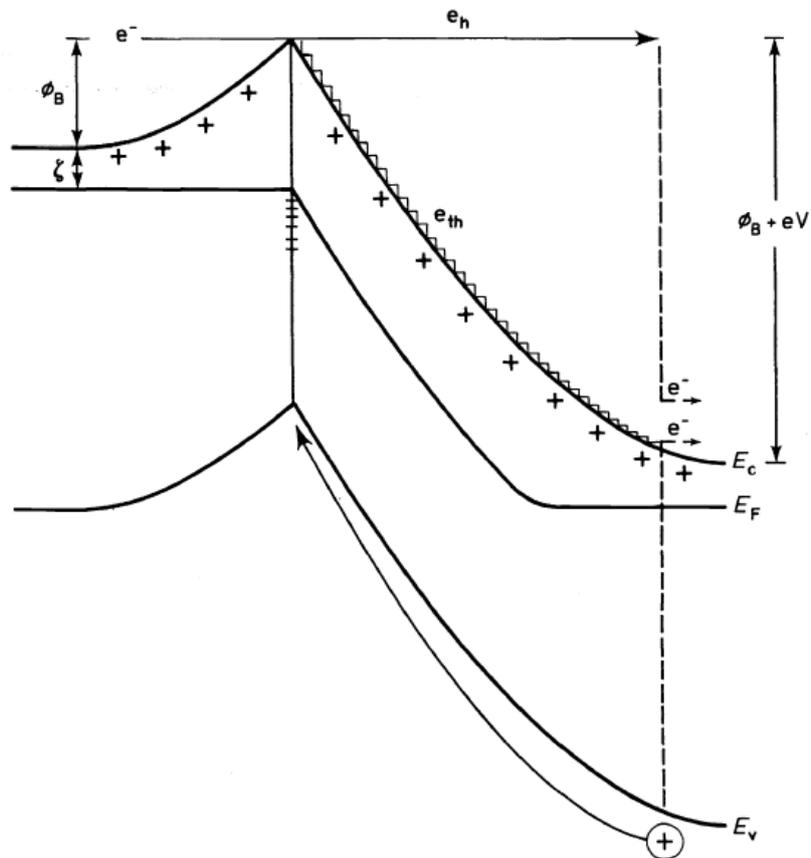


Figura 1.8. Diagrama esquemático de energía del mecanismo de ionización de impacto por electrones de alta energía [4].

A pesar de que los modelos de la barrera de potencial en un límite de grano son importantes para el efecto del varistor, las cerámicas reales se forman de un gran número de límites de granos no idénticos, así, los efectos a gran escala pueden complicar el análisis de las curvas corriente-voltaje [34]. De esta manera, la teoría de percolación surge como un método para calcular la conducción eléctrica de estos sistemas desordenados como se detallará en el siguiente apartado.

1.3.3 Teoría de percolación

En la literatura matemática, el término percolación se introdujo por Broadbent y Hammersley en 1957 [35], cabe destacar que esta disciplina resultó aplicable en la sistemas físicos no homogéneos [36]. Originalmente, la percolación se trató como la propagación de partículas fluidas a través de un medio aleatorio. Estos términos (fluido y medio) se definieron de manera general, es decir, un fluido

puede ser un líquido, vapor, flujo de calor, corriente eléctrica, un sistema solar, etc. Respecto al medio, puede ser el espacio poroso de la roca, una cerámica, una serie de árboles o el universo [37, 38]. De esta forma, la propagación del fluido a través del medio aleatorio se le conoce percolación (curiosamente, el nombre percolación surge de la comparación del proceso con el flujo de café en un percolador).

En términos generales, la propagación de un fluido a través de un medio desordenado implica algunos elementos aleatorios, pero el mecanismo subyacente para esto podría ser dos casos muy diferentes. El primer caso, la aleatoriedad se atribuye al fluido, es decir, las partículas fluidas determinan la trayectoria en el medio (este proceso es parecido a la difusión [39]). En el segundo caso, la aleatoriedad se atribuye al medio, por ello, el medio dicta las trayectorias de las partículas. Este último caso fue la nueva situación que fue considerada por Broadbent y Hammersley (1957).

La teoría de percolación se enfoca a dos problemas en una red (figura 1.9-(a)). El primer problema corresponde a la percolación de enlaces en la red (figura 1.9-(c)). Estos enlaces pueden estar abiertos (permiten el flujo del líquido en ambas direcciones) aleatoriamente e independientemente del resto de enlaces de la red, de esta forma, se asigna al enlace una probabilidad p de estar abierto. En el caso contrario, los enlaces pueden ser cerrados (no permiten el flujo del líquido), es decir, los enlaces tienen una probabilidad $1 - p$ de estar cerrados. Cuando un enlace abierto une a dos sitios se les nombra sitios conectados.

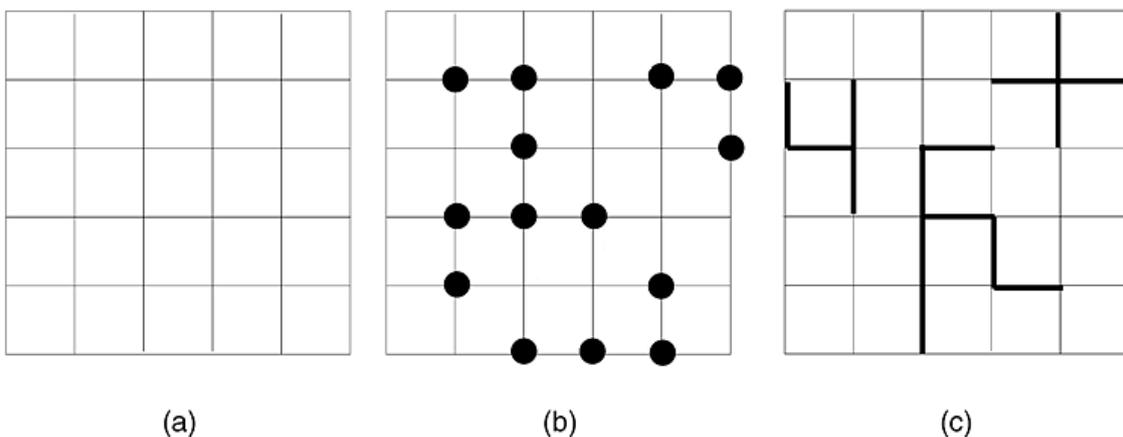


Figura 1.9. Esquema de (a) la red, (b) sitios y (c) enlaces.

Así, un conjunto de sitios conectados (sitios conectados por enlaces abiertos) se llama clúster. Si la red es de gran extensión y p es suficientemente pequeño (es decir, el número de enlaces abiertos en la red es pequeña), el tamaño de cualquier clúster es pequeño. Pero si $p \approx 1$, la red debe estar enteramente conectada por enlaces abiertos, presentando un número muy reducido de enlaces cerrados. Es importante mencionar el término umbral de percolación (o probabilidad crítica) p_c , en el cual aparecen al menos un clúster conectando la red de un extremo a otro. Para valores $p < p_c$, la red no está conectada de un extremo a otro, es decir no hay percolación en la red.

Ahora, se considera el segundo problema básico de la teoría de la percolación: la percolación de sitios (figura 1.9-(b)). En este caso, todos los enlaces permiten el flujo del líquido, y los sitios son los que pueden estar abiertos o cerrados. De igual manera, los términos estadísticos empleados en el problema de enlace se aplican al problema de enlaces. Es importante mencionar la diferencia entre el problema de enlaces y sitios, en el primero, un enlace conecta a dos sitios, a diferencia del segundo un sitio conecta cuatro enlaces.

La teoría de percolación se puede aplicar en el estudio de la conducción no óhmica de límites de granos no idénticos en cerámicas. Para ello, se supone que cada límite de grano se caracteriza por una altura de barrera φ , donde φ puede tomar valores entre φ_{min} y φ_{max} . Por consiguiente, la teoría de percolación es válida cuando la dispersión de la altura de la barrera $\Delta\varphi = \varphi_{max} - \varphi_{min}$ es grande ($\Delta\varphi \approx \varphi_{max}$). También, se considera que los granos y límites de granos de la cerámica constituyen una red de resistencias, donde los granos corresponden a los sitios de la red y los límites de granos a los enlaces de la red. Los límites de grano se modelan con resistencias lineales de valor $R = R_0 \exp(\varphi/kT)$ donde R_0 es una constante, φ la altura de la barrera de potencial, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Ahora, para explicar el mecanismo de conducción eléctrica de la cerámica, se considera que la red no tiene resistencias. Posteriormente, algunas resistencias con $\varphi < \varphi_1$ (donde $\varphi \approx \varphi_{min}$) se colocan en la red de forma aleatoria, pero aún no hay conducción eléctrica entre los electrodos, es decir, no hay percolación en la cerámica. Para un determinado número de resistencias

con $\varphi_1 < \varphi_c$ agregadas a la red se puede formar un clúster finito (el cuál no conecta la red de un extremo a otro). Si se incrementa gradualmente φ_1 y se colocan resistencias con incremento φ de forma aleatoria en los lugares vacantes en la red de resistencias, entonces para $\varphi_1 = \varphi_c$ habrá percolación en la cerámica, es decir, ocurrirá una conexión eléctrica entre los electrodos. De esta forma, la conductividad de la cerámica será proporcional a $\exp(-\sigma_c/kT)$. Los límites de grano con $\varphi \approx \varphi_c$ se denominan barreras clave. Así, la conductividad de la cerámica σ es controlada por las barreras claves con altura de barrera φ_c [34].

1.3.4 Capacitancia y conductancia en función de la frecuencia

Los parámetros eléctricos (el coeficiente de no linealidad β , la conductividad eléctrica σ , el campo eléctrico E_1 y la densidad de corriente j_{10}) son muy importantes en el estudio de una cerámica en mediciones de corriente directa. Sin embargo, los varistores también tienen propiedades en corriente alterna como la capacitancia y conductancia.

Por consiguiente, se puede analizar la capacitancia y la conductancia en función de la frecuencia en campos eléctricos de la región óhmica. Para ello, se representa dos granos adyacentes con el límite de grano en un circuito eléctrico equivalente (figura 1.10), donde la conductancia G_B y la capacitancia C_B en paralelo corresponden al límite de grano, y la conductancia G_G corresponde al grano [40].

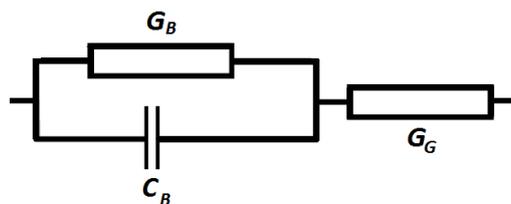


Figura 1.10. Esquema del circuito equivalente de dos granos adyacentes con el límite de grano [40].

La capacitancia C del circuito equivalente se define como:

$$C = \frac{C_B G_G^2}{(G_B + G_G)^2 + (\omega C_B)^2} \quad (8)$$

Y G la conductancia:

$$G = \frac{G_G G_B (G_B + G_G) + (\omega C_B)^2 G_G}{(G_B + G_G)^2 + (\omega C_B)^2} \quad (9)$$

donde ω es la frecuencia angular.

Un caso particular de las expresiones previamente mencionadas (ecuación 8 y 9) resulta cuando la conductancia del grano es mucho mayor que la conductancia del límite de grano ($|G_G| \gg |G_B + j\omega C_B|$), de esta forma, la expresión (8) se reduce a $C \sim C_B$ y la expresión (9) se simplifica a $G \sim G_B + (G_G)^{-1}(\omega C_B)^2$.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1 Elaboración de cerámicas

La obtención de cerámicas de una sola composición a base de SnO₂ en el sistema 97.7%SnO₂-2%CoO-0.05%Nb₂O₅-0.05%Cr₂O₃-0.2%Bi₂O₃ (porcentaje molar) se realizó mediante técnicas tradicionales de fabricación de materiales cerámicos. Primero, se obtuvieron los polvos cerámicos por medio del mezclado del SnO₂ y los dopantes en agua destilada. Posteriormente, se prensaron los polvos cerámicos en discos (pastillas), enseguida, se sinterizaron los polvos compactados. Finalmente, se aplicaron los electrodos de grafito y plata (Ag) sobre las muestras. A continuación, en las subsecciones siguientes se explica con mayor detalle el proceso de elaboración de cerámicas.

2.1.1 Mezclado y prensado

Los óxidos se pesaron en una balanza analítica Ohaus Voyager Pro (Capacidad 210 g). Enseguida, los óxidos cuantificados se mezclaron en agua destilada durante una hora. La mezcla se realizó manualmente utilizando un mortero (Ágata) y un pilón (Ágata). Posteriormente, los polvos cerámicos se compactaron en un molde cilíndrico mediante la aplicación de una presión uniaxial de 29.5 MPa. La presión se realizó con una prensa compuesta por un manómetro Bourdon (700 Kg·cm⁻²), dos discos para la compactación y un gato hidráulico (Truper). De esta forma, se obtuvieron pastillas cerámicas con diámetro de 8 mm y espesor de 1 mm aproximadamente.

2.1.2 Sinterización

Una vez compactados los polvos cerámicos, las pastillas se colocaron sobre una base de alúmina cubierta con polvo de dióxido de estaño. Después, la base de alúmina se introdujo en el centro de un horno tubular Lindberg Blue (modelo STF55433C-1), en el cual se realizó el ciclo térmico (figura 2.1) en atmósfera abierta durante 14.7 horas. En el horno tubular se registró una temperatura máxima de sinterización de 1300 °C durante una hora. Las tasas de calentamiento aplicadas fueron 2.5 °C ·min⁻¹, 5 °C ·min⁻¹ y 6.6 °C ·min⁻¹, en cambio, las tasas de enfriamiento registradas son 8.3 °C ·min⁻¹ y 1.6 °C ·min⁻¹.

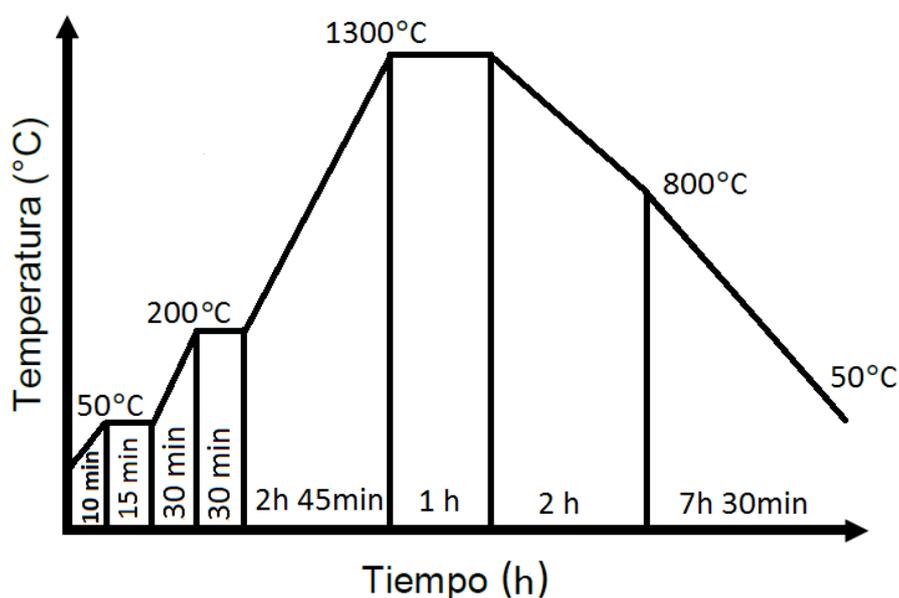


Figura 2.1. Ciclo térmico de sinterización en atmósfera abierta.

2.1.3 Obtención de electrodos

Los electrodos de grafito se obtuvieron cubriendo las dos superficies circulares de las muestras con una capa de grafito de espesor mucho menor a 1 mm aproximadamente. Este proceso se realizó manualmente mediante la adherencia de una barra de grafito sobre las superficies circulares a temperatura ambiente. Para retirar los electrodos de grafito de las muestras se utilizó alcohol como solvente y papel de textura rugoso.

Ahora bien, respecto al proceso de fabricación de los electrodos de Ag, primero, se cubrió solamente una de las superficies circulares de las muestras

con pasta de Ag. Enseguida, la muestra se sometió a un tratamiento térmico de 100 °C durante 10 minutos, esto con el fin de secar la pasta de Ag y evitar cualquier percance en el momento de poner la pasta de Ag sobre la otra superficie circular de la muestra. Después, las muestras cubiertas de pasta de Ag se sometieron a un ciclo térmico (figura 2.2) durante 10.5 horas en atmósfera abierta. El ciclo térmico registró una temperatura máxima de 800 °C durante 10 minutos con tasas de calentamiento de 2.5 °C ·min⁻¹ y 5 °C ·min⁻¹, y tasa de enfriamiento aplicada de 1.6 °C ·min⁻¹. Cada uno de los tratamientos térmicos mencionados se realizó en un horno Barnstead International (Modelo 47900).

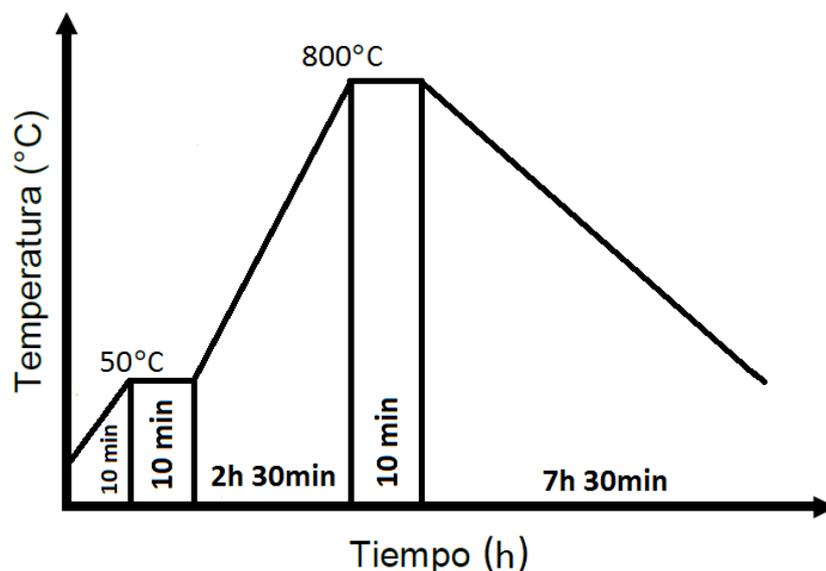


Figura 2.2. Ciclo térmico de la fabricación de electrodos de Ag.

2.2 Medición de las curvas corriente-voltaje

Primero, se visualizó las curvas corriente-voltaje de las cerámicas utilizando el trazador de curvas Tektronix 576. De esta forma, se determinó el rango de voltaje (de 1 a V_{max} volts, donde V_{max} corresponde a 10^{-3} A) de cada muestra. Una vez identificados los rangos de voltaje, se midió la corriente aplicando valores discretos de voltaje (durante 2 s en cada aplicación), es decir, se obtuvo punto a punto las curvas $I - V$ para corrientes menores a 10^{-3} A. Estas curvas $I - V$ se midieron, primeramente, incrementando el voltaje de aplicación iniciando

con 1 volt hasta terminar en V_{max} . Segundo, disminuyendo el valor de voltaje de aplicación comenzado con V_{max} volts hasta finalizar con 1 volt.

La obtención de las mediciones punto a punto se realizaron con la unidad de voltajes altos Keithley 237 (sensibilidad en medición de corriente de 10^{-14} A, voltaje máximo generado 1100 V). Es importante mencionar que todas las mediciones se realizaron inmediatamente después de la sinterización de las muestras con el fin de evitar cualquier posible efecto de la humedad sobre la relación $I - V$ [41, 42].

2.3 Medición de la capacitancia y conductancia

Las mediciones de la capacitancia y conductancia se realizaron mediante el equipo QuadTech 7600 LCR con corriente alterna de amplitud de voltaje 0.5 V. Estas mediciones se obtuvieron en el rango de frecuencias de 10-2000 Hz.

Capítulo 3

Análisis de resultados

En el presente capítulo se presentan los resultados de los efectos de tratamientos térmicos en la conducción no óhmica de materiales cerámicos. En la primera sección se analizan las curvas $j - E$ de un conjunto de muestras de diferentes composiciones. Después, en la segunda sección se estudian las curvas $j - E$ de un segundo grupo de cerámicas preparadas (a base de SnO_2 en el sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$) de una sola composición.

3.1 Conducción eléctrica en cerámicas de diferentes composiciones

La presente sección experimental se desarrolló con el propósito, primeramente, de mostrar la importancia de la composición en las propiedades eléctricas de los materiales cerámicos. Enseguida, se estudiaron las micrografías electrónicas de barrido de las superficies correspondientes a determinadas cerámicas seleccionadas (estas presentan la posibilidad de aplicación como varistores). Finalmente, se analizaron los efectos de tratamientos térmicos de 800 °C (temperatura de aplicación de los electrodos) sobre las muestras seleccionadas.

3.1.1 Curvas densidad de corriente-campo eléctrico de cerámicas

Se obtuvieron las curvas $j - E$ de siete muestras con electrodos de Ag (muestras B2G6, GZ2, B2G5B, B2G5A-1, B2G5-2, B1G5-2 y B1G7-2). Cada muestra tiene una composición diferente al resto de las muestras. Estas muestras se clasifican en dos grupos de acuerdo a los parámetros eléctricos similares entre sí obtenidos.

En la figura 3.1 se presentan las curvas $j - E$ (en una escala logarítmica $\log(j) - \log(E)$) del primer grupo de cerámicas (B2G6, GZ2, B2G5B, B2G5A-1 y B2G5-2). Se observa una relación aproximadamente lineal entre la densidad de corriente y el campo eléctrico en el rango 6-40 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Sin embargo, las curvas $j - E$ son no lineales en el intervalo 41-2000 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$.

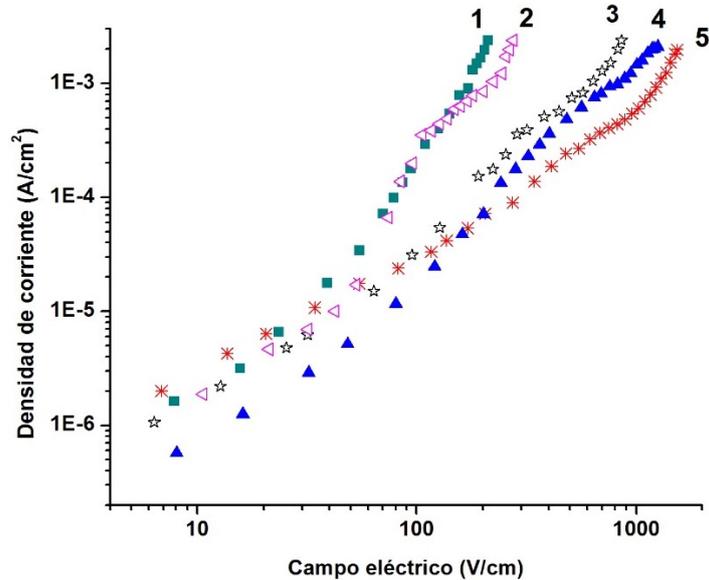


Figura 3.1. Curvas $j - E$ de cerámicas de diferentes composiciones con electrodos de Ag: (1) B2G6, (2) GZ2, (3) B2G5B, (4) B2G5A-1 y (5) B2G5-2.

En la tabla 3.1 se muestran algunos parámetros eléctricos de las cerámicas presentadas en la figura 3.1. El coeficiente de no linealidad β (calculado a una densidad de corriente de $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) de las cerámicas tiene valores entre 2 - 4. Los valores del campo eléctrico E_1 (a una densidad de corriente de $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) de las diferentes cerámicas se encuentran en el intervalo 160-1270 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$. También, la densidades de corriente eléctrica j_{10} (a un campo eléctrico de 10 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) son del orden de magnitud de 10^{-6} - $10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tabla 3.1. Parámetros eléctricos de un conjunto de cerámicas.

Muestra	Coefficiente de no linealidad β	Campo eléctrico E_1 a $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Densidad de corriente j_{10} a 10 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
B2G6	3	169	$2.0 \cdot 10^{-6}$
GZ2	4	219	$1.8 \cdot 10^{-6}$
B2G5B	4	597	$1.6 \cdot 10^{-6}$
B2G5A-1	2	843	$7.0 \cdot 10^{-7}$
B2G5-2	4	1266	$2.7 \cdot 10^{-6}$

Por otro lado, en la figura 3.2 se presentan las curvas $j - E$ del segundo grupo de cerámicas (muestras B1G5-2 y B1G7-2). Las curvas 1 y 2 presentan dos regiones diferenciadas por la relación entre la densidad de corriente y el campo eléctrico. La primera región es lineal (región óhmica) en el intervalo de 6-100 $V \cdot cm^{-1}$ aproximadamente. La segunda región es no lineal en el rango de 101-700 $V \cdot cm^{-1}$. La región altamente no lineal se debe a una reducción pronunciada de la altura de la barrera de potencial en los límites de granos [2]. Las curvas $I - V$ que muestran la reversibilidad (medición de la curva, aumentado y disminuido el voltaje de aplicación) de las cerámicas se muestran en el apéndice A (figura A.1 y figura A.2).

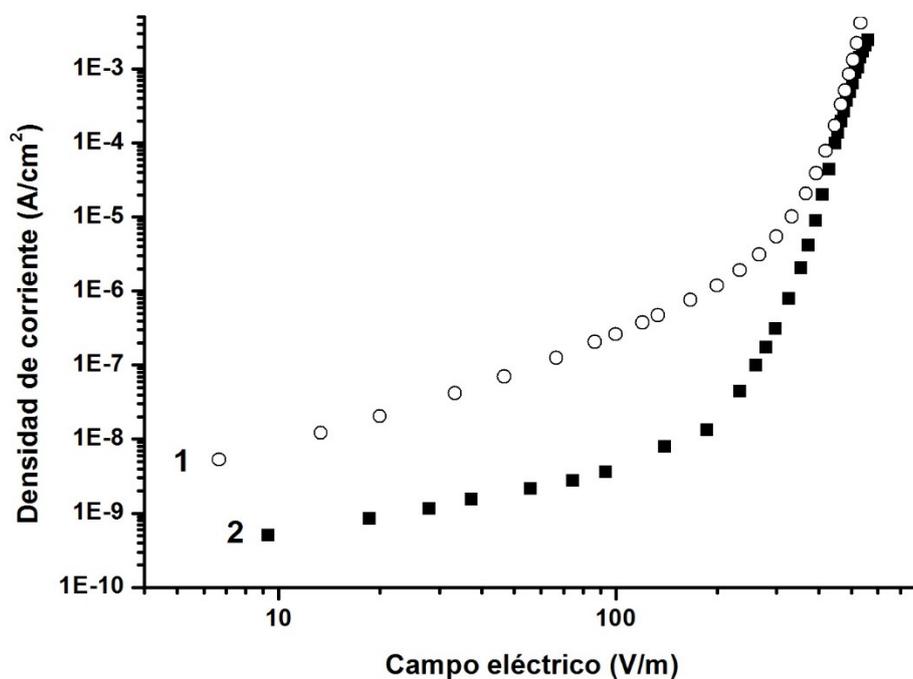


Figura 3.2. Curvas $j - E$ de cerámicas con electrodos de Ag: (1) B1G5-2 y (2) B1G7-2.

En la tabla 3.2 se muestran algunos parámetros eléctricos de las cerámicas B1G5-2 y B1G7-2. Los valores de los coeficientes de no linealidad están en el rango de 14 - 18, los cuales son un orden de magnitud más grandes que los valores presentados por el primer grupo (tabla 3.1). Los campos eléctricos E_1 de las cerámicas B1G5-2 y B1G7-2 son del mismo orden de magnitud, 502 y 527 respectivamente. Las densidades de corriente j_{10} del segundo grupo (tabla 3.2) son aproximadamente dos órdenes de magnitud más bajas comparadas con las del grupo 1 (tabla 3.1).

Tabla 3.2. Parámetros eléctricos de un conjunto de cerámicas.

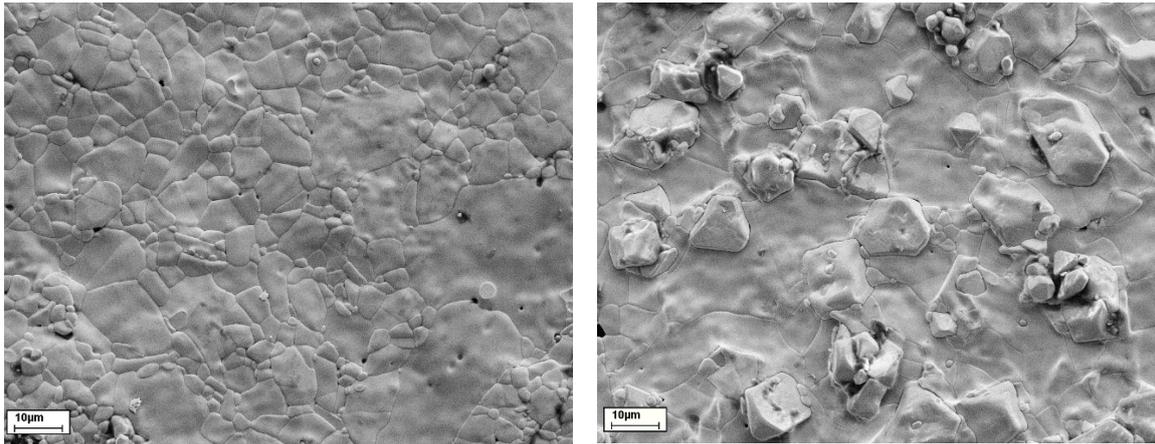
Muestra	Coefficiente de no linealidad β	Campo eléctrico E_1 a $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2} (\text{V}\cdot\text{cm}^{-1})$	Densidad de corriente j_{10} a $10 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1} (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
B1G5-2	17.5	502	$8.4 \cdot 10^{-9}$
B1G7-2	14	527	$5.1 \cdot 10^{-10}$

Es claro entonces que los parámetros eléctricos del primer grupo (tabla 3.1) son muy diferentes a los parámetros eléctricos del segundo grupo (tabla 3.2). Así, el segundo grupo de muestras (B1G5-2 y B1G7-2) presenta coeficientes de no linealidad grandes y densidades de corriente j_{10} bajas para una posible aplicación tecnológica como varistores. Esta gran diferencia radica en la composición específica de las muestras B1G5-2 y B1G7-2, como se tratará en la subsección siguiente.

3.1.2 Microestructura de las muestras a base de SnO_2

La posible aplicación de las muestras B1G5-2 y B1G7-2 como varistores se debe a su composición particular en el sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Sin embargo, se observan cambios pequeños en los parámetros eléctricos de las cerámicas (B1G5-2 y B1G7-2) entre sí, los campos eléctricos E_1 y los coeficientes de no linealidad β varían por algunas unidades. Estos cambios de los parámetros eléctricos son a causa de la diferente cantidad de porcentaje molar de óxido de bismuto en las muestras. La cerámica B1G5-2 esta dopada con 0.2 % molar de Bi_2O_3 y la cerámica B1G7-2 tiene 2.0 % molar de óxido de bismuto.

En relación a la microestructura de las cerámicas B1G5-2 y B1G7-2. La figura 3.3 muestra las micrografías electrónicas de barrido de las superficies de las muestras (sin pulir). Se observa un tamaño de grano homogéneo para la muestra B1G5-2 (figura 3.3-(a)) y es casi homogéneo para la muestra B1G7-2 (figura 3.3-(b)). Así también, se notan límites de granos bien definidos para ambas muestras con cierto número de poros. Esta diferencia estructural de las cerámicas se puede explicar por la diferente cantidad de óxido de bismuto en las muestras B1G5-2 (con 0.2 % mol) y B1G7-2 (con 2 % mol).



(a)

(b)

Figura 3.3. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie (sin pulir) de cerámicas en el sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de Bi_2O_3 : (a) 0.2 % mol en B1G5-2 y (b) 2.0 % mol en B1G7-2.

Ahora bien, es importante mencionar que las curvas $j - E$ obtenidas de las cerámicas B1G5-2 y B1G7-2 (figura 3.2) corresponden a una microestructura diferente en cierto grado (principalmente en los límites de grano) a la mostrada en la figura 3.3. Este cambio estructural de la cerámica se puede explicar a causa del tratamiento térmico aplicado de 800 °C cuando se obtienen los electrodos de Ag, es decir, la microestructura antes de la aplicación de los electrodos de Ag es diferente a la microestructura con electrodos de Ag [43]. Esta suposición se puede comprobar comparando, las curvas $j - E$ de las muestras (B1G5-2 y B1G7-2) antes y después de la aplicación de los electrodos de Ag, sin embargo, no es posible obtener las curvas $j - E$ antes de la aplicación de electrodos debido a que los electrodos en sí son necesarios para obtenerlas.

A pesar de tal situación, la imposibilidad de obtener las curvas $j - E$ sin electrodos de Ag, se puede analizar la tendencia de sus cambios mediante la aplicación de tratamientos térmicos de 800 °C sobre las muestras B1G5-2 y B1G7-2. Estos resultados se presentan en la subsección siguiente.

3.1.3 Tratamientos térmicos de 800 °C aplicados en forma consecutiva en las muestras a base de SnO₂

Con el fin de determinar los cambios de los parámetros eléctricos ocasionados por los tratamientos térmicos de 800 °C sobre las cerámicas B1G5-2 y B1G7-2, se realizó el siguiente proceso. Primero, se aplicó un tratamiento térmico a 800 °C y después se obtuvieron las curvas $j - E$ de las cerámicas (B1G5-2 y B1G7-2). Segundo, nuevamente se aplicó un tratamiento térmico a 800 °C sobre las mismas muestras y enseguida se obtuvieron sus curvas densidad corriente-campo eléctrico. Es importante destacar que las muestras se trataron térmicamente sin quitar los electrodos de Ag.

En la figura 3.4 se observan las curvas $j - E$ no lineales de la muestra B1G5-2 obtenidas después del primer tratamiento térmico a 800 °C (figura 3.4, curva 2) y del segundo tratamiento térmico a 800 °C (figura 3.4, curva 3). Se observa el desplazamiento vertical de la curva $j - E$ del primer tratamiento térmico de 800 °C (figura 3.4, curva 2) respecto a la curva original de la cerámica (figura 3.4, curva 1). Así mismo, después del segundo tratamiento térmico de 800 °C se repite un desplazamiento vertical de la curva $j - E$ (figura 3.4, curva 3) respecto a la curva del primer tratamiento térmico (figura 3.4, curva 2).

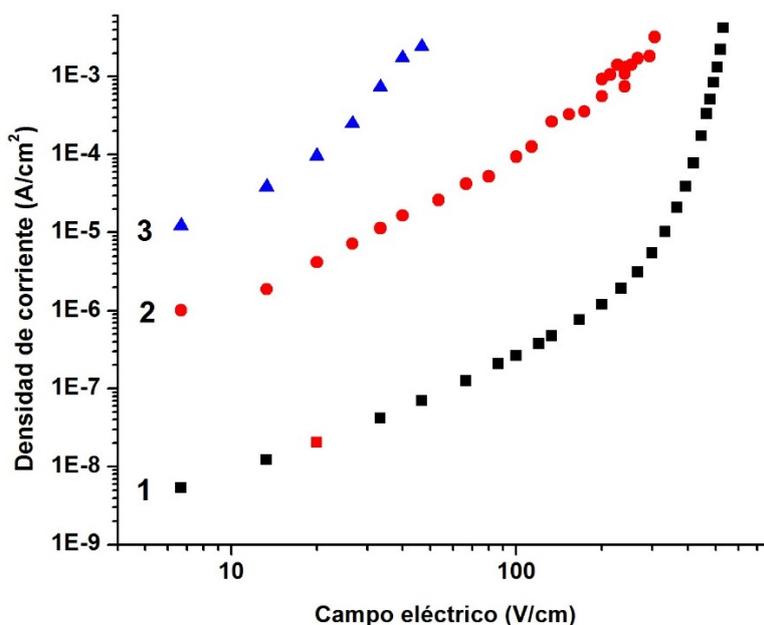


Figura 3.4. Curvas $j - E$ de la muestra B1G5-2 con electrodos de Ag: (1) original, (2) después de ser tratada térmicamente a 800 °C sobre la misma muestra y finalmente, (3) la misma muestra sometida a un segundo tratamiento de 800 °C.

En la tabla 3.3 se presentan los parámetros eléctricos obtenidos de la cerámica B1G5-2 bajo los diferentes tratamientos térmicos de 800 °C mencionados. El coeficiente de no linealidad disminuye drásticamente después del primer tratamiento adicional de 800 °C. El campo eléctrico E_1 disminuye a medida que la cerámica es tratada térmicamente. En cambio, la conductividad eléctrica en la región óhmica aumenta en cada tratamiento térmico de 800 °C, al igual que la densidad de corriente j_{10} aumenta tres órdenes de magnitud. Por lo tanto, es evidente que los tratamientos térmicos aplicados cambian los parámetros eléctricos de la cerámica B1G5-2. Además, los efectos térmicos sobre los parámetros eléctricos de la cerámica B1G7-2 corroboran los resultados previos (ver apéndice B).

Tabla 3.3. Parámetros eléctricos de la muestra B1G5-2 con electrodos de Ag.

Parámetros eléctricos	Original	Primer tratamiento térmico adicional a 800 °C	Segundo tratamiento térmico adicional a 800 °C
Coeficiente de no linealidad β	17.5	2	4
Campo eléctrico E_1 a 10^{-3} A·cm ⁻² (V·cm ⁻¹)	502	235	36
Conductividad eléctrica σ en la región óhmica (Ohm ⁻¹ ·cm ⁻¹)	$1.0 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$3.9 \cdot 10^{-6}$
Densidad de corriente a 10 V·cm ⁻¹ (A·cm ⁻²)	$8.4 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$

La comprobación experimental del cambio de los parámetros eléctricos de las cerámicas en el sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Bi₂O₃ (esto debido a los tratamientos térmicos de 800 °C adicionales aplicados), reforzó la idea de la modificación de las propiedades eléctricas de las cerámicas a causa de la aplicación de los electrodos de Ag, ya que la aplicación requiere de un tratamiento térmico de 800 °C. Por lo tanto, emerge la pregunta si este cambio de parámetros eléctricos favorece o empeora la posibilidad de uso tecnológico como varistores.

Con el objetivo de responder la cuestión mencionada, se procedió a determinar el grado de cambio de los parámetros eléctricos de un nuevo conjunto de muestras tratadas térmicamente (en el rango 200 – 1000 °C) en forma sistemática. En esta ocasión, surge la idea de utilizar electrodos de grafito con el

fin de obtener las curvas $j - E$ de las muestras recién sinterizadas (es decir, sin ningún tratamiento térmico posterior a la sinterización) y después compararlas con las curvas obtenidas después de cada tratamiento térmico. Así pues, la ventaja de ocupar electrodos de grafito en lugar de electrodos de Ag es debido al proceso de fabricación, ya que se pueden obtener electrodos de grafito a temperatura ambiente, evitando así el tratamiento térmico de 800 °C aplicado en la obtención de electrodos de Ag. Por consiguiente, en la sección siguiente se presentan los resultados de esta nueva etapa experimental.

3.2 Conducción eléctrica en cerámicas a base de SnO₂ de una sola composición

La presente sección se desarrolló con el propósito, primeramente, de analizar los cambios de las propiedades eléctricas de las cerámicas después de tratamientos térmicos en el rango 200 – 1000 °C. Posteriormente, se estudiaron los cambios de los parámetros eléctricos después de aplicar los electrodos de Ag a 800 °C. Finalmente, se estudió la microestructura de las superficies de las cerámicas.

3.2.1 Cerámicas tratadas térmicamente en el rango 200 – 1000 °C

La presente subsección se trabajó con el objetivo de analizar los efectos de conducción no óhmica en los materiales cerámicos a base de SnO₂ (en el sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Bi₂O₃) después de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Si bien, la meta principal es observar el cambio de los parámetros eléctricos después del tratamiento a 800 °C, adicionalmente se realizará una comparación con muestras tratadas a 200 °C, 400 °C, 600 °C y 1000 °C. De esta forma, se sinterizó un conjunto de 10 muestras de una misma composición con cantidades de 2% molar de CoO y 0.2% molar de Bi₂O₃. La elección de la composición del sistema se basó en los resultados previamente detallados en la sección anterior y en los artículos [13, 18].

En la figura 3.5 se presentan las curvas $j - E$ iniciales (sin tratamientos posteriores a la sinterización) de un conjunto de 10 muestras en el sistema SnO₂-

CoO-Nb₂O₅-Cr₂O₃-Bi₂O₃ con electrodos de grafito (cabe destacar que no se utilizó pasta de Ag con el fin de evitar alguna una posible influencia en los parámetros eléctricos de las muestras recién sinterizadas). Se observa en la figura 3.5 que las curvas $j - E$ son muy similares entre sí, salvo las muestras B1G12(1)-1 y B1G12(1)-2 que presentan un desplazamiento vertical de sus curvas $j - E$ en la región 10-700 V·cm⁻¹ comparada con el resto de las curvas. También, se midió las curvas $I - V$ incrementando y después disminuyendo el voltaje de aplicación para comprobar la reversibilidad de la cerámica (ver apéndice A, figura A.3 y figura A.4 correspondiente a las muestras B1G12(1)-11 y B1G12(1)-5 respectivamente).

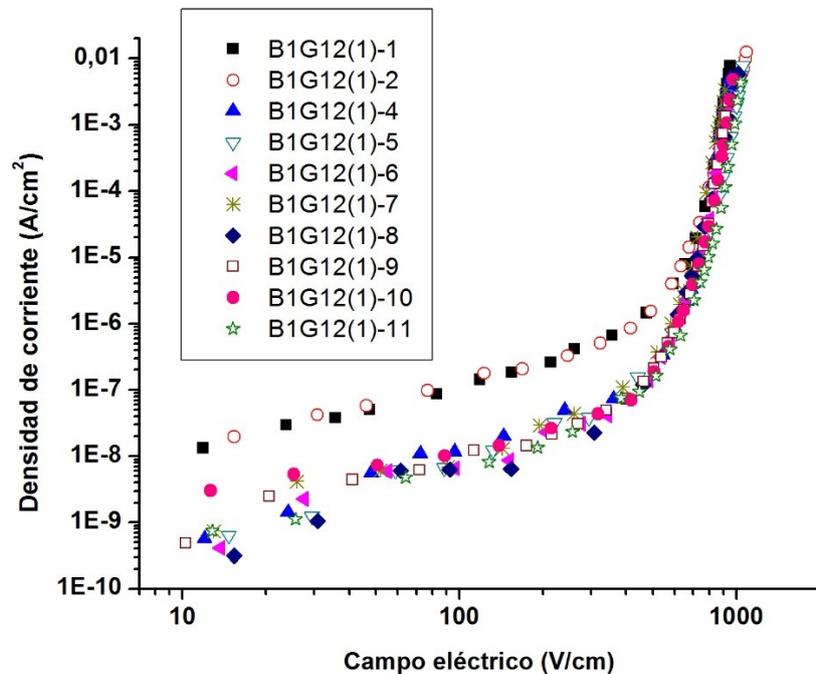


Figura 3.5. Relación densidad de corriente-campo eléctrico iniciales de un conjunto de 10 muestras con electrodos de grafito.

La tabla 3.4 presenta algunos parámetros eléctricos del conjunto de muestras con curvas $j - E$ indicadas en la figura 3.5. El coeficiente de no linealidad tiene valores entre 20-28, a excepción de la muestra B1G12(1)-2 que presenta un valor de 15. Respecto al campo eléctrico E_1 , los valores se encuentran en el rango de 887-989 V·cm⁻¹. La conductividad eléctrica de las cerámicas está entre 10⁻¹⁰ - 10⁻¹¹ Ohm⁻¹·cm⁻¹ y la densidad de corriente j_{10} se encuentran en el rango 10⁻⁸- 10⁻¹⁰ A·cm⁻².

Tabla 3.4. Parámetros eléctricos de un conjunto de 10 muestras con electrodos de grafito (sin tratamiento térmico).

Muestras	Coefficiente de no linealidad β	Campo eléctrico E_1 a $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Conductividad eléctrica σ en la región óhmica ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Densidad de corriente a $10 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
B1G12(1)-1	26	887	$9.5 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-8}$
B1G12(1)-2	15	939	$8.6 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$
B1G12(1)-4	24	895	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$5.8 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-5	23	976	$6.0 \cdot 10^{-11}$	$5.0 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-6	25	891	$7.1 \cdot 10^{-11}$	$5.1 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-7	22	865	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-8	20	940	$4.5 \cdot 10^{-11}$	$3.5 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-9	25	902	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-10	28	919	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$2.7 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-11	27	989	$6.6 \cdot 10^{-11}$	$6.8 \cdot 10^{-10}$

Una vez obtenido los parámetros eléctricos iniciales de las 10 muestras (tabla 3.4), se retiró los electrodos de grafito de todas las muestras. Enseguida, se trató térmicamente cada una de las muestras a una temperatura en el rango de 200 – 1000 °C. Después, se obtuvo nuevamente las curvas $j - E$ de las muestras tratadas con electrodos de grafito. Así pues, en la figura 3.6 se presentan las curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-5. La relación $j - E$ inicial de la cerámica es muy similar a la curva $j - E$ obtenida después de ser tratada térmicamente a 800 °C. Esta similitud de las curvas, las presentan el resto de las muestras presentadas en el apéndice C. Respecto a la reversibilidad de las cerámicas, en el apéndice A (figuras A.5 y A.6) se muestran para B1G12(1)-1 y B1G12(1)-10.

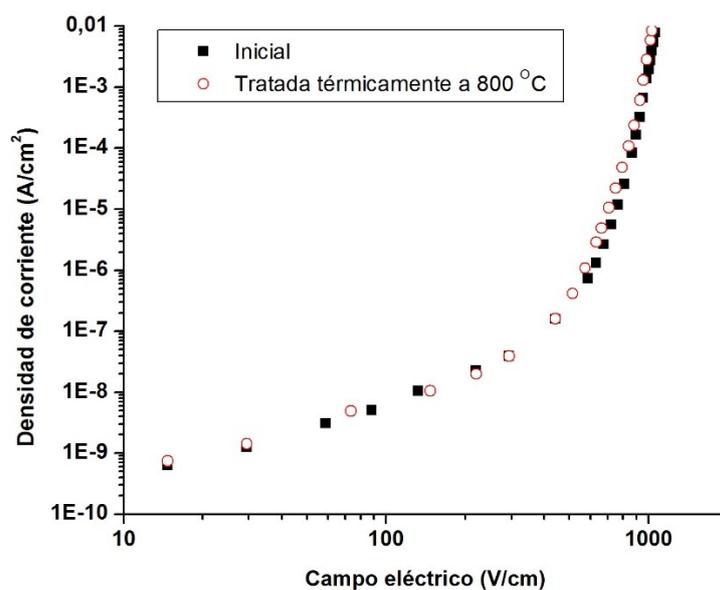


Figura 3.6. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-5 con electrodos de grafito: inicial y después de ser tratada a 800 °C sobre la misma muestra.

En la tabla 3.5 se muestran los parámetros eléctricos de las muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. El coeficiente de no linealidad se encuentra en el rango 22-30. El campo eléctrico E_1 tiene valores entre 864 - 1070 $V \cdot cm^{-1}$ y la conductividad eléctrica en la región óhmica se encuentra en el rango 10^{-10} - 10^{-11} $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$. Así también, la densidad de corriente j_{10} tiene valores entre 10^{-8} - 10^{-11} $A \cdot cm^{-2}$. Es importante remarcar, que los parámetros eléctricos iniciales de cada muestra (tabla 3.4) son muy parecidos a los parámetros obtenidos después de cada tratamiento térmico realizado en las muestras (tabla 3.5).

Tabla 3.5. Parámetros eléctricos de un conjunto de 10 muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Muestras	Temperatura del tratamiento térmico (°C)	Coficiente de no linealidad β	Campo eléctrico E_1 a 10^{-3} $A \cdot cm^{-2}$ ($V \cdot cm^{-1}$)	Conductividad eléctrica σ en la región óhmica ($Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Densidad de corriente a $10 V \cdot cm^{-1}$ ($A \cdot cm^{-2}$)
B1G12(1)-1	1000	26	864	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$
B1G12(1)-2	1000	24	1070	$6.8 \cdot 10^{-10}$	$7.4 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-4	800	27	884	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$6.1 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-5	800	24	949	$7.2 \cdot 10^{-11}$	$5.8 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-6	200	27	914	$5.4 \cdot 10^{-11}$	$5.3 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-7	200	23	854	$5.8 \cdot 10^{-11}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-8	600	22	962	$6.2 \cdot 10^{-11}$	$3.9 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-9	600	25	906	$8.2 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-10	400	30	890	$7.7 \cdot 10^{-11}$	$9.6 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-11	400	28	971	$2.8 \cdot 10^{-10}$	$3.3 \cdot 10^{-9}$

De acuerdo a los resultados previos, los parámetros eléctricos de las muestras no tienen cambios significativos después de cada tratamiento térmico. Esto indica que los cambios presentados por las muestras B1G5-2 y B1G7-2 (sección 3.1.3) después de la aplicación de los electrodos de Ag a 800 °C se debe a una interacción plata-tratamiento térmico. Por tal motivo, para comprobar la suposición planteada, se procedió a una nueva sinterización de cerámicas en el sistema $SnO_2-CoO-Nb_2O_5-Cr_2O_3-Bi_2O_3$ con cantidades de 2% molar de CoO y 0.2% molar de Bi_2O_3 . El estudio de las curvas $j - E$ se realizó con electrodos de Ag aplicados a la temperatura 800 °C. Por consiguiente, en la subsección siguiente se discuten los resultados.

3.2.2 Curvas $j - E$ de un segundo conjunto de cerámicas

Los resultados de este apartado corresponden a 12 muestras en el sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con cantidades de 2% molar de CoO y 0.2% molar de Bi_2O_3 . Primeramente, se obtuvieron las curvas $j - E$ iniciales de las cerámicas (sin ningún tratamiento térmico posterior a la sinterización), como se muestran en la figura 3.7. Se observa que las curvas $j - E$ son muy similares entre sí. Sin embargo, hay una dispersión más grande en la región lineal (menor a $200 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ aprox.) comparada con la región no lineal (mayor a $200 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$). En relación a la reversibilidad de las cerámicas, se seleccionaron las curvas de las muestras B1G12(2)-1 y B1G12(2)-3 mostradas en el apéndice A (figuras A.7 y A.8 respectivamente), las cuales presentan reversibilidad.

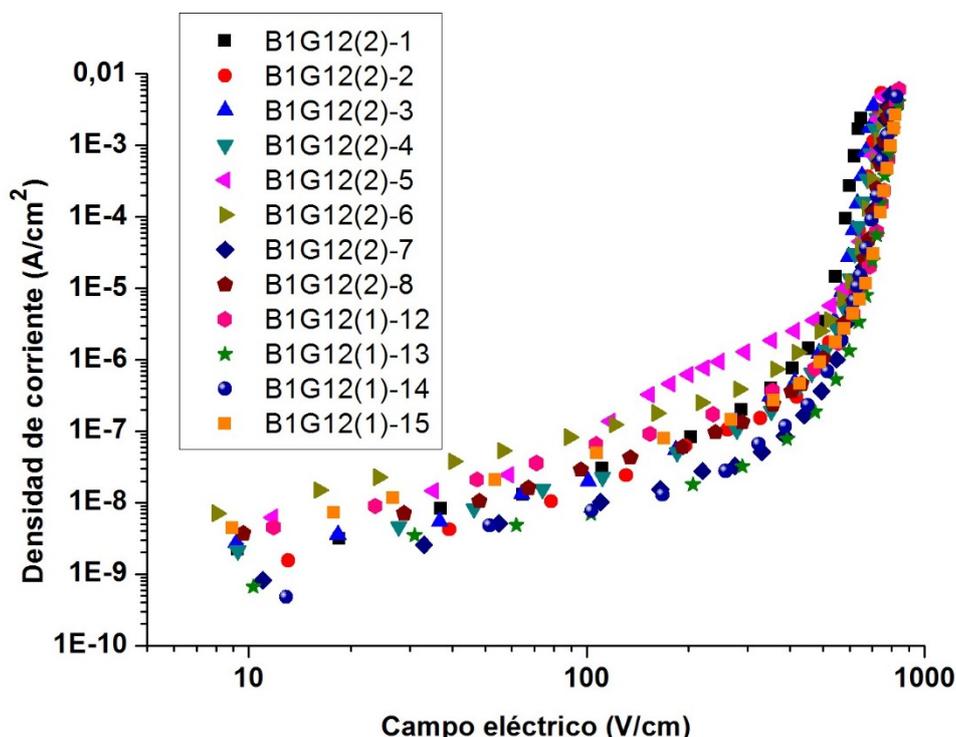


Figura 3.7. Curvas densidad de corriente-campo eléctrico iniciales de un conjunto de muestras.

En la tabla 3.6 se muestran los parámetros eléctricos de las cerámicas presentadas en la figura 3.7. El coeficiente de no linealidad se encuentra en el rango 23-31. El campo eléctrico se encuentra entre $626\text{-}796 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$. La conductividad eléctrica tiene valores en el intervalo $10^{-9}\text{-}10^{-11} \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Respecto a la densidad de corriente j_{10} , tiene valores entre $10^{-9}\text{-}10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tabla 3.6. Parámetros eléctricos iniciales de un conjunto de muestras (sin tratamiento térmico).

Muestras	Coefficiente β	Campo eléctrico E_1 ($V \cdot cm^{-1}$)	Conductividad eléctrica σ ($Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Densidad de corriente a 10 $V \cdot cm^{-1}$ ($A \cdot cm^{-2}$)
B1G12(2)-1	29	626	$2.7 \cdot 10^{-11}$	$2.3 \cdot 10^{-9}$
B1G12(2)-2	29	701	$1.4 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$
B1G12(2)-3	28	666	$3.0 \cdot 10^{-10}$	$2.6 \cdot 10^{-9}$
B1G12(2)-4	30	699	$2.7 \cdot 10^{-10}$	$2.1 \cdot 10^{-9}$
B1G12(2)-5	29	695	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$5.8 \cdot 10^{-9}$
B1G12(2)-6	30	727	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$8.5 \cdot 10^{-9}$
B1G12(2)-7	30	757	$9.5 \cdot 10^{-11}$	$8.0 \cdot 10^{-10}$
B1G12(2)-8	30	753	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$3.7 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-12	31	796	$5.3 \cdot 10^{-10}$	$3.2 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-13	25	718	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-14	23	764	$8.1 \cdot 10^{-11}$	$5.9 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-15	29	786	$5.3 \cdot 10^{-10}$	$5.2 \cdot 10^{-9}$

Una vez que se obtuvieron las curvas $j - E$ iniciales de las muestras, se quitaron los electrodos de grafito y se aplicaron electrodos de Ag a una temperatura de 800 °C. Enseguida, se obtuvieron las curvas $j - E$ de las cerámicas mostradas en la figura 3.8. Se observa que las curvas $j - E$ son similares entre sí, excepto las muestras B1G12(2)-5 y B1G12(2)-7, las cuales presentan un desplazamiento vertical de sus curvas $j - E$ en la región 10-600 $V \cdot cm^{-1}$.

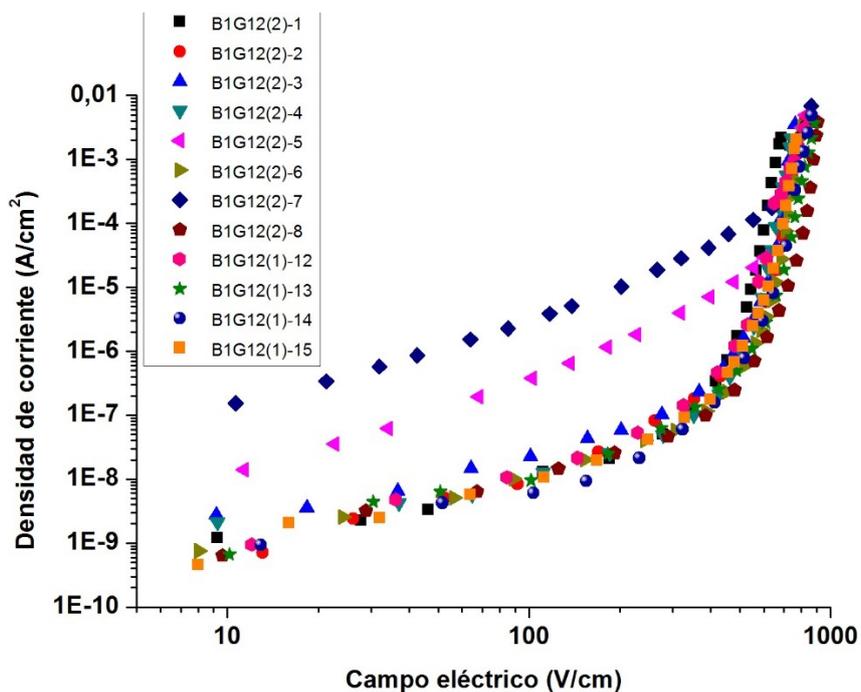


Figura 3.8. Curvas $j - E$ de las cerámicas con electrodos de Ag.

De forma especial, en la figura 3.9 se muestran las curvas $j - E$ de la muestra B1G12(2)-3 obtenidas inicialmente (sin ningún tratamiento térmico posterior a la sinterización) y después de aplicar los electrodos de Ag a 800 °C. Se observa que las curvas son similares en la región óhmica (campos eléctricos menores a 100 V·cm⁻¹ aproximadamente), no obstante, en la región no lineal se observa un ligero desplazamiento horizontal de la curva (aumento del campo E_1) de los electrodos de Ag respecto a la curva inicial. Este desplazamiento de la curva obtenida con electrodos de Ag se presenta en las 12 muestras estudiadas (ver apéndice D). También, las muestras presentaron reversibilidad, en el apéndice A (figuras A.9 y A.10) se muestran las curvas de las muestras B1G12(2)-6 y B1G12(2)-8.

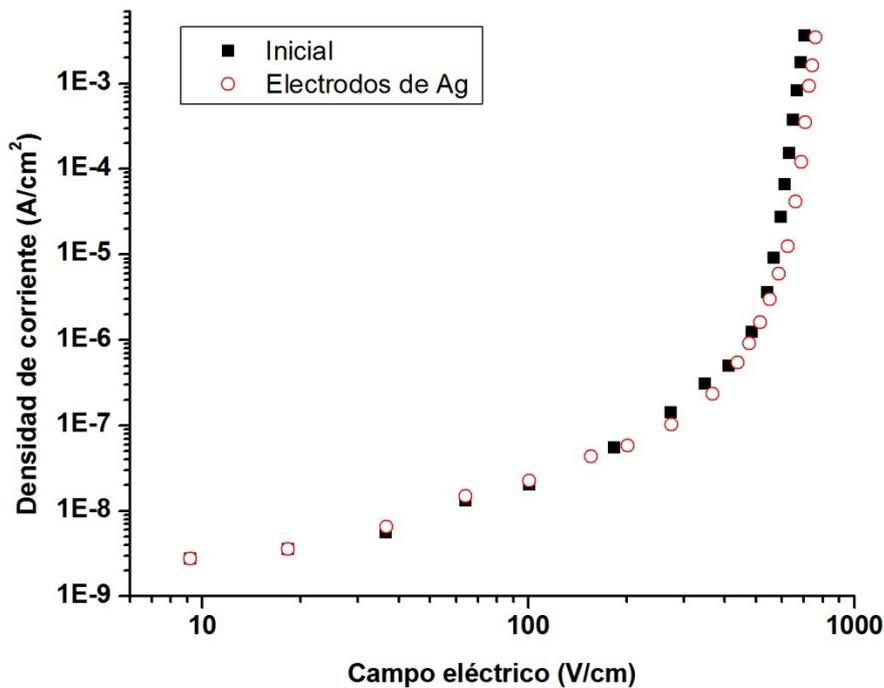


Figura 3.9. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(2)-3, inicial y con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

Los parámetros eléctricos de las 12 muestras (figura 3.9) se muestran en la tabla 3.7. El coeficiente de no linealidad se encuentra en el intervalo 12-30. En particular, el coeficiente β de las cerámicas B1G12(2)-5, B1G12(2)-7 y B1G12(1)-12 disminuyó más de 10 unidades respecto a los coeficientes iniciales (tabla 3.6). El campo eléctrico E_1 tiene valores entre 658-842 V·cm⁻¹, los cuales

son $50 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ más grandes que los campo eléctrico E_1 iniciales. Respecto a la conductividad eléctrica, tiene valores en el rango 10^{-8} - $10^{-11} \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. La densidad de corriente j_{10} se encuentra en el intervalo 10^{-9} - $10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, salvo la muestra B1G12(2)-7 que presenta una conductividad dos órdenes de magnitud más alto que el resto.

Tabla 3.7. Parámetros eléctricos de las cerámicas con electrodos de Ag.

Muestras	Coefficiente de no linealidad β	Campo eléctrico E_1 a $10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Conductividad eléctrica σ en la región óhmica ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Densidad de corriente a $10 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
B1G12(2)-1	25	658	$2.2 \cdot 10^{-10}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$
B1G12(2)-2	21	765	$9.7 \cdot 10^{-11}$	$9.0 \cdot 10^{-10}$
B1G12(2)-3	22	723	$2.8 \cdot 10^{-10}$	$2.8 \cdot 10^{-9}$
B1G12(2)-4	28	718	$1.7 \cdot 10^{-10}$	$2.0 \cdot 10^{-9}$
B1G12(2)-5	17	762	$3.4 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^{-8}$
B1G12(2)-6	30	759	$1.1 \cdot 10^{-10}$	$1.0 \cdot 10^{-9}$
B1G12(2)-7	17	768	$2.6 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$
B1G12(2)-8	29	820	$3.2 \cdot 10^{-10}$	$8.8 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-12	12	765	$1.5 \cdot 10^{-10}$	$7.6 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-13	20	842	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$7.5 \cdot 10^{-9}$
B1G12(1)-14	21	787	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$5.6 \cdot 10^{-10}$
B1G12(1)-15	28	824	$9.9 \cdot 10^{-11}$	$6.5 \cdot 10^{-10}$

Entonces, de acuerdo a los resultados previos, el coeficiente de no linealidad disminuye significativamente después de la aplicación de electrodos de Ag a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Este cambio es un poco desfavorable para aplicaciones tecnológicas que requieren coeficientes mayores a 20. Por otra parte, de acuerdo a los resultado de la sección 3.1 (tratamientos de $800 \text{ }^\circ\text{C}$), los cambios son pequeños comparados con los obtenidos con electrodos de Ag. Esto conduce a suponer que la fabricación de electrodos de Ag (interacción de la pasta de Ag y las cerámicas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$) tiene un efecto más significativo en la estructura que los tratamientos térmicos a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (sin pasta de Ag).

3.2.3 Microestructura

La microestructura de las cerámicas en el sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con cantidades de 2% molar de CoO y 0.2% molar de Bi_2O_3 se presenta en la figura 3.10. Las micrografías electrónicas de barrido de las superficies (sin pulir) de las cerámicas presentan un tamaño de grano homogéneo. Se observa la presencia de algunos poros en la figura 3.10-(a). Por el contrario, en la figura 3.10-(b) se notan límites de granos bien definidos con tamaño de grano menor a 20 μm aproximadamente.

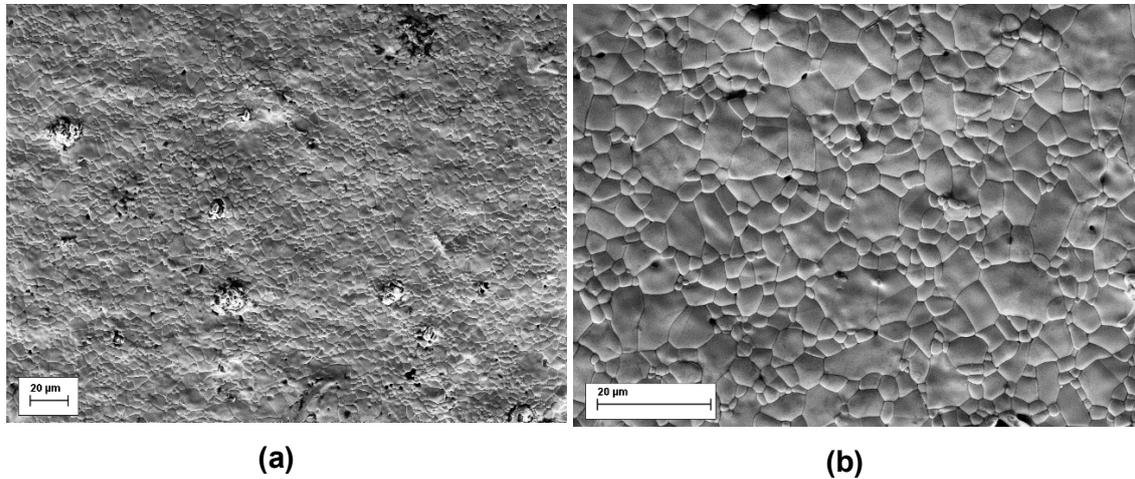


Figura 3.10. Micrografías electrónicas de barrido de la superficie (sin pulir) de cerámicas en el sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con cantidades de 2% molar de CoO y 0.2% molar de Bi_2O_3 .

3.2.4 Capacitancia y conductancia en función de la frecuencia

Respecto a las mediciones en corriente alterna, se obtuvo la capacitancia C y la conductancia G en función de la frecuencia (en el rango 10-2000 Hz) de las cerámicas B1G12(2)-1 y B1G12(2)-4 (ver apéndice E). A partir de los datos obtenidos, se calculó la permitividad dieléctrica relativa ε y la conductividad g mediante las relaciones $C = \varepsilon\varepsilon_0 S/d$ y $G^{-1} = g^{-1}d/S$, donde d y S son el espesor y el área transversal de cada muestra.

En la figura 3.11 se comparan las permitividades dieléctricas relativas de las cerámicas B1G12(2)-1 y B1G12(2)-4. Se observa el decrecimiento monótono de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia (figura 3.11, curvas 1 y 2). A una frecuencia de 10 Hz, las dos curvas tienen una permitividad dieléctrica máxima de 2900. Asimismo, a medida que la frecuencia aumenta, las permitividades dieléctricas de las muestras B1G12(1) y B1G12(2)-4 disminuyen hasta tener valores de 2420 y 2230 respectivamente. A pesar del decrecimiento más pronunciado de la curva 2 (muestra B1G12(2)-4) comparado con la curva 1 (muestra B1G12(2)-1), ambas curvas se encuentran en el rango de permitividades de 2000-3000, lo cual indica que son relativamente similares.

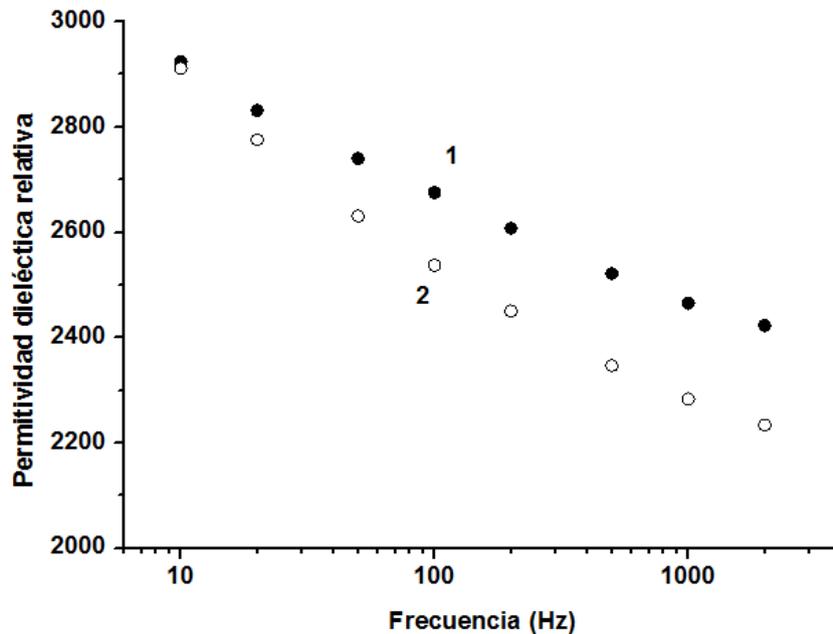


Figura 3.11. Permitividad dieléctrica relativa en función de la frecuencia de las muestras: (1) B1G12(2)-1 y (2) B1G12(2)-4.

Respecto a las conductividades de las muestras B1G12(2)-1 y B1G12(2)-4, en la figura 3.12 se presentan las conductividades en función de la frecuencia correspondiente a cada muestra (curva 1 y 2). Las dos curvas presentan un crecimiento monótono de la conductividad a medida que se incrementa la frecuencia. A una frecuencia de 10 Hz, las conductividades de las muestras B1G12(2)-1 y B1G12(2)-4 son $1.2 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $1.7 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivamente. También, a una frecuencia de 2 kHz, las conductividades son $8.7 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (curvas 1 y 2 respectivamente). En general, la muestra B1G12(2)-4 presenta una conductividad más alta para cada frecuencia comparada con la muestra B1G12(2)-2. Sin embargo, las conductividades de las muestras son muy similares entre sí.

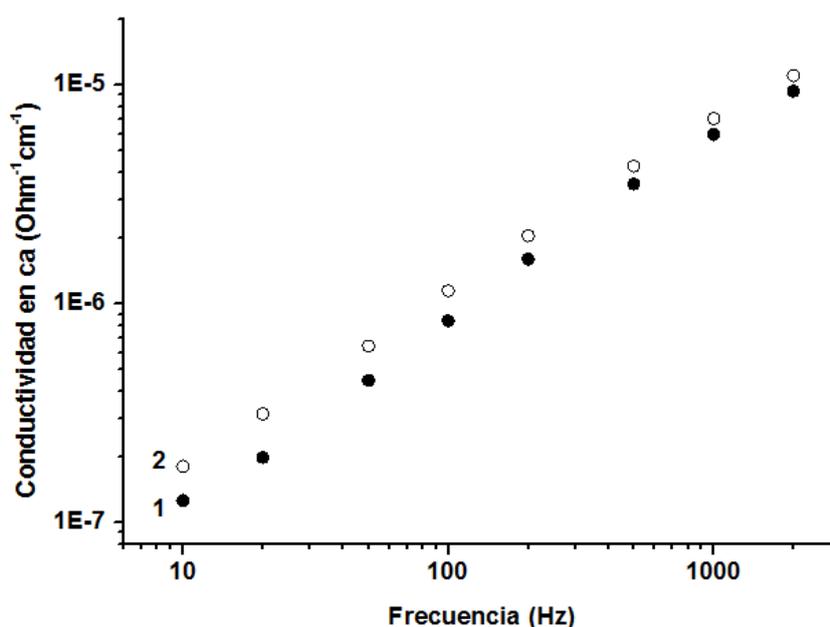


Figura 3.12. Conductividad en función de la frecuencia de las muestras: (1) B1G12(2)-1 y (2) B1G12(2)-4.

Capítulo 4

Conclusiones

Se obtuvieron cerámicas a base de dióxido de estaño en el sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con cantidades de 2% molar de CoO y 0.2% molar de Bi_2O_3 (sinterizadas a 1300 °C). Las cerámicas presentaron una relación densidad de corriente-campo eléctrico no lineal. En relación a los parámetros eléctricos de las cerámicas, se obtuvieron coeficientes de no linealidad β en el rango 12-30, campos eléctricos E_1 entre 658-842 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$, conductividades eléctricas σ en el intervalo $10^{-8}\text{-}10^{-11}$ $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ y densidades de corriente j_{10} entre $10^{-9}\text{-}10^{-10}$ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. También, se observó el decrecimiento de la capacitancia y aumento de la conductancia en el rango de frecuencias de 10-2000 Hz (con corriente alterna de amplitud de voltaje 0.5 V). Estas propiedades eléctricas son típicas de un varistor. En cuanto a la microestructura de las cerámicas, las micrografías electrónicas de barrido mostraron un tamaño de grano homogéneo (menor a 20 μm aproximadamente). Además, se observó la presencia de algunos poros y límites de granos bien definidos.

Asimismo, las curvas $j - E$ obtenidas con electrodos de grafito son similares comparadas con las registradas con electrodos de plata. Sin embargo, la principal ventaja de utilizar electrodos de grafito radica en el proceso mismo de elaboración. La fabricación de electrodos de grafito se realizó a temperatura ambiente, evitando cualquier efecto térmico en la cerámica. Además, se empleó aproximadamente una hora para la obtención de electrodos de grafito, a diferencia de 8 horas utilizadas para electrodos de plata.

Finalmente, respecto a los efectos de los tratamientos térmicos (en el rango de temperaturas 200-1000 °C) sobre las curvas $j - E$ de las cerámicas originales (sin aplicación de tratamientos térmicos posteriores a la sinterización). Los

cambios de los parámetros eléctricos originales (obtenidos con electrodos de grafito) no son significativos después de la aplicación de los diferentes tratamientos térmicos. Sin embargo, la aplicación de electrodos de Ag a 800 °C sobre las muestras causó un cambio significativo de los coeficientes de no linealidad β de las cerámicas originales (obtenidos con electrodos de grafito). También, los campos eléctricos E_1 aumentaron 50 V·cm⁻¹ aproximadamente. Estos cambios se pueden explicar debido al proceso de fabricación de los electrodos de Ag, es decir, la interacción de la pasta de plata y la cerámica a una temperatura de 800 °C.

Trabajo futuro

Este trabajo de tesis conduce a nuevas metas de investigación, para ello se proponen dos líneas de trabajo. Primero, optimizar las tasas de calentamiento y enfriamiento del ciclo térmico empleado en la fabricación de los electrodos de Ag sobre cerámicas a base de dióxido de estaño. Segundo, utilizar electrodos de grafito para obtener las curvas densidad de corriente-campo eléctrico para cerámicas a base de SnO₂ de diferentes composiciones, posteriormente, compararlas con las obtenidas con electrodos de Ag.

Referencias bibliográficas

- [1] Cássia-Santos, M., Sousa, V., Oliveira, M., Sensato, F., Bacelar, W., Gomes, J., Longo, E., Leite, E., and Varela, J.A. *Recent research developments in SnO₂-based varistors*. Materials chemistry and physics, 2005, vol. 90, núm. 1, p. 1-9.
- [2] Glot, A., and Skuratovsky, I. *Non-Ohmic conduction in tin dioxide based varistor ceramics*. Materials chemistry and physics, 2006, vol. 99, núm. 2, p. 487-493.
- [3] Gupta, T.K. *Application of zinc oxide varistors*. Journal of the American Ceramic Society, 1990, vol. 73, núm. 7, p. 1817-1840.
- [4] Clarke, D.R. *Varistor ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1999, vol. 82, núm. 3, p. 485-502.
- [5] Levinson, L.M. *ZnO Technology*. Buchanan, R.C. (Ed.). *Ceramic Material for Electronics*, CRC Press, 2004.
- [6] Glot, A. *A model of non-Ohmic conduction in ZnO varistors*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2006, vol. 17, núm. 9, p. 755-765.
- [7] Glot, A., and Zlobin, A. *Nonohmic conductivity of tin dioxide ceramics*. Inorg. Mater., 1989, vol. 25, núm. 2, p. 274-276.
- [8] Pianaro, S., Bueno, P.R., Longo, E., and Varela, J.A. *A new SnO₂-based varistor system*. Journal of Materials Science Letters, 1995, vol. 14, núm. 10, p. 692-694.
- [9] Santhosh, P., Potdar, H., and Date, S. *Chemical synthesis of a new tin dioxide based (SnO₂: Co, Al, Nb) varistor*. Journal of materials research, 1997, vol. 12, núm. 2, p. 326-328.
- [10] Bueno, P.R., Varela, J.A., and Longo, E. *SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: an overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature*. Journal of the European Ceramic Society, 2008, vol. 28, núm. 3, p. 505-529.
- [11] Pianaro, S., Bueno, P.R., Longo, E., and Varela, J.A. *Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor*. Ceramics International, 1999, vol. 25, núm. 1, p. 1-6.
- [12] Metz, R., Hassanzadeh, M., Mahesh, K., and Ananthakumar, S. *Quasi-ideal nonlinear electrical behavior of polycrystalline SnO₂ ceramic varistors doped with SiO₂*. Journal of electronic materials, 2014, vol. 43, núm. 5, p. 1411-1418.

- [13] Glot, A., Ivon, A., Bulpett, R., Velasco-Rosales A. and Aquino-Santiago, Z. *Tin dioxide semiconductor ceramics for low voltage varistor*. Proc. VII Ukrainian Conference on Semiconductor Physics, Dnepropetrovsk, Ukraine, 26-30 September 2016, p. 511-512.
- [14] Dhage, S., Ravi, V., and Yang, O. *Low voltage varistor ceramics based on SnO₂*. Bulletin of Materials Science, 2007, vol. 30, núm. 6, p. 583-586.
- [15] Cilense, M., Ramirez, M.A., Foschini, C.R., Leite, D.R., Simoes, A.Z., Bassi, W., Longo, E., and Varela, J.A. *Effect of Seed Addition on SnO₂-Based Varistors for Low Voltage Application*. Journal of the American Ceramic Society, 2013, vol. 96, núm. 2, p. 524-530.
- [16] Shahraki, M.M., Bahrevar, M., Mirghafourian, S., and Glot, A. *Novel SnO₂ ceramic surge absorbers for low voltage applications*. Materials Letters, 2015, vol. 145, p. 355-358.
- [17] Peiteado, M. *Varistores cerámicos basados en óxido de cinc*. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 2005, vol. 44, núm. 2, p. 77-87.
- [18] Glot, A., Bulpett, R., Ivon, A., and Gallegos-Acevedo, P. *Electrical properties of SnO₂ ceramics for low voltage varistors*. Physica B: Condensed Matter, 2015, vol. 457, p. 108-112.
- [19] Castro, M., and Aldao, C. *Characterization of SnO₂-varistors with different additives*. Journal of the European Ceramic Society, 1998, vol. 18, núm. 14, p. 2233-2239.
- [20] Dhage, S.R., Samuel, V., and Ravi, V. *Varistors based on doped SnO₂*. Journal of electroceramics, 2003, vol. 11, núm.1-2, p. 81-87.
- [21] Leite, E., Nascimento, A., Bueno, P.R., Longo, E., and Varela, J.A. *The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO₂ based varistor*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1999, vol. 10, núm. 4, p. 321-327.
- [22] Hu, Guang Liang, and Jian Feng Zhu. *Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Electrical Properties of SnO₂-Based Varistors*. Materials Science Forum, 2012, Vol. 724, p. 323-326.
- [23] Parra, R., Aldao, C., Varela, J.A., and Castro, M. *The role of oxygen vacancies on the microstructure development and on the electrical properties of SnO₂-based varistors*. Journal of electroceramics, 2005, vol. 14, núm. 2, p. 149-156.
- [24] Santos, P., Maruchin, S., Menegoto, G., Zara, A., and Pianaro, S. *The sintering time influence on the electrical and microstructural characteristics of SnO₂ varistor*. Materials Letters, 2006, vol. 60, núm. 12, p. 1554-1557.

- [25] Bueno, P., Leite, E., Oliveira, M., Orlandi, M., and Longo, E. *Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism*. Applied Physics Letters, 2001, vol. 79, núm. 1, p. 48-50.
- [26] Santos, M.R., Bueno, P.R., Longo, E., and Varela, J.A. *Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors*. Journal of the European Ceramic Society, 2001, vol. 21, núm. 2, p. 161-167.
- [27] Lavrov, R., Ivon, A., and Chernenko, I. *Comparative characteristics of silver and copper electrodes on ZnO varistor ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2004, vol. 24, núm. 9, p. 2591-2595.
- [28] Wen, Q., and Clarke, D.R. *Modeling the electrical characteristics of Polycrystalline Varistors using individual grain boundary properties*. Ceramic Transactions, 1994, vol. 40, p. 217-217.
- [29] Bartkowiak, M., and Mahan, G. *Nonlinear currents in Voronoi networks*. Physical Review B, 1995, vol. 51, núm. 16, p. 10825-10832.
- [30] Lu, Z.-Y., Glot, A., Ivon, A., and Zhou, Z.-Y. *Electrical properties of new tin dioxide varistor ceramics at high currents*. Journal of the European Ceramic Society, 2012, vol. 32, núm. 14, p. 3801-3807.
- [31] Pike, G.E. *Semiconducting polycrystalline ceramics*. Materials Science and Technology, 1994.
- [32] Bernasconi, J., Klein, H., Knecht, B., and Strässler, S. *Investigation of various models for metal oxide varistors*. Journal of Electronic Materials, 1976, vol. 5, núm. 5, p. 473-495.
- [33] Pike, G. *Electronic properties of ZnO varistors: a new model*. (Cambridge Univ Press, 1981, p. 369.
- [34] Glot, A. *Non-ohmic conduction in oxide ceramics: tin dioxide and zinc oxide varistors*. Ceramic materials research trends, 2007, p. 227-273.
- [35] Kesten, H. *Percolation theory for mathematicians*. Springer, 1982.
- [36] Essam, J.W. *Percolation theory*. Reports on Progress in Physics, 1980, vol. 43, núm. 7, p. 833.
- [37] Sahimi, M. *Applications of percolation theory*. CRC Press, 1994.
- [38] Stauffer, D., and Aharony, A. *Introduction to percolation theory*. CRC press, 1994.
- [39] Shante, V.K., and Kirkpatrick, S. *An introduction to percolation theory*. Advances in Physics, 1971, vol. 20, núm. 85, p. 325-357.

- [40] Bondarchuk, A. N., Glot, A. B., Mazurik, S. V., Miranda, M. M., & Jimenez-Santana, G. *Capacitance-vs-voltage and frequency characteristics of SnO₂-Co₃O₄-Nb₂O₅-Cr₂O₃ ceramics*. The European Physical Journal Applied Physics, 2009, vol. 48, núm. 3, p. 30302.
- [41] Skuratovsky, I., Glot, A., Di Bartolomeo, E., Traversa, E., and Polini, R. *The effect of humidity on the voltage-current characteristic of SnO₂ based ceramic varistor*. Journal of the European Ceramic Society, 2004, vol. 24, núm. 9, p. 2597-2604.
- [42] Glot, A., Sandoval-Garcia, A., Gaponov, A., Bulpett, R., Jones, B., and Jimenez-Santana, G. *Electronic properties of SnO₂-based ceramics with double function of varistor and humidity sensor*. Azojomo-Journal of Materials Online, 2009, vol. 10, p. 21-32.
- [43] Glot, A., Chackk, A., Chernyi, B., and Ya. Yakunin, A. *Dependence of the electrical conductivities of the semiconductors ZnO-SnO₂-Bi₂O₃ on the temperature and additional heat-treatment procedure*. Neorganicheskie Materialy, 1974, vol. 10, p. 2177-2179.

Apéndice A: Curvas $I - V$ obtenidas aplicando voltaje incrementado y disminuido.

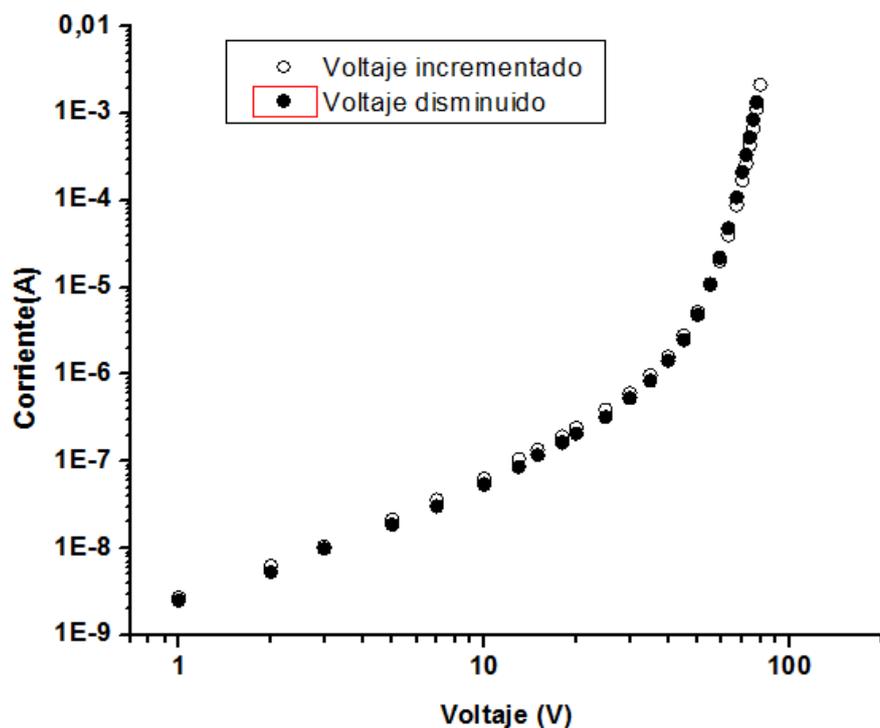


Figura A.1. Curvas $I - V$ de la muestra B1G5-2 obtenidas con la aplicación de voltaje incrementado y disminuido.

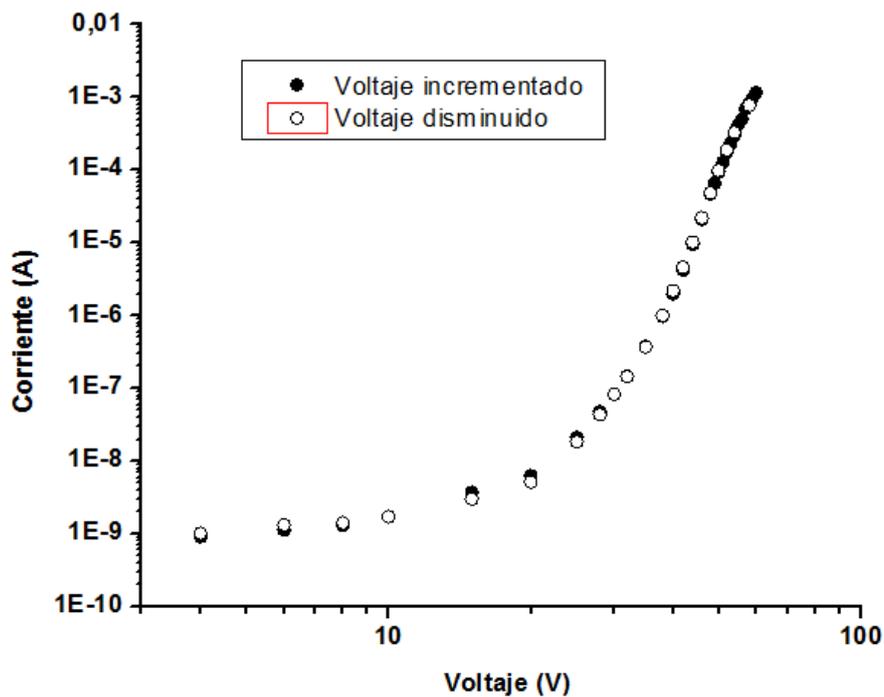


Figura A.2. Curvas $I - V$ de la muestra B1G5-7 obtenidas con la aplicación de voltaje incrementado y disminuido.

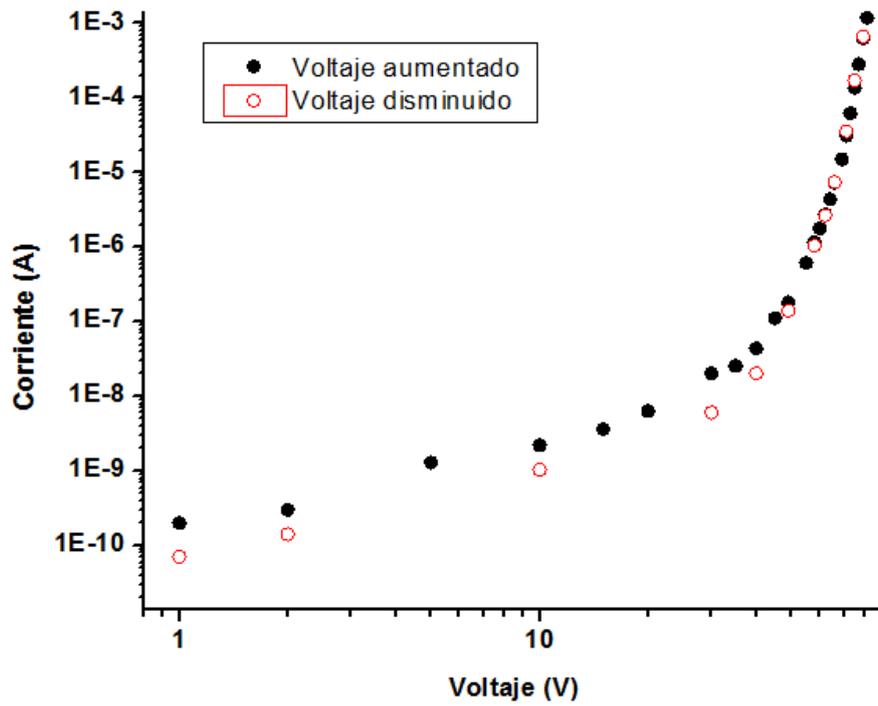


Figura A3 Curvas $I - V$ de la muestra B1G12(1)-11 obtenidas con la aplicación de voltaje incrementado y disminuido.

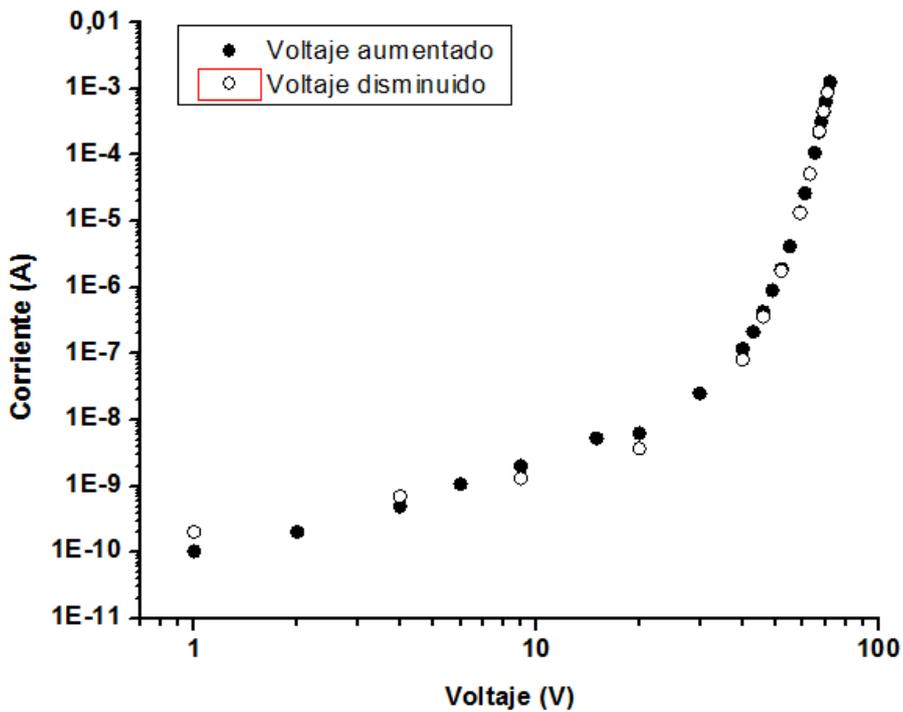


Figura A4. Curvas $I - V$ de la muestra B1G12(1)-5 obtenidas con la aplicación de voltaje incrementado y disminuido.

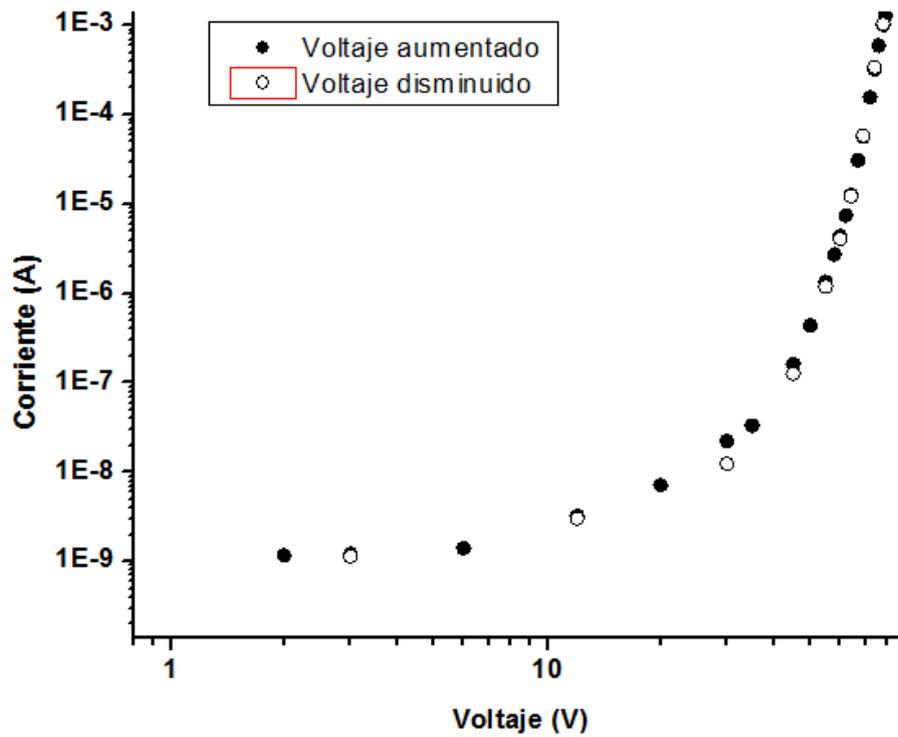


Figura A5. Curvas $I-V$ de la muestra B1G12(1)-1 tratada 1000 °C, obtenidas con la aplicación de voltaje incrementado y disminuido.

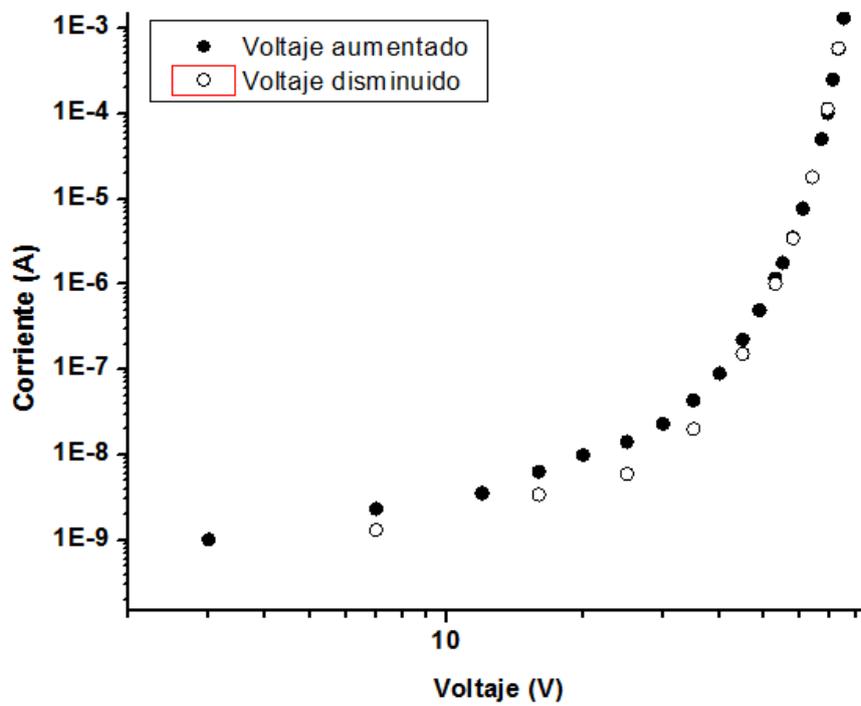


Figura A6. Curvas $I-V$ de la muestra B1G12(1)-10 tratada 400 °C, obtenidas con la aplicación de voltaje incrementado y disminuido.

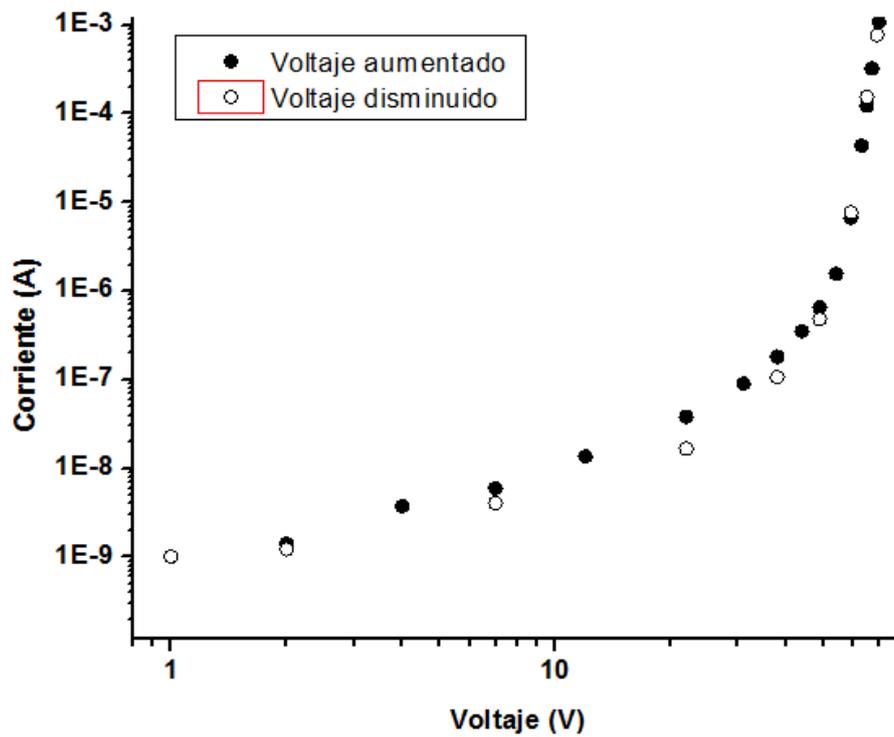


Figura A7. Curvas $I - V$ de la muestra B1G12(2)-1 con electrodos de grafito, obtenidas con la aplicación de voltaje incrementado y disminuido.

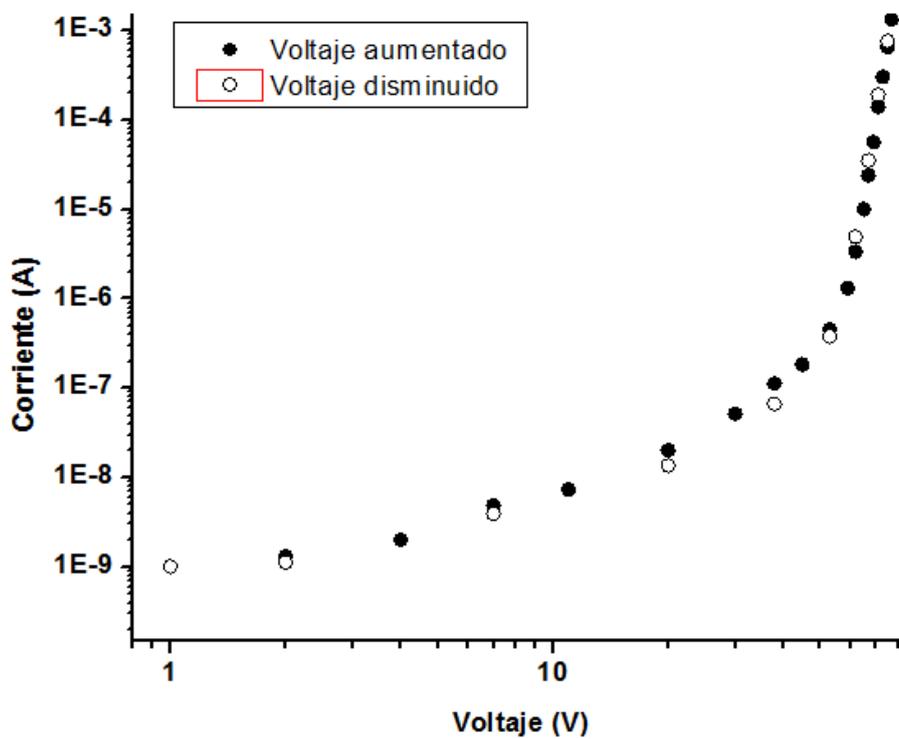


Figura A8. Curvas $I - V$ de la muestra B1G12(2)-3 con electrodos de grafito, obtenidas con la aplicación de voltaje incrementado y disminuido.

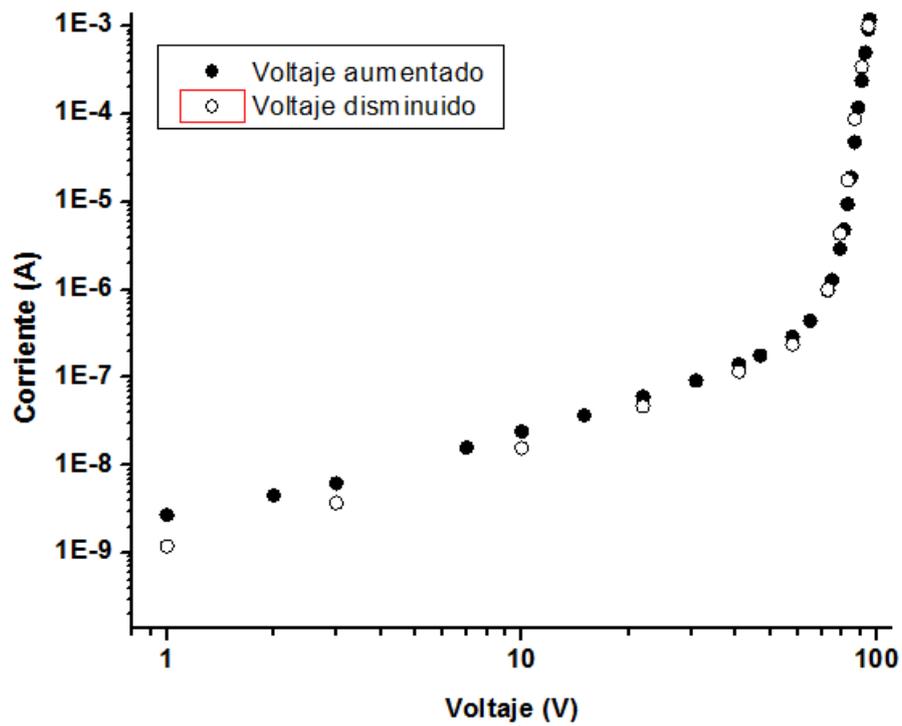


Figura A9. Curvas $I - V$ de la muestra B1G12(2)-6 con electrodos de Ag, obtenidas con la aplicación de voltaje incrementado y disminuido.

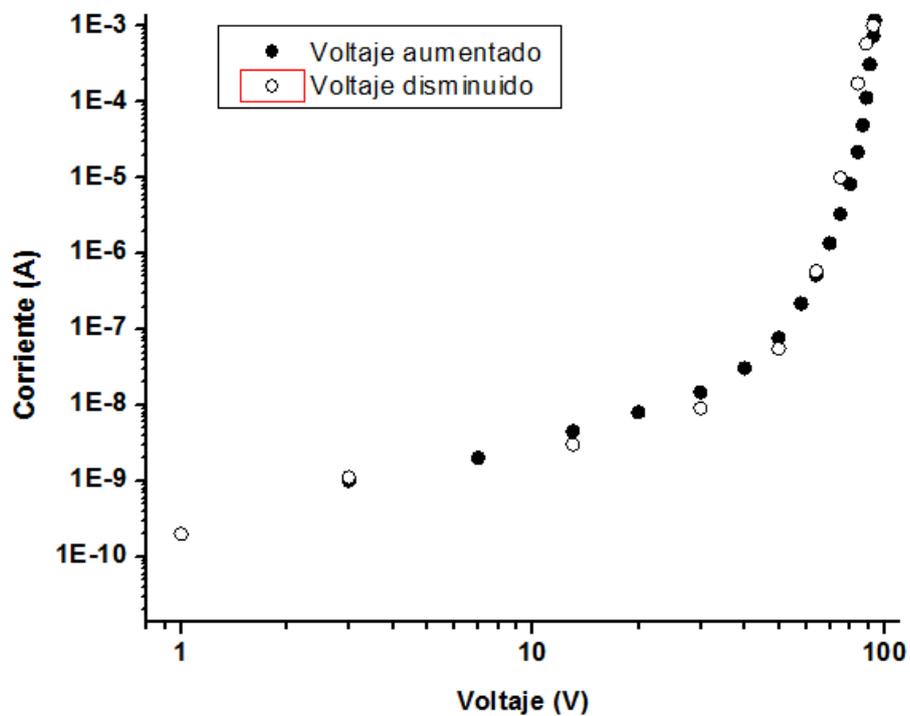


Figura A10. Curvas $I - V$ de la muestra B1G12(2)-8 con electrodos de Ag, obtenidas con la aplicación de voltaje incrementado y disminuido.

Apéndice B: Curvas $j - E$ de la muestra B1G5-2 después de tratamientos de 800 °C

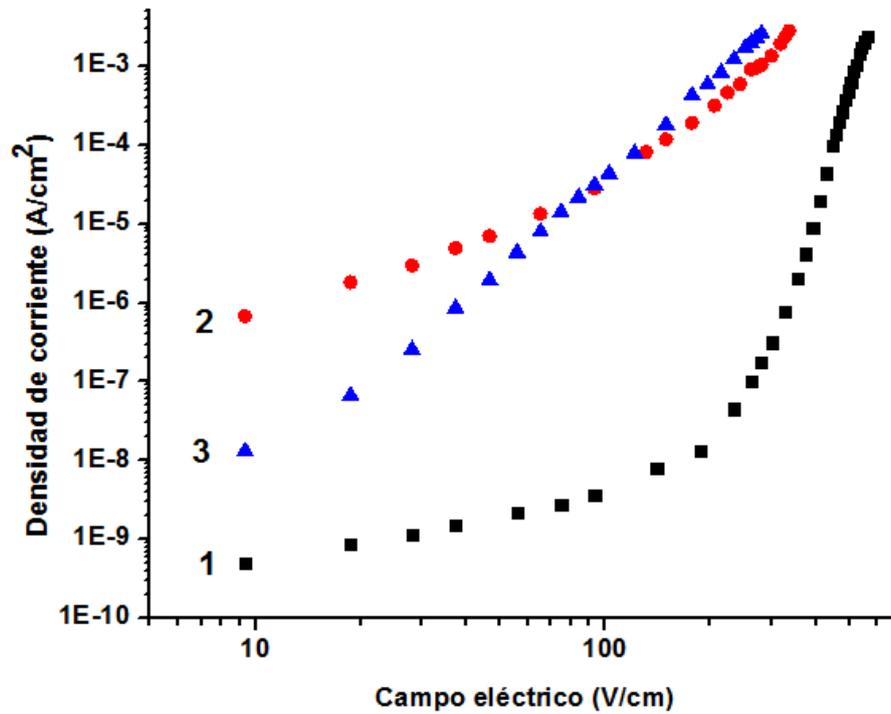


Figura B.1. Curvas $J - E$ de la muestra B1G5-2: (1) original, (2) después de ser tratada térmicamente a 800 °C sobre la misma muestra y finalmente, (3) la misma muestra con tratamiento térmico a 800 °C.

Apéndice C: Curvas $j - E$ de cerámicas tratadas en el rango de temperaturas 200-1000 °C.

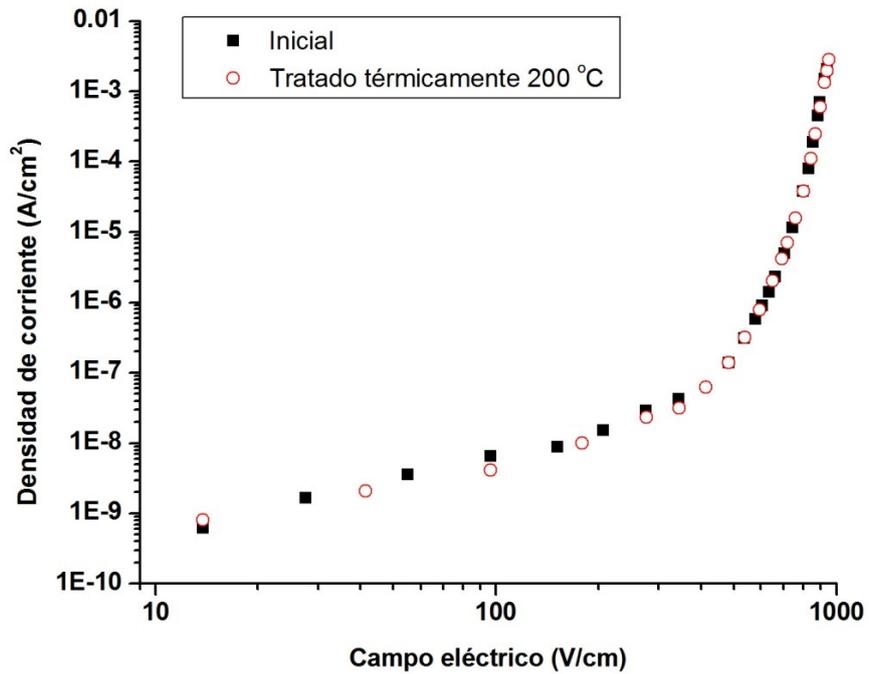


Figura C.1. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-6 con electrodos de grafito: inicial y después de ser tratada térmicamente a 200 °C sobre la misma muestra.

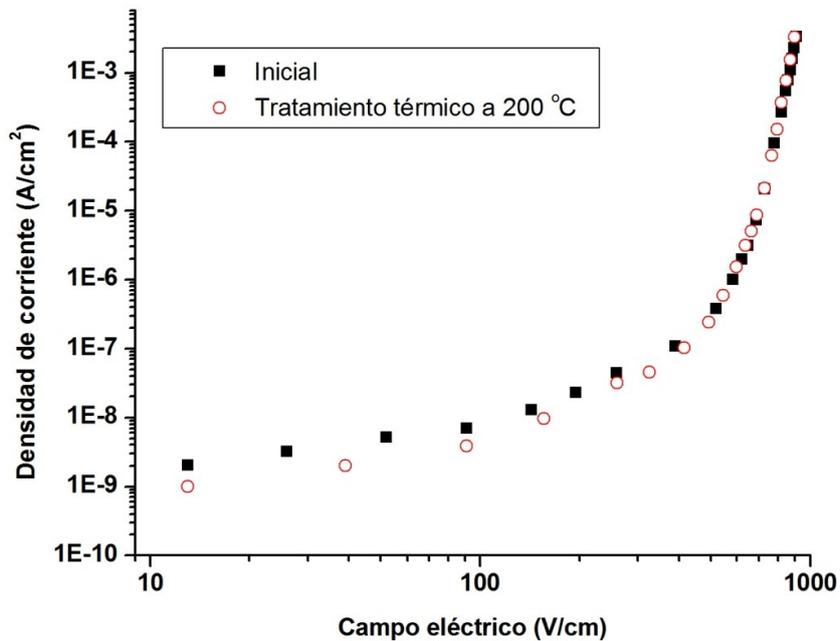


Figura C.2. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-7 con electrodos de grafito: inicial y después de ser tratada térmicamente a 200 °C sobre la misma muestra.

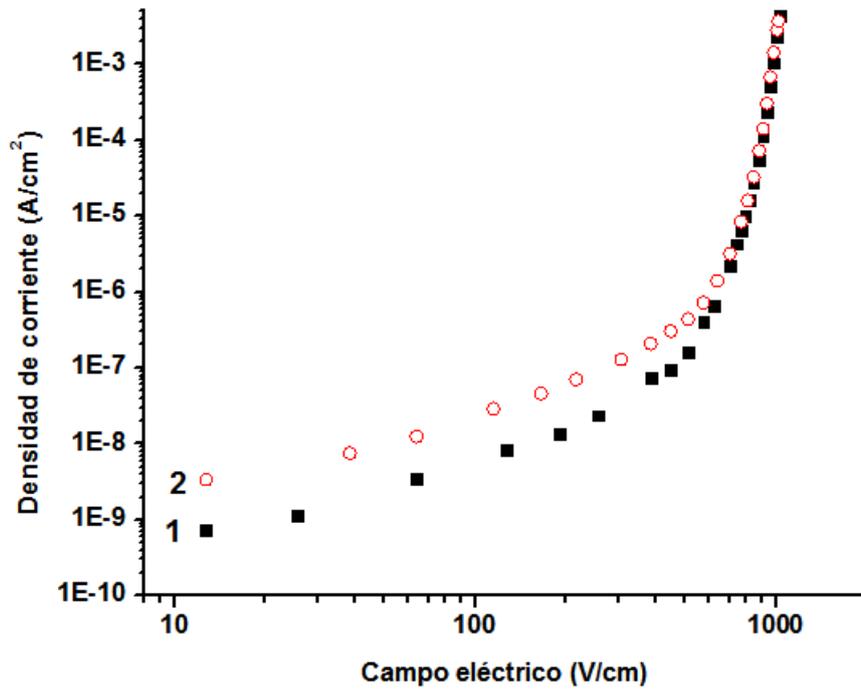


Figura C.3. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-11 con electrodos de grafito: (1) inicial y (2) tratada térmicamente a 400 °C sobre la misma muestra.

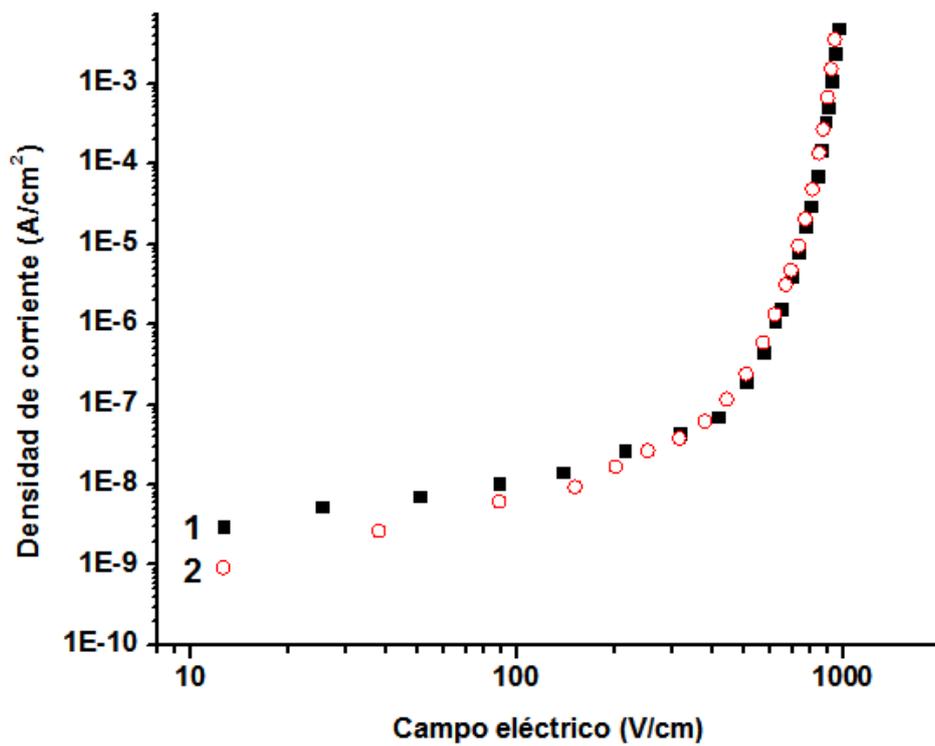


Figura C.4. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-10 con electrodos de grafito: (1) inicial y (2) tratada térmicamente a 400 °C sobre la misma muestra.

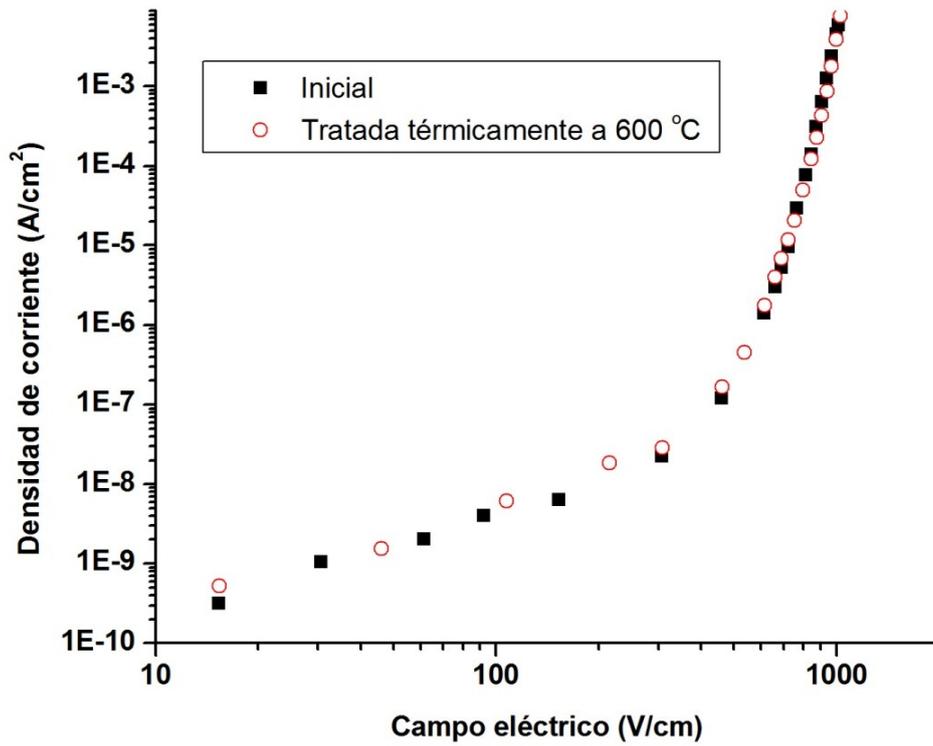


Figura C.5. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-8 con electrodos de grafito, inicial y tratada térmicamente a 600 °C sobre la misma muestra.

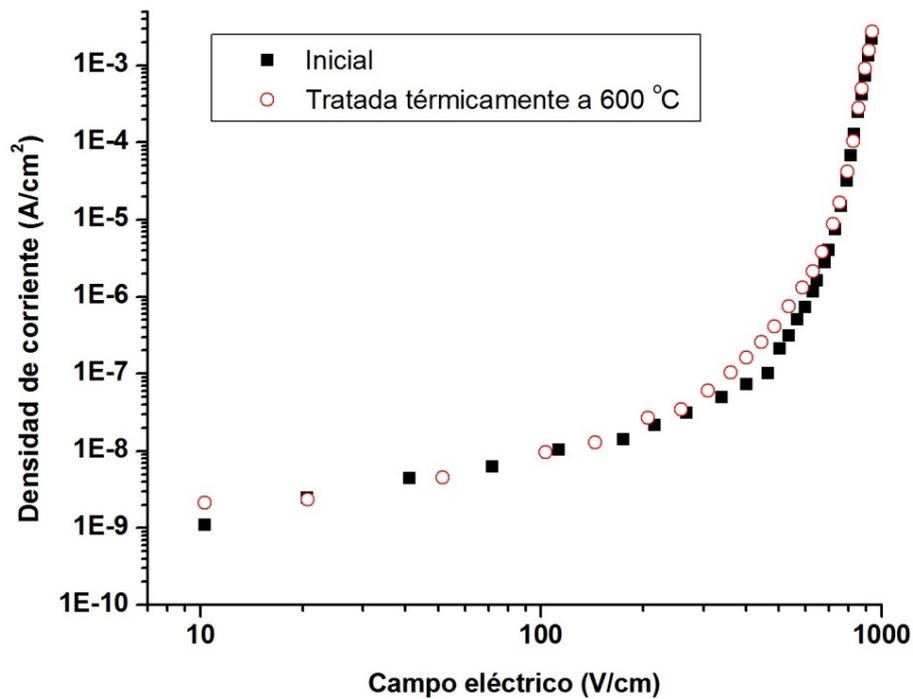


Figura C.6. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-9 con electrodos de grafito, inicial y tratada térmicamente a 600 °C sobre la misma muestra.

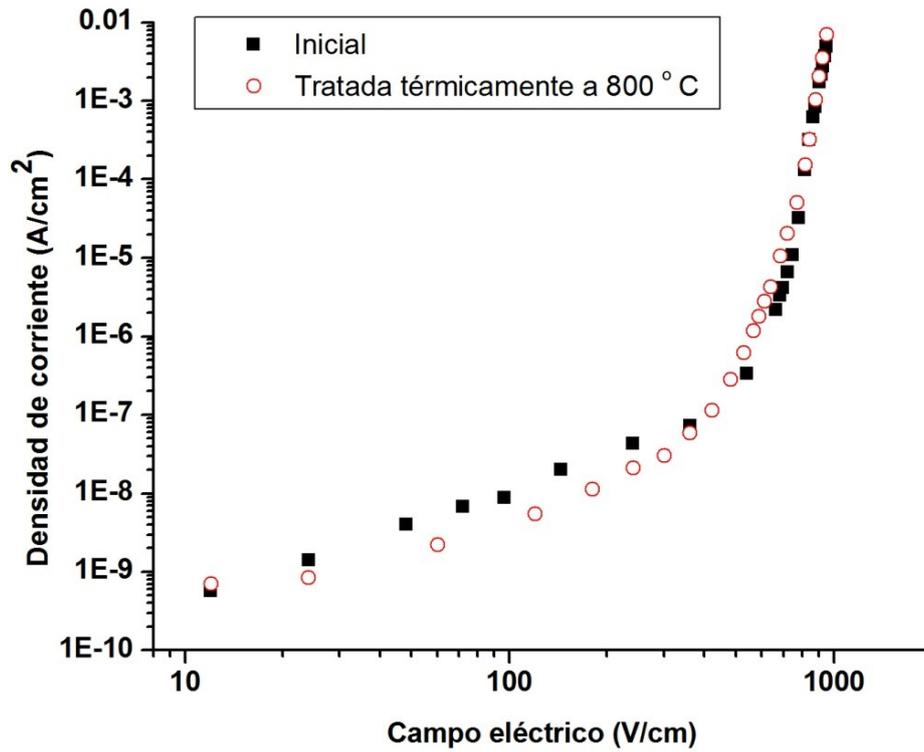


Figura C.7. Curvas $j-E$ de la muestra B1G12(1)-4 con electrodos de grafito, inicial y tratada térmicamente a 800 °C sobre la misma muestra.

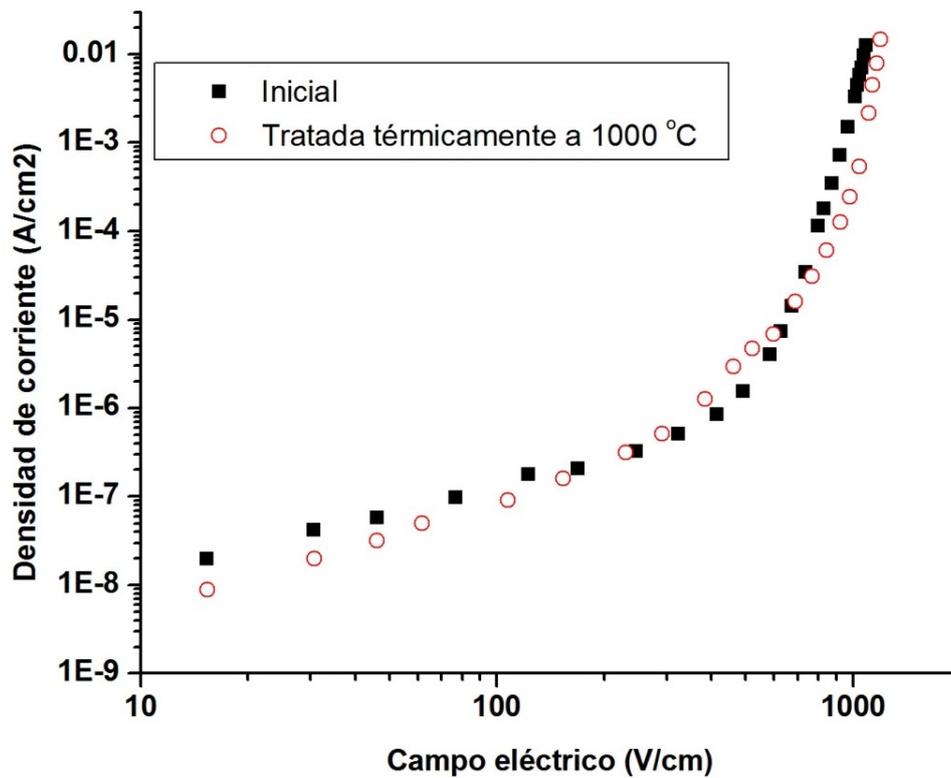


Figura C.8. Curvas $j-E$ de la muestra B1G12(1)-2 con electrodos de grafito, inicial y tratada térmicamente a 1000 °C sobre la misma muestra.

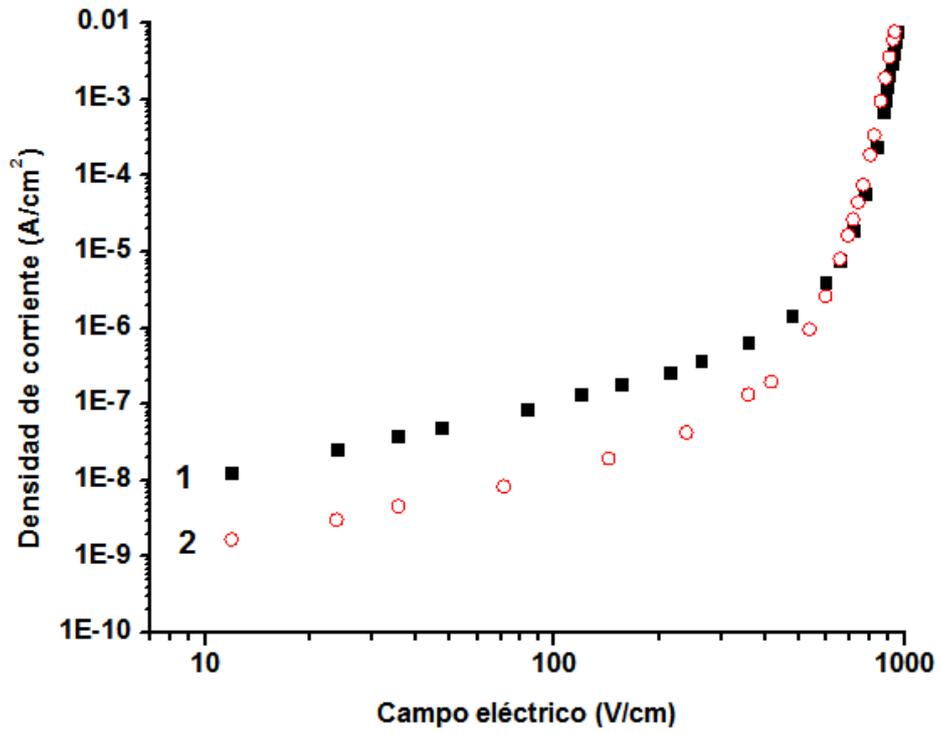


Figura C.9. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-1 con electrodos de grafito: (1) inicial y (2) tratada térmicamente a 1000 °C sobre la misma muestra.

Apéndice D: Curvas $j - E$ de cerámicas con electrodos de Ag aplicados a 800 °C.

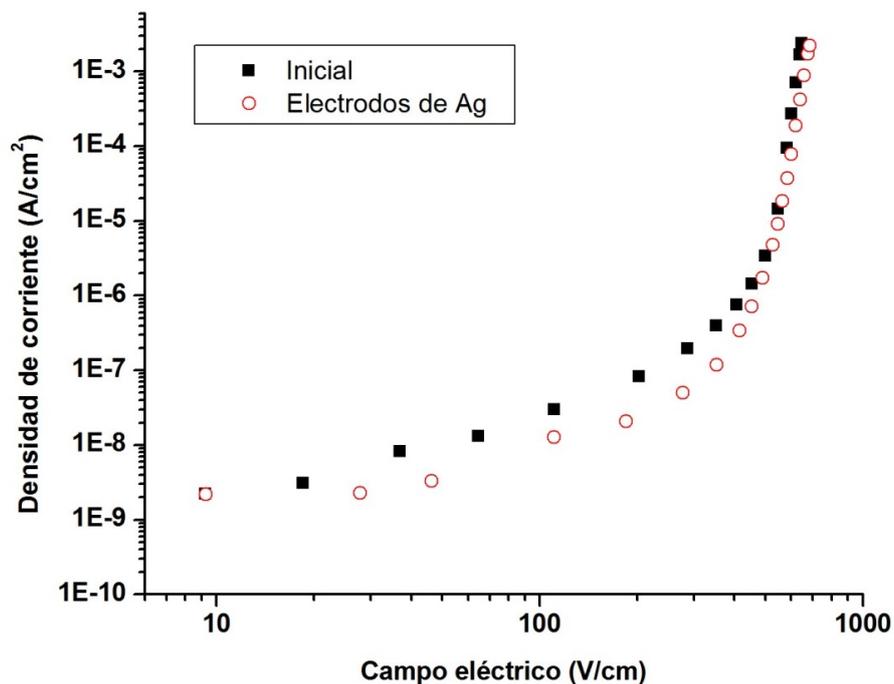


Figura D.1. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(2)-1: inicial y con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

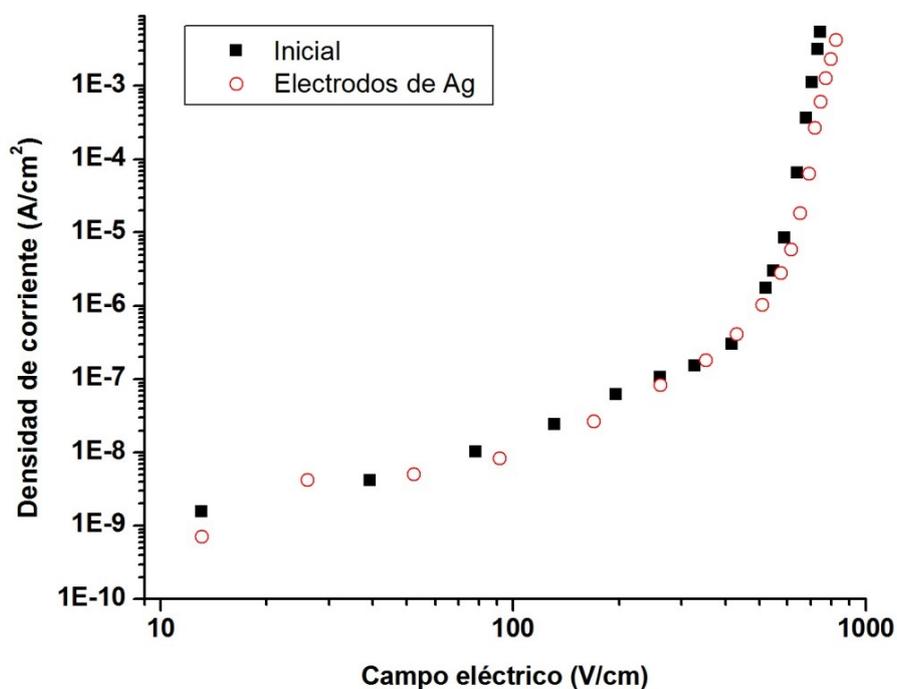


Figura D.2. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(2)-2, inicial y con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

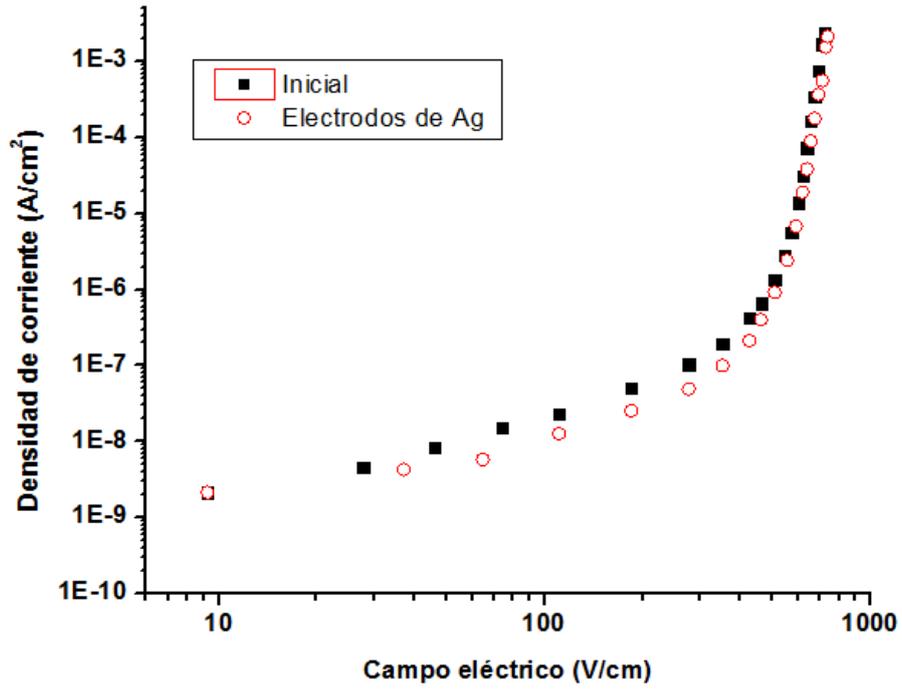


Figura D.3. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(2)-4, inicial y con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

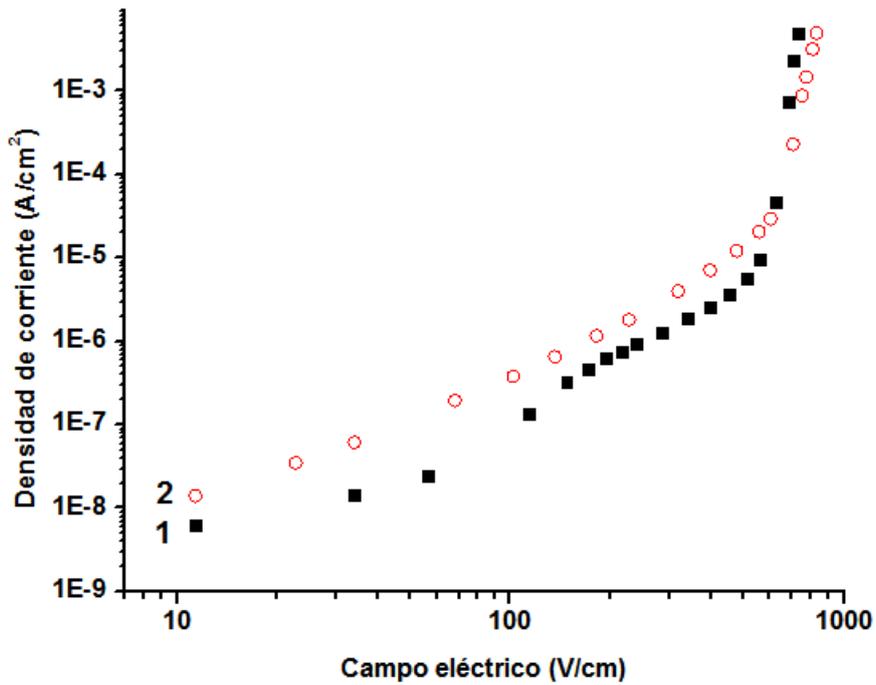


Figura D.4. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(2)-5: (1) inicial y (2) con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

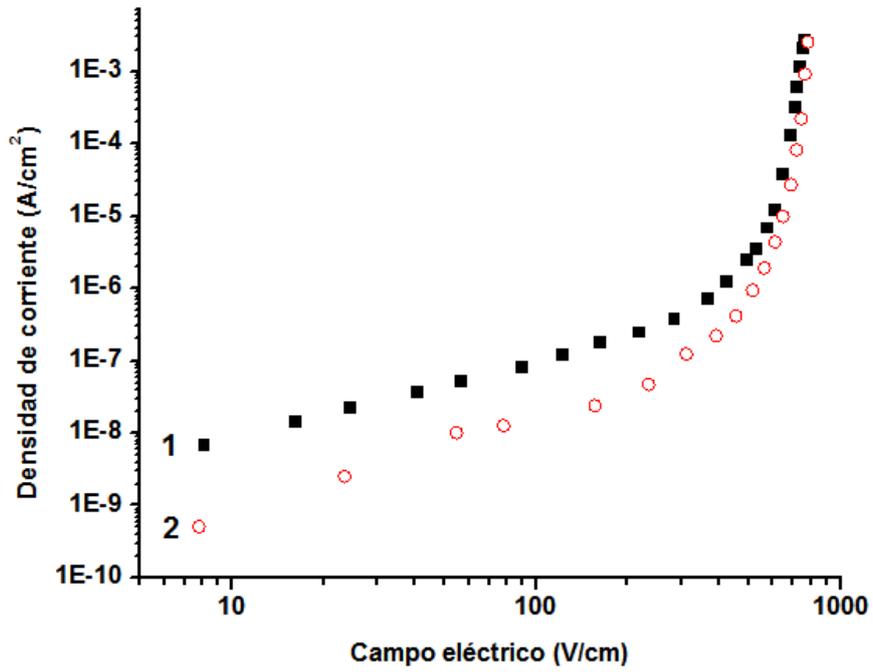


Figura D.5. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(2)-6: (1) inicial y (2) con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

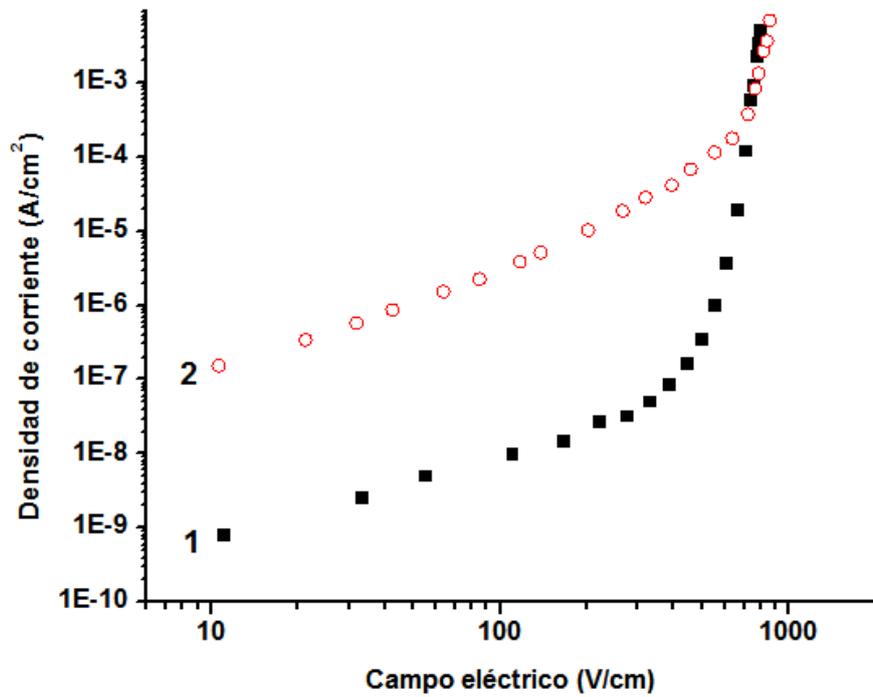


Figura D.6. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(2)-7: (1) inicial y (2) con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

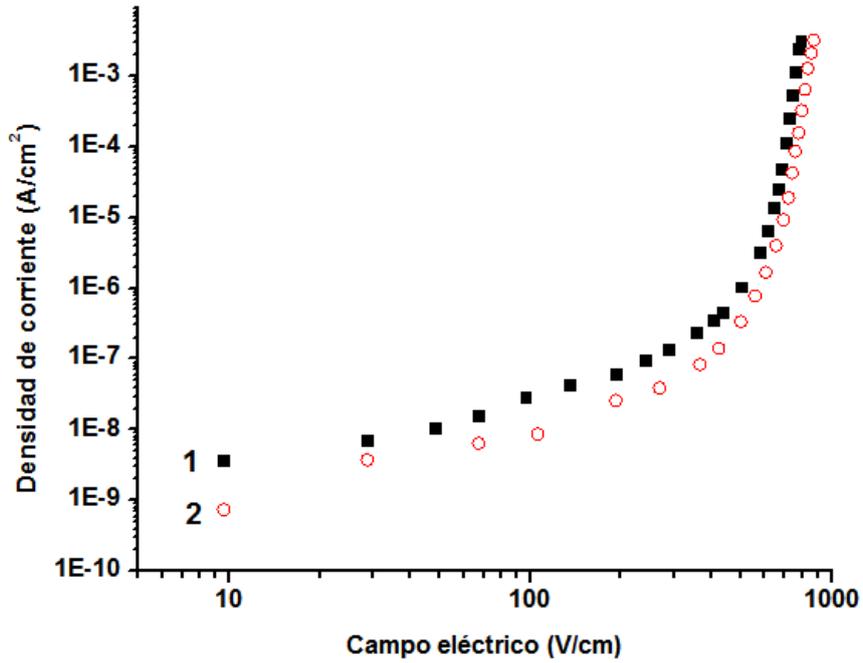


Figura D.7. Características $j - E$ de la muestra B1G12(2)-8: (1) inicial y (2) con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

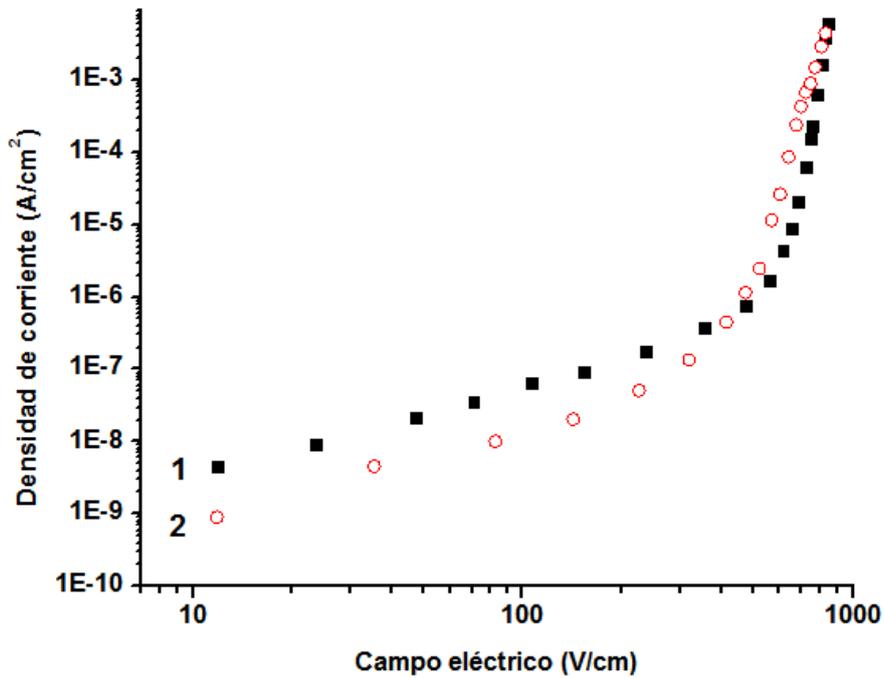


Figura D.8. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-12: (1) inicial y (2) con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

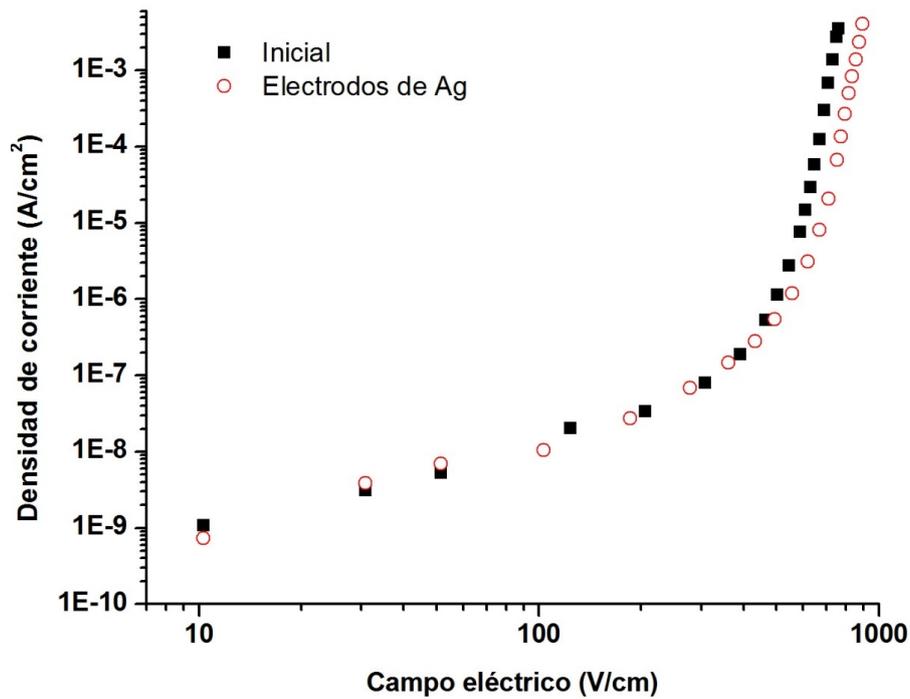


Figura D.9. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-13: inicial y con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

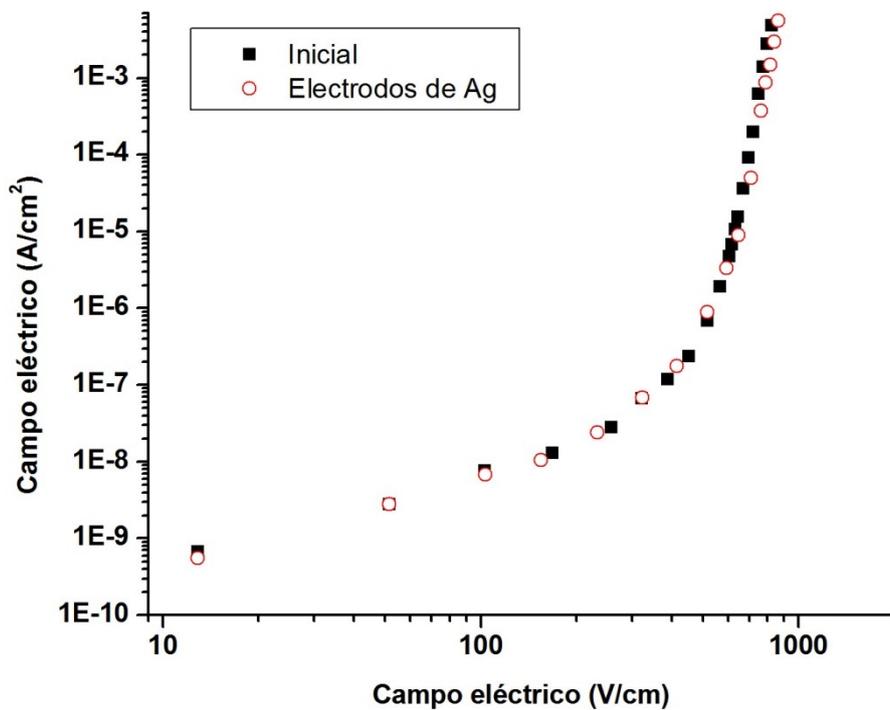


Figura D.10. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-14, inicial y con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

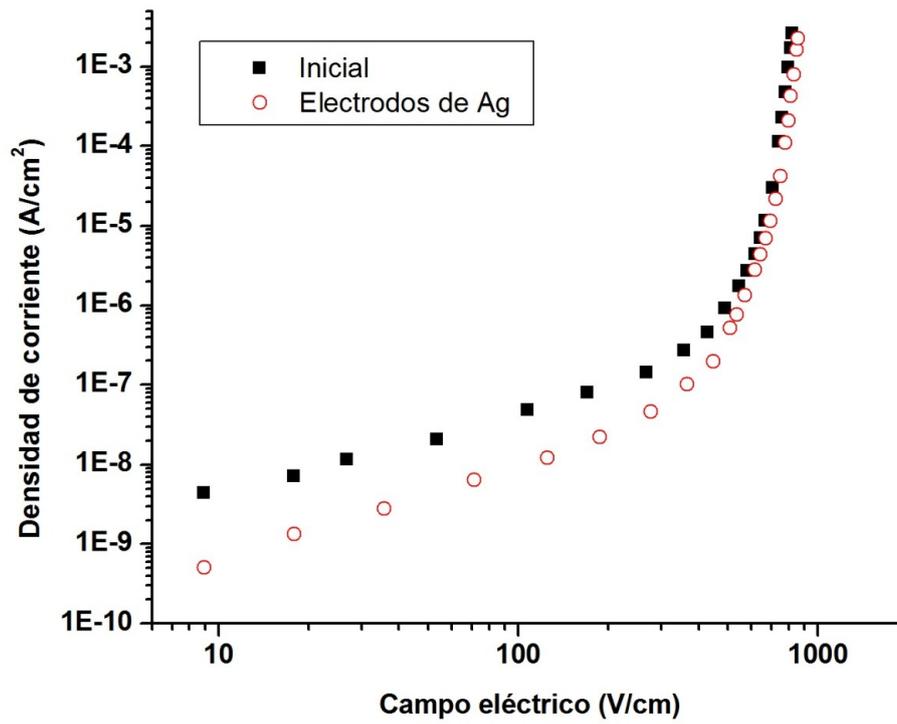


Figura D.11. Curvas $j - E$ de la muestra B1G12(1)-15, inicial y con electrodos de Ag sobre la misma muestra.

Apéndice E: Capacitancia y conductancia en función de la frecuencia.

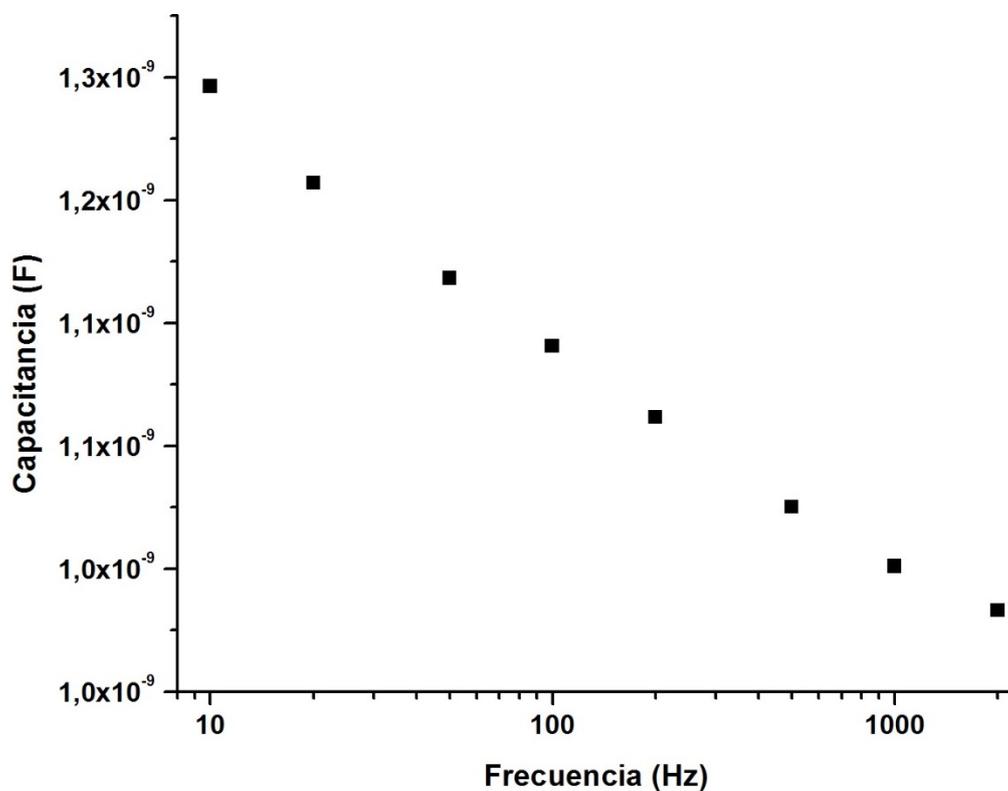


Figura E.1. Capacitancia de la muestra B1G12(2)-1 en función de la frecuencia.

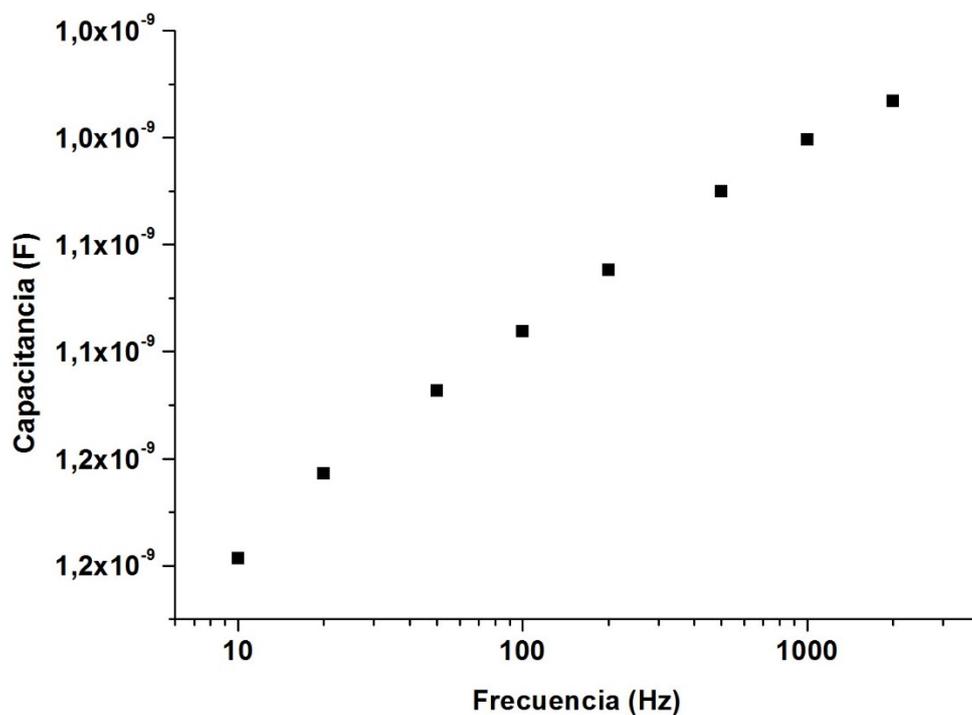


Figura E.2. Capacitancia de la muestra B1G12(2)-4 en función de la frecuencia.

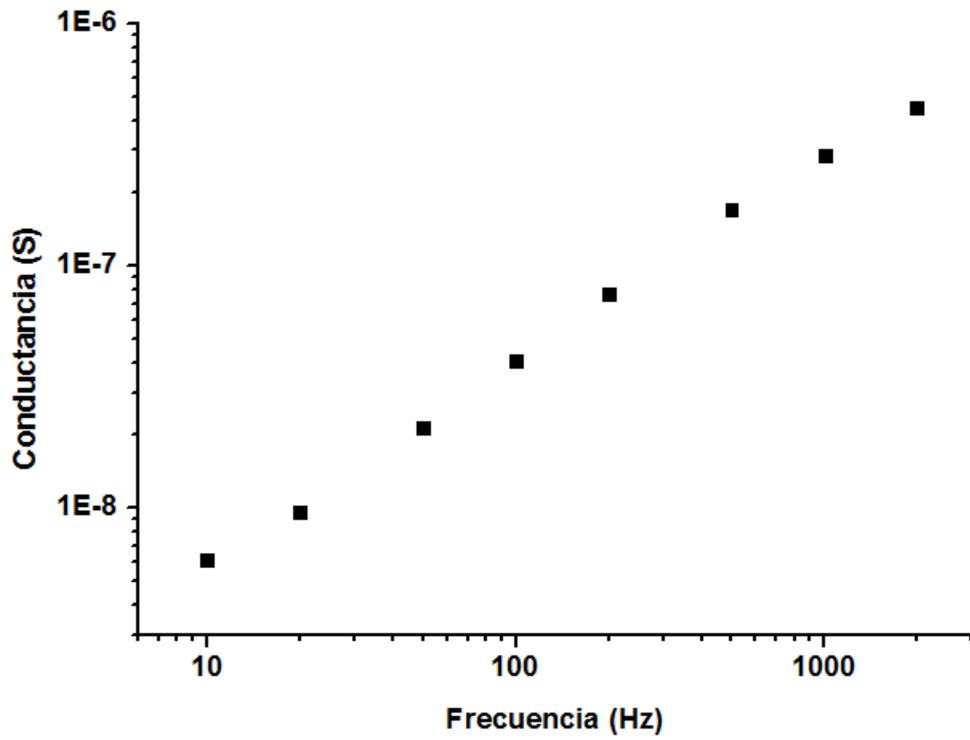


Figura E.3. Conductancia de la muestra B1G12(2)-1 en función de la frecuencia.

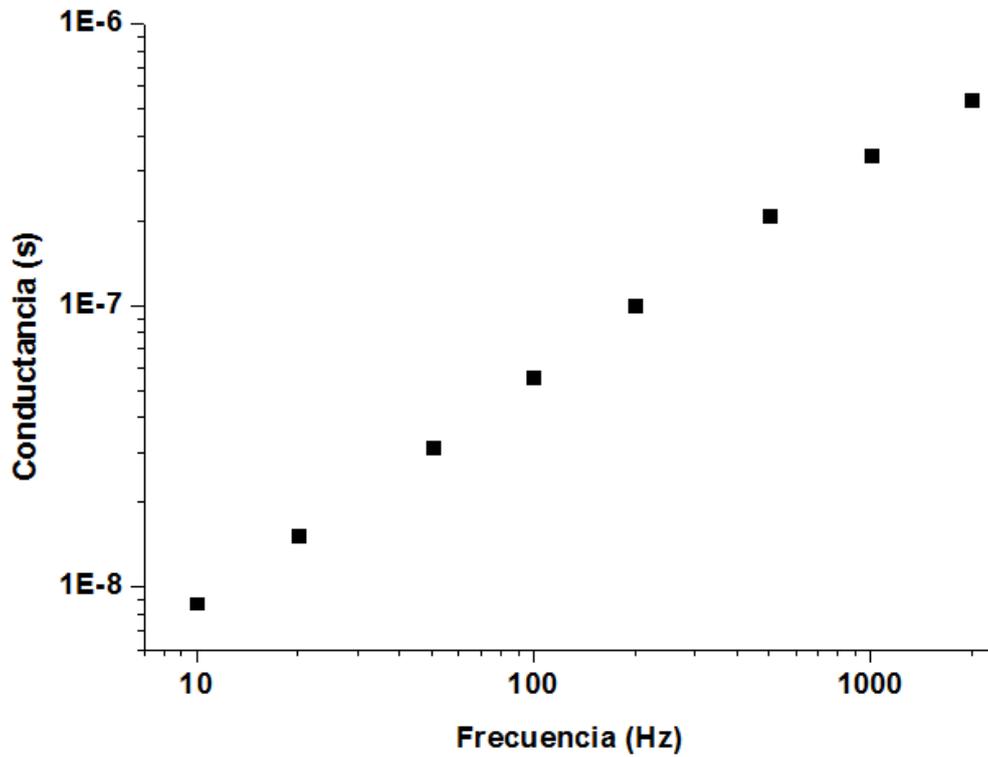


Figura E.4. Conductancia de la muestra B1G12(2)-4 en función de la frecuencia.