



**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**OBTENCIÓN, ESTRUCTURA Y DESVIACIONES DE LA LEY DE OHM
EN LOS NUEVOS MATERIALES CERÁMICOS A BASE DE DIÓXIDO DE ESTAÑO**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS DE MATERIALES**

**PRESENTA:
ING. ALMA ROSA VELASCO ROSALES**

**DIRECTOR:
DR. OLEXANDR BONDARCHUK**

**CO-DIRECTOR:
DR. OLEXANDR GLOT**

HUAJUAPAN DE LEÓN, OAXACA. SEPTIEMBRE DE 2019

DEDICATORIA

A **Dios** por ser mi guía y fortaleza para seguir adelante.

A mi **madre** por haberme dado la vida y su amor incondicional, por estar siempre en los momentos importantes de mi vida y creer en mí siempre.

A mi **padre** por ser mi ángel desde el cielo, por el amor que me diste y ser siempre el ejemplo de perseverancia que dejaste en mis recuerdos y que me han motivado a salir adelante.

A mi hermano **Silvio** por su amor y cariño, por ser mi cómplice en todas las aventuras que tuvimos y ahora por ser un ángel que me cuida desde el cielo.

A mi sobrino **Aarón** por su amor, y por todas las vivencias que desde pequeño llenaron de alegría mi vida.

A **Josimar** por estar siempre a mi lado en todo momento, por su amor y confianza incondicional.

Finalmente, a esa personita que llegó a darme felicidad y amor, a quien siempre amaré y cuidaré por el resto de mi vida, **Sylvio Vidmar**.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la oportunidad de realizar este trabajo de tesis a mis Directores el **Dr. Olexandr Glot** y el **Dr. Olexandr Bondarchuk**, por creer en mí, por su apoyo, motivación, confianza y por el tiempo invertido para el desarrollo de este trabajo. **Gracias.**

A mis sinodales: **Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez**, **Dr. Iván René Corrales Mendoza** y al **Dr. Jorge González García**, por su apoyo, recomendaciones y comentarios que enriquecieron esta investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por haber otorgado el Microscopio Electrónico de Barrido TESCAN VEGA 3 por medio del proyecto INFR-2017-01- 280373, ya que se tuvo la oportunidad de trabajar con el equipo en la etapa de caracterización estructural. Y también por el uso del equipo adquirido con el proyecto A1-S-20353.

A mis **amigos** por su apoyo incondicional al brindarme su amistad y confianza.

RESUMEN

Actualmente los sistemas electrónicos se encuentran expuestos a voltajes transitorios, su repentina aparición puede ocasionar daños a los equipos. Una de las maneras de proteger los circuitos eléctricos contra los sobrevoltajes es el uso de varistores. Comercialmente los varistores están fabricados a base de cerámica de ZnO, aunque los últimos años se han realizado importantes investigaciones para el desarrollo de varistores basados en otros sistemas, uno de ellos son los sistemas cerámicos a base de SnO₂, estos han tenido gran desarrollo debido a ciertas ventajas que hacen su uso más conveniente. Sin embargo, en su mayoría estas investigaciones son para varistores de alto voltaje y todavía no han sido creados varistores de bajo voltaje con coeficiente de no linealidad alto. De tal manera, este trabajo se centró en obtener nuevos materiales cerámicos a base de dióxido de estaño aplicables para la fabricación de varistores de bajo voltaje. Los dopantes utilizados fueron Al₂O₃, La₂O₃, Nb₂O₅, Sb₂O₅, Cr₂O₃, Y₂O₃, CoO y Bi₂O₃, se variaron las concentraciones de los dopantes con la finalidad de obtener materiales eficientes. Además se estudió la función del óxido de bismuto (Bi₂O₃) respecto al crecimiento de granos en las cerámicas obtenidas. Se llevó a cabo la caracterización eléctrica y estructural de cada uno de los materiales cerámicos obtenidos.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABLAS	VII
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema	4
1.2 Justificación	5
1.3 Hipótesis	6
1.4 Objetivos	6
1.4.1 Objetivo general	6
1.4.2 Objetivos específicos	7
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	8
2.1 Materiales cerámicos	8
2.2 Clasificación de materiales cerámicos con base a su aplicación	8
2.3 Propiedades eléctricas de materiales	11
2.3.1 Ley de Ohm	11
2.3.2 Resistividad y conductividad	12
2.3.3 Densidad de corriente	13
2.4 Clasificación de materiales por valor de conductividad: conductores, semiconductores y aislantes	14
2.5 Bandas de energía	16
2.6 Semiconductores	17
2.7 Varistores cerámicos	18
2.8 Varistor	19
2.9 Comportamiento eléctrico de los varistores	20
2.10 Importancia del tamaño de grano en los varistores	22
2.11 Dióxido de estaño	24
2.12 Diferentes sistemas varistores basados en SnO ₂	25
2.13 Caracterización de materiales	25
2.13.1 Difracción de Rayos X	26
2.13.2 Microscopía electrónica de barrido	28



CAPÍTULO III: METODOLOGÍA	31
3.1 Obtención del material	31
3.1.1 Elaboración de la composición	31
3.1.2 Preparación de mezcla de óxidos	33
3.1.3 Compactación de polvo en pastillas	34
3.1.4 Sinterización	35
3.1.5 Aplicación de electrodos para muestras	37
3.2 Caracterización eléctrica del material	39
3.2.2 Determinación de contracción	40
3.3 Caracterización Estructural	41
CAPÍTULO IV: RESULTADOS	43
4.1 Efecto de la adición de Bi_2O_3 en la característica corriente – voltaje y la microestructura de la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$	44
4.2 Efecto de la adición de Bi_2O_3 en la característica corriente - voltaje y la microestructura de la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$	47
4.3 Cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de Nb_2O_5	50
4.4 Cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de Sb_2O_5	64
4.5 Cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de Cr_2O_3	73
4.6 Cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de Y_2O_3	78
CONCLUSIONES	86
TRABAJO FUTURO	87
BIBLIOGRAFÍA	88
ANEXOS	98



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Clasificación de los materiales cerámicos con base a su aplicación.	9
Figura 2.2	Comportamiento de resistividad de materiales a) metal, b) semiconductor o c) dieléctrico.	15
Figura 2.3	Valores de la conductividad en algunos materiales.	15
Figura 2.4	Estructuras de bandas para materiales.	16
Figura 2.5	Representación de la característica corriente - voltaje de un varistor en escala $\log J - \log E$, donde J es la densidad de corriente y E el campo eléctrico.	21
Figura 2.6	Representación de la microestructura de varistores de ZnO o SnO ₂ .	23
Figura 2.7	Celda unitaria de SnO ₂ .	24
Figura 2.8	Diagrama de un difractómetro de rayos X.	28
Figura 2.9	Diagrama de un SEM.	30
Figura 3.1	Balanza analítica Ohaus modelo Voyager Pro VP214CN.	33
Figura 3.2	Homogenización de la mezcla en un mortero de ágata.	33
Figura 3.3	Horno Felisa.	33
Figura 3.4	Molde metálico utilizado para el prensado.	34
Figura 3.5	Pastillas.	35
Figura 3.6	Prensa hidráulica.	35
Figura 3.7	Sustrato con pastillas.	36
Figura 3.8	Horno Lindberg Blue modelo STF55433C-1.	36
Figura 3.9	Ciclo térmico de sinterizado.	36
Figura 3.10	Pastillas con electrodos.	37
Figura 3.11	Aplicación de pintura de plata.	37
Figura 3.12	Pastillas con pintura de plata en un contenedor.	38
Figura 3.13	Ciclo térmico de electrodos.	38
Figura 3.14	Horno Thermolyne modelo 47900.	38
Figura 3.15	Unidad de medición de voltaje Keithley 2410.	39
Figura 3.16	Variación de voltaje aplicado.	40
Figura 3.17	Micrómetro analógico Mitutoyo.	41
Figura 3.18	Microscopio Tescan Vega 3.	42

Figura 4.1	Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $98.90 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Al}_2\text{O}_3$.	45
Figura 4.2	Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $98.40 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{ Bi}_2\text{O}_3$.	45
Figura 4.3	Densidad de corriente como función de campo eléctrico en materiales cerámicos: B7G1-2 (0.05 % mol. Al_2O_3), B7G2-1 (0.05 % mol. Al_2O_3 , 0.50 % mol. Bi_2O_3) y B7G3-1 (0.10 % mol. Al_2O_3 , 0.50% mol. Bi_2O_3). La sinterización fue realizada a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (1h). Las curvas son presentadas en coordenadas logarítmicas.	46
Figura 4.4	Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $98.90 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ La}_2\text{O}_3$.	48
Figura 4.5	Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $98.40 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ La}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{ Bi}_2\text{O}_3$.	48
Figura 4.6	Densidad de corriente como función de campo eléctrico en materiales cerámicos con composición (% mol.) B8G1-2 ($98.90 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ La}_2\text{O}_3$) y B8G2-3 ($98.40 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ La}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{ Bi}_2\text{O}_3$). La sinterización fue realizada a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (1h). Las curvas son presentadas en coordenadas logarítmicas.	49
Figura 4.7	Densidad de corriente como función de campo eléctrico para el material cerámico con composición (% mol.) $97.20 \text{ SnO}_2 - 2.50 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ sinterizado a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (1h).	53
Figura 4.8	Materiales cerámicos del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de niobio. Los valores del Nb_2O_5 están indicados cerca de cada pastilla. La sinterización de las pastillas fue realizada a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (1h).	54
Figura 4.9	Densidad de corriente como función de campo eléctrico en cerámica SnO_2 con diferente cantidad de óxido de niobio Nb_2O_5 (% mol.): $(97.25 - x) \text{ SnO}_2 - 2.50 \text{ CoO} - x \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{ Bi}_2\text{O}_3$, donde $x = 0.00, 0.05,$	55

	0.10, 0.15, 0.50 y 1.00. La sinterización de todos los materiales fue realizada a 1300 °C (1h).	
Figura 4.10	Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $(97.25 - x) \text{ SnO}_2 - 2.5 \text{ CoO} - x \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ donde x (% mol.) es: 0.00 (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.15 (d), 0.50 (e), 1.00 (f).	59
Figura 4.11	La permitividad relativa contra la cantidad de Nb_2O_5 registrada a frecuencia 1 kHz en cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.	61
Figura 4.12	Conductividad de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con la diferente cantidad de Nb_2O_5 registrada a frecuencia 1 kHz.	62
Figura 4.13	Modelo cúbico idealizado de cerámica a base de SnO_2 .	62
Figura 4.14	Densidad de corriente como función de campo eléctrico en materiales cerámicos a base de dióxido de estaño SnO_2 con diferente cantidad de Sb_2O_5 , la sinterización fue realizada a 1300 °C (1h). Las composiciones químicas de las muestras fueron (% mol.) $(97.25 - x) \text{ SnO}_2 - 2.50 \text{ CoO} - x \text{ Sb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{ Bi}_2\text{O}_3$: $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.30, 0.60$.	66
Figura 4.15	Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $(97.25 - x) \text{ SnO}_2 - 2.50 \text{ CoO} - x \text{ Sb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{ Bi}_2\text{O}_3$: donde x (mol. %) es: 0.00 (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.15 (d), 0.30 (e), 0.60 (f).	68
Figura 4.16	Dependencia de permitividad relativa contra la cantidad de Sb_2O_5 en cerámicas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ sinterizadas a 1300 °C (1h).	71
Figura 4.17	Dependencia de conductividad contra la cantidad de Sb_2O_5 en cerámicas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ sinterizadas a 1300 °C (1h).	72
Figura 4.18	Densidad de corriente como función de campo eléctrico para cerámica SnO_2 con diferente cantidad de óxido de cromo Cr_2O_3 (% mol.): $(97.25 - x) \text{ SnO}_2 - 2.50 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{ Bi}_2\text{O}_3$, donde $x = 0.00, 0.05, 0.15$ y 0.50 . Los valores de x están indicados cerca de su curva correspondiente. La sinterización de todas materiales fue realizada a 1300 °C (1h).	75

Figura 4.19	Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $(97.25 - x) \text{ SnO}_2 - 2.5 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{ Bi}_2\text{O}_3$: donde x (mol. %) es: 0.00 (a), 0.05 (b), 0.15 (c), 0.50 (d).	76
Figura 4.20	Dependencia de permitividad relativa contra la cantidad de Cr_2O_3 en cerámicas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ sinterizadas a 1300°C (1h).	77
Figura 4.21	Dependencia de conductividad contra la cantidad de Cr_2O_3 en cerámicas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ sinterizadas a 1300°C (1h).	78
Figura 4.22	Materiales cerámicos mediante el sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de óxido de itrio. Las composiciones químicas de las muestras fueron (% mol.) $(97.20 - x) \text{ SnO}_2 - 2.5 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - x \text{ Y}_2\text{O}_3$ donde x (% mol.) es: 0.00, 0.05, 0.10, 0.25. Los valores de x están indicados cerca de cada pastilla. La sinterización de las pastillas fue realizada a 1300°C (1h).	79
Figura 4.23	Densidad de corriente como función de campo eléctrico en materiales cerámicos a base de dióxido de estaño SnO_2 con diferente cantidad de óxido de itrio (Y_2O_3), la sinterización fue realizada a 1300°C (1h). Las composiciones químicas de las muestras fueron (% mol.) $(97.20 - x) \text{ SnO}_2 - 2.5 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - x \text{ Y}_2\text{O}_3$: $x = 0, 0.05, 0.10, 0.25$. Los valores de x están indicados cerca de su curva correspondiente.	81
Figura 4.24	Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $(97.20 - x) \text{ SnO}_2 - 2.5 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - x \text{ Y}_2\text{O}_3$ donde x (% mol.) es: 0.00 (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.25 (d).	82
Figura 4.25	Dependencia de permitividad relativa con la cantidad de Y_2O_3 en cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizada a 1300°C (1h).	83
Figura 4.26	Dependencia de conductividad con la cantidad de Y_2O_3 en cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizada a 1300°C (1h).	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Reactivos utilizados en las composiciones.	32
Tabla 4.1	Composición (% mol.) de cerámica en el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.	44
Tabla 4.2	Parámetros eléctricos de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de Al_2O_3 y Bi_2O_3 .	46
Tabla 4.3	Composición (% mol.) de cerámica en el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.	47
Tabla 4.4	Parámetros de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de Bi_2O_3 .	49
Tabla 4.5	Composición (% mol.) de cerámica en el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de niobio (Nb_2O_5).	51
Tabla 4.6	Parámetros de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de Nb_2O_5 .	55
Tabla 4.7	Parámetros eléctricos de cada muestra con diferente cantidad de óxido de niobio Nb_2O_5 .	61
Tabla 4.8	Composición (% mol.) de cerámica en el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de antimonio (Sb_2O_5).	65
Tabla 4.9	Parámetros de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de Sb_2O_5 .	66
Tabla 4.10	Parámetros eléctricos de cada muestra con diferente cantidad de Sb_2O_5 .	71
Tabla 4.11	Composición (% mol.) de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de cromo (Cr_2O_3).	74
Tabla 4.12	Parámetros de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de Cr_2O_3 .	75
Tabla 4.13	Parámetros eléctricos de cada muestra con diferente cantidad de óxido de cromo (Cr_2O_3).	77

Tabla 4.14	Composición (% mol.) de cerámica en el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de itrio (Y_2O_3).	79
Tabla 4.15	Parámetros de cerámica sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de Y_2O_3 .	80
Tabla 4.16	Parámetros eléctricos de cada muestra con diferente cantidad de óxido de itrio Y_2O_3 .	83



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El mundo está compuesto de materiales, su uso se ve reflejado en la utilidad y en la participación de la mejora de la calidad de vida de las personas. La importancia del empleo de los diferentes materiales a lo largo de la historia se observa desde los inicios del hombre. Inclusive, el nombre de las civilizaciones se ha utilizado para identificar el grado de desarrollo que alcanzaron los grupos sociales, nombrándolas así como edad de piedra, edad de bronce o edad del hierro [1]. La necesidad de nuevos materiales con determinadas propiedades es una constante en esta sociedad y la investigación dedicada a su búsqueda es de gran importancia para el mejor conocimiento de ellos. Los materiales cerámicos tienen un lugar especial entre los demás materiales, ya que han estado ligados desde los inicios de su historia a los seres humanos [2]. Los primeros cerámicos usados fueron objetos de alfarería utilizados como recipientes, es decir fueron utilizados por sus propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo, con el paso de los años aparecieron también otros materiales cerámicos utilizados comúnmente por sus propiedades eléctricas y magnéticas, por ejemplo, materiales para la fabricación de resistores, capacitores, elementos de memoria, superconductores y otros dispositivos de electrónica moderna.

Hoy en día los sistemas electrónicos se encuentran expuestos a voltajes transitorios, los cuales pueden ocasionar daños a los equipos, por este motivo es importante resaltar el uso de dispositivos que ayuden a protegerlos ante dichos fenómenos. Entre los dispositivos más utilizados para controlar los sobrevoltajes, se encuentran



las resistencias de preinserción, descargadores y diodos supresores, y fundamentalmente los varistores [3].

Un varistor es un dispositivo formado por material cerámico policristalino que cambia su resistencia eléctrica en función del campo eléctrico aplicado, es decir su comportamiento de corriente - voltaje es no lineal [3,4]. A voltajes bajos la resistencia del varistor es grande, alrededor de docenas de $M\Omega$. Sin embargo, iniciando de cierto valor de voltaje aplicado llamado voltaje de ruptura, la resistencia del varistor disminuye exponencialmente con el aumento de tensión y puede llegar hasta unidades de Ω . Este comportamiento eléctrico del varistor se usa para proteger los circuitos eléctricos contra el sobrevoltaje. Generalmente, un varistor se conecta en paralelo al circuito eléctrico que necesita protección. Al voltaje nominal que no sobrepasa al voltaje de ruptura, el varistor tiene la resistencia alta ($\sim M\Omega$) y no influye significativamente en el comportamiento eléctrico del circuito protegido. Sin embargo, cuando aparece un sobrevoltaje que es mayor que el voltaje de ruptura del varistor, su resistencia disminuye bruscamente hasta unidades de Ω y toda corriente causada por la sobretensión pasa por el varistor y no daña así el circuito protegido. Gracias a su estructura policristalina el varistor es capaz disipar los pulsos eléctricos con potencia relativamente grande y así proteger al circuito numerosas veces.

Existen dos parámetros eléctricos importantes que caracterizan a un varistor, los cuales son el campo eléctrico de ruptura (E_1) y el coeficiente de no linealidad (α) de la dependencia de corriente - voltaje del dispositivo. El coeficiente de no linealidad permite determinar la calidad del varistor y su capacidad de adsorber la sobretensión de corriente [5-8]. Es conocido que la protección segura de un circuito se puede obtener con un varistor con $\alpha \geq 40$.

Actualmente existen los varistores comerciales que trabajan con diferentes rangos de voltaje. Sin embargo, solamente los varistores con voltaje de ruptura mayor que

100 V tienen un coeficiente de no linealidad de 40 o más. Los varistores de bajo voltaje (voltaje de ruptura menor que 70 V) tienen generalmente α que no supera los 15. Así que, existe la necesidad del desarrollo y el mejoramiento de materiales cerámicos para varistores de bajo voltaje.

Actualmente, los varistores comerciales están fabricados a base de cerámica de óxido de zinc (ZnO). Sin embargo, recientemente fue desarrollada cerámica a base de dióxido de estaño (SnO_2) que tiene no linealidad de la característica de corriente-voltaje comparable con la cerámica a base de ZnO. Por ejemplo fueron reportados los varistores fabricados a partir de cerámica de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ que tiene el coeficiente de no linealidad 41 al campo eléctrico de ruptura 4000 V/cm [9]. Estos resultados son prometedores porque el SnO_2 tiene ciertas ventajas frente al ZnO que hacen su uso más adecuado. Por ejemplo, la conductividad térmica del dióxido de estaño es más alta que la de ZnO, de tal modo que la cerámica a base de SnO_2 es capaz de disipar mejor el calor que el material cerámico a base de ZnO; para SnO_2 se requiere de menores cantidades de dopantes para obtener cerámica con la característica de corriente-voltaje no lineal que para el óxido de zinc; además la temperatura de sinterización de la cerámica SnO_2 es menor que para la cerámica de ZnO, alrededor 1300 °C y 1500 °C respectivamente [10, 11]. Por estas razones, se explica el gran interés del SnO_2 como material para fabricar varistores, que se refleja en la gran cantidad de publicaciones en la literatura aparecidos en los últimos 15 años [12-16] Sin embargo, todavía no ha sido creados varistores de SnO_2 con coeficiente de no linealidad alto (40 o mayor) para aplicaciones de bajo voltaje. Generalmente, en los varistores de bajo voltaje el coeficiente de no linealidad es menor a 15 [12,13].

Recientemente se obtuvo cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ para varistores de bajo voltaje cuyo coeficiente de no linealidad tiene valores alrededor 20 [5]. Estos resultados son prometedores y muestran el potencial de la cerámica a base de SnO_2 para preparar los varistores de bajo voltaje. Debido a

su reciente descubrimiento de este material, es necesario completar el estudio de tales materiales e intentar mejorar sus propiedades eléctricas: aumentar el coeficiente de no linealidad y disminuir los valores del E_1 , así como determinar parámetros óptimos de síntesis de tal material. Además es deseable explorar otros sistemas cerámicos para entender su potencial empleo en varistores de bajo voltaje.

Por ello, en este proyecto de tesis se plantea la obtención de nuevos materiales cerámicos a base de dióxido de estaño aplicables para la preparación de varistores de bajo voltaje. La tarea de obtener estos materiales está relacionada a necesidades prácticas como protección de dispositivos electrónicos que trabajan a voltajes 12 V y menores. Además de esto, el estudio de la cerámica de SnO_2 también relacionado al crecimiento de las barreras potenciales en los límites de granos, el cual todavía no ha sido completamente reportado en la literatura.

1.1 Planteamiento del problema

La cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ es conocida y se usa para preparar varistores con un alto coeficiente de no linealidad $\alpha \approx 41$ y campo eléctrico E_1 alrededor de 4000 V/cm [9]. Este material es aplicable para la fabricación de varistores de alto voltaje. Sin embargo, para varistores de bajo voltaje esta cerámica no es conveniente debido a que el espesor del varistor debe ser muy delgado. Por ejemplo, para hacer un varistor con voltaje de ruptura igual a 70 V es necesario tener una cerámica con el espesor (d) de 0.2 mm ($d=70 \text{ V}/4000 \text{ V cm}^{-1}$). Por lo tanto, esto dificultaría su fabricación y como consecuencia el dispositivo tendría poca confiabilidad de trabajo. Las estimaciones muestran que para varistores de bajo voltaje sería mejor tener un material con campo eléctrico E_1 menor de 1000 V/cm.

Actualmente existen algunas publicaciones en la literatura [12,13] que reportan la obtención de cerámica para varistores de bajo voltaje con el campo eléctrico de

ruptura $E_1 < 1000 \text{ V/cm}$. Sin embargo, los coeficientes de no linealidad reportados para tales materiales no superan los 10 y son insuficientes para las aplicaciones prácticas. Por lo tanto la obtención de cerámica a base de dióxido de estaño con coeficiente de no linealidad relativamente alto y campo eléctrico bajo es un problema importante que se tiene en la actualidad debido a su amplia utilidad para las aplicaciones tecnológicas.

El problema que se plantea en este proyecto, es obtener cerámicas a base de dióxido de estaño con los dopantes Al_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , CoO y Bi_2O_3 , estudiar su influencia a las propiedades eléctricas y estructurales de materiales. Se planea variar las concentraciones de estos dopantes con la finalidad de obtener materiales eficientes para preparar varistores de bajo voltaje. Además de esto, realizar el estudio de la función del óxido de bismuto (Bi_2O_3) respecto al crecimiento de granos en cerámicas obtenidas. El dopante de óxido de bismuto puede tener un efecto positivo en el crecimiento de granos en la cerámica de SnO_2 , siendo esto uno de caminos para obtener un material con bajo campo eléctrico de ruptura E_1 .

1.2 Justificación

La investigación planteada es importante para explorar la posibilidad de obtener varistores de bajo voltaje a base de dióxido de estaño. Estos dispositivos pueden ser usados para proteger equipos electrónicos que trabajan a bajo voltaje ($< 70\text{V}$) contra voltajes transitorios. La utilización de varistores en los circuitos eléctricos ayuda a disminuir el efecto negativo que se presentan de forma repentina los pulsos de sobrevoltaje.

Actualmente, existen varistores de bajo voltaje con coeficiente de no linealidad alrededor de 10-11 [12,13]. Sin embargo, para la protección garantizada es deseable usar los varistores con $\alpha > 40$. Recientemente se obtuvo cerámica SnO_2 –

$\text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ para varistores de bajo voltaje con coeficiente de no linealidad de 15-20 [5]. Debido a los buenos parámetros eléctricos mostrados por este material, en la investigación planeada se pretende ampliar y profundizar el estudio y el desarrollo de materiales en este sistema modificando la cerámica con otros dopantes como Al_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , CoO y Bi_2O_3 . La investigación planeada puede ser útil para entender mejor los procesos físico-químicos que ocurren durante la sinterización de la cerámica a base de SnO_2 , que todavía no han sido descritos en la literatura. Por lo tanto la investigación planeada tiene novedad, importancia práctica y fundamental.

1.3 Hipótesis

1. Es posible obtener un nuevo material cerámico para varistores al usar un óxido Al_2O_3 y La_2O_3 en lugar de Cr_2O_3 en el sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.
2. La adición de Bi_2O_3 a la cerámica de SnO_2 dopada con Al_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , CoO puede favorecer el crecimiento del tamaño de grano.

1.4. Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Obtener nuevos materiales cerámicos a base de dióxido de estaño con propiedades no óhmicas con potenciales aplicaciones en varistores de bajo voltaje, así como estudiar sus propiedades estructurales y eléctricas.



1.4.2 Objetivos específicos

- Aprender el uso y manejo de equipos del laboratorio y las diferentes técnicas de medición de parámetros eléctricos de materiales.
- Estudiar la posibilidad de obtener materiales cerámicos en el sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ dopada con Al_2O_3 .
- Encontrar un óxido A_xO_y (que no sea Cr_2O_3 o Al_2O_3) que pueda funcionar en el sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{A}_x\text{O}_y - \text{Bi}_2\text{O}_3$ para obtener materiales cerámicos con conducción no óhmica para campos relativamente bajos y sinterizar estos materiales.
- Analizar y comparar el comportamiento e influencia del dopante de Bi_2O_3 en cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.
- Estudiar las propiedades eléctricas de las cerámicas sinterizadas.
- Realizar la caracterización estructural de los distintos materiales obtenidos.



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales cerámicos

El término “cerámica” proviene de la palabra griega keramikos, que significa “cosa quemada”, señalando que las propiedades deseables de estos materiales en general se obtienen después de un tratamiento térmico [1]. La cerámica aparece hace más de 25000 años, con la utilización del fuego sobre una mezcla de arcilla, arena y agua para obtener un material nuevo con una cohesión mayor que la inicial existente en la mezcla húmeda de precursores [17]. Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos formados por elementos metálicos y no metálicos unidos químicamente, frecuentemente son óxidos, nitruros y carburos. Las propiedades deseables de estos materiales generalmente se alcanzan después de un tratamiento térmico a alta temperatura [1,18]. Estos materiales se caracterizan por tener dureza y rigidez alta pero ductilidad baja por lo tanto son frágiles y muy susceptibles a la fractura. Además son típicamente aislantes al paso de la electricidad y del calor (es decir, tiene una conductividad eléctrica baja) y son resistentes a las altas temperaturas [1, 19].

2.2 Clasificación de materiales cerámicos con base a su aplicación

Los materiales cerámicos son compuestos o soluciones complejas que contienen elementos metálicos y no metálicos [20]. De acuerdo a la literatura consultada, los materiales cerámicos pueden clasificarse en diferentes grupos de acuerdo a su aplicación como se muestra en la Figura 2.1 [1].



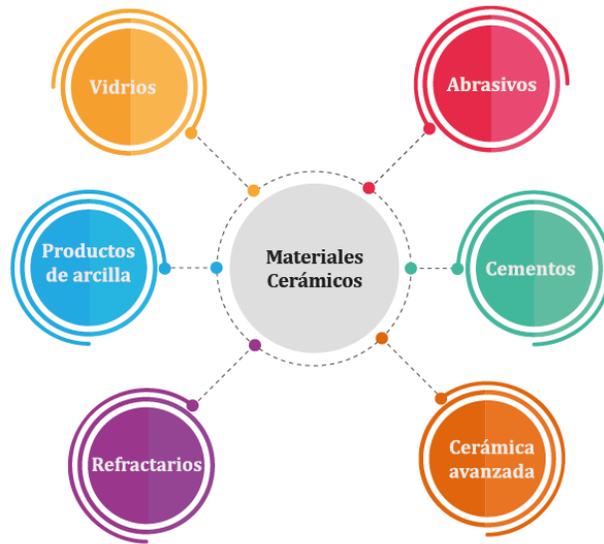


Figura 2.1 Clasificación de los materiales cerámicos en base a su aplicación [1].

El vidrio es un material cerámico fabricado con materiales inorgánicos a altas temperaturas. Una característica del vidrio es que tiene una estructura amorfa o no cristalina. Las aplicaciones comunes son recipientes, lentes, fibra de vidrios. Los vidrios pueden ser, por ejemplo, silicatos que contienen otros óxidos, principalmente CaO , Na_2O , K_2O y Al_2O_3 . Tienen dos principales propiedades: su transparencia óptica y la facilidad con que pueden fabricarse [1, 19].

Los productos basados en la arcilla se pueden clasificar en dos clases: los productos estructurales de arcilla y porcelanas. Los productos estructurales de arcilla incluyen a los ladrillos de la construcción, tuberías de aguas residuales, baldosas, losetas, tejas, vajillas, muebles y accesorios de sanitarios, vajillas y demás [1,18].

Las cerámicas refractarias tienen propiedades como la capacidad de soportar altas temperaturas sin fundirse o descomponerse, la capacidad de permanecer inertes sin reaccionar cuando son expuestos a medios agresivos, su densidad y porosidad. Esta combinación de propiedades hace a lo cerámicos refractarios

ideales para revestimientos de hornos de alta temperatura, comúnmente son utilizados en las industrias metalúrgicas, químicas, cerámicas y del vidrio [1, 18, 21].

Las cerámicas abrasivas son útiles como materiales para desgastar, desbastar, cortar y pulir otros objetos que necesariamente son de menor dureza. Por tal razón, tienen propiedades como alta dureza o resistencia al desgaste. Muchos cerámicos son abrasivos ideales debido a su mezcla de tenacidad y dureza, aunado con suficiente resistencia al calor para aguantar las elevadas temperaturas generadas por la fricción durante los procesos abrasivos. Los diamantes, tanto naturales como sintéticos se utilizan como abrasivos, aunque son relativamente caros. Las cerámicas abrasivas más comunes son el carburo de silicio, nitruro de boro cúbico, el carburo de tungsteno, el óxido de aluminio y la arena de sílice. Se utilizan comúnmente como papel lija, discos de desbaste, herramienta de corte [1, 18, 21].

Los cementos se clasifican en varios materiales cerámicos familiares como el cemento, yeso y caliza, los cuales, en conjunto se producen en grandes cantidades. La característica de estos materiales es que cuando son mezclados con agua forman una pasta que después fragua y se endurece. Este fenómeno es especialmente útil porque permite producir con extrema facilidad estructuras sólidas y rígidas que tengan casi todas las formas que se deseen. El cemento más común es el cemento Portland y es utilizado como material de construcción [1, 21].

Los cerámicos avanzados son materiales que han sido mejorados a partir de nuevos desarrollos tecnológicos debido a sus propiedades mecánicas, químicas, eléctricas, magnéticas y ópticas [1]. La especialización de los cerámicos avanzados se ha incrementado debido a un mayor control de la composición del material,



especialmente en los niveles de pureza de las materias primas y en el estudio de la microestructura (porosidad, distribución de poros, tamaños de granos, etc.) [22]. Estos materiales evolucionan continuamente con el paso del tiempo y las aplicaciones para las cuales se han desarrollado son diversas, por ejemplo, aislantes, sensores, reactores nucleares, módulos electrónicos, recubrimientos, superconductores y láser [8,21]. Algunas de estas aplicaciones importantes de la cerámica avanzada son su uso como aislantes eléctricos y térmicos en dispositivos sometidos a alto voltaje, uno de estos dispositivos son los varistores. Estos ayudan a proteger a los circuitos eléctricos contra el sobrevoltaje [8].

2.3 Propiedades eléctricas de materiales

Los materiales cerámicos tienen un amplio intervalo de propiedades eléctricas, algunos de ellos no permiten el paso de corriente eléctrica incluso dentro de campos eléctricos fuertes (aislantes), otros permiten el paso de la corriente bajo ciertas circunstancias o cuando un umbral de energía ha sido alcanzado (semiconductores) y existen otros que permiten el paso de la corriente (conductores eléctricos) [2]. En esta sección se definen algunas propiedades eléctricas de los materiales.

2.3.1 Ley de Ohm

La ley de Ohm relaciona el voltaje y la corriente eléctrica. La corriente eléctrica (I) es la cantidad de carga eléctrica que pasa a través de la sección transversal (área) de un conductor en un segundo. La diferencia de potencial o voltaje (U) es el trabajo por unidad de carga que debe realizar un agente externo para mover una carga de un punto a otro, sin que cambie la energía cinética. La resistencia eléctrica (R) está definida como la propiedad a oponerse al paso de la corriente eléctrica [23]. La ley de Ohm esta expresada de la manera siguiente:



$$I = \frac{U}{R} , \quad (1)$$

donde I es la corriente eléctrica en Amperes (A), U es el voltaje en Volts (V) y R es la resistencia eléctrica (Ω) [1, 23, 24].

La conductancia eléctrica:

$$G = \frac{1}{R} , \quad (2)$$

es la facilidad que ofrece un material al paso de la corriente eléctrica, es decir que la conductancia es el valor inverso de la resistencia eléctrica, sus unidades están dadas en Siemens (S) o en Ω^{-1} .

2.3.2 Resistividad y conductividad

La resistencia eléctrica es la propiedad que tienen los materiales a oponerse al paso de la corriente eléctrica. Esta es directamente proporcional a su longitud e inversamente proporcional a su sección S (en cm^2). La resistencia está dada por la siguiente ecuación [25]:

$$R = \rho \frac{d}{S} , \quad (3)$$

donde ρ es la resistividad. Si $d=1\text{ cm}$ y $S=1\text{ cm}^2$ la resistividad eléctrica es igual a la resistencia. Entonces la resistividad es numéricamente igual a la resistencia eléctrica de un cubo con aristas de 1 cm formado de un material dado.

De la expresión (3) la resistividad eléctrica está dada por la siguiente fórmula:

$$\rho = R \frac{S}{d} , \quad (4)$$

las unidades de resistividad son $[\rho] = \Omega \cdot \text{cm}$.

La conductividad es inversa a la resistividad eléctrica. La conductividad es la capacidad de un material que permite el paso de corriente a través de él. Las unidades de σ están dadas en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [21, 24].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{RS} \quad (5)$$

La densidad de corriente J se define por la ecuación:

$$J = \frac{I}{S} \quad (6)$$

donde I es la corriente y S la sección transversal. Si $S=1\text{cm}^2$, la densidad de corriente es numéricamente igual a la corriente que pasa a través de 1cm^2 de la sección transversal de la muestra.

2.3.3 Densidad de corriente

En este apartado necesitaremos mencionar la relación que existe entre la densidad de corriente J y el campo eléctrico E . Para esto sustituimos la ecuación (3) en (1) y obtenemos la siguiente expresión:

$$I = \frac{U}{\rho \frac{d}{S}} \quad (7)$$

Resolviendo la ecuación anterior obtenemos que:

$$\frac{I}{S} = \frac{1}{\rho} \frac{U}{d} \quad (8)$$

Entonces, definimos que el campo eléctrico es:

$$E = \frac{U}{d} \quad (9)$$

donde d es el espesor de la muestra, si $d=1 \text{ cm}$, entonces $E=U$. El campo eléctrico es la caída de voltaje sobre 1 cm de espesor. Esto es la interpretación física del valor E . Considerando las ecuaciones (5) - (9) obtenemos la formula siguiente:

$$J = \sigma E \quad (10)$$

La ecuación (10) es llamada la ley de Ohm. Esta fórmula muestra que la densidad de corriente J esta proporcional al campo eléctrico. Cabe señalar que la ecuación anterior es una formula sencilla y útil para calcular la conductividad de la siguiente forma:

$$\sigma = \frac{J}{E} . \quad (11)$$

Es importante mencionar que los materiales que estudiamos son cerámica para varistores y la ecuación (10) se cumple cuando los campos eléctricos son bajos. Si aumenta el campo eléctrico, entonces la ecuación deja de ser válida porque σ no permanece constante, es decir su valor está en función del campo eléctrico $\sigma = \sigma(E)$. Entonces es posible utilizar la siguiente formula general:

$$J(E) = \sigma(E)E , \quad (12)$$

esta ecuación muestra la desviación de la ley de Ohm [26].

2.4 Clasificación de materiales por valor de conductividad: conductores, semiconductores y aislantes

Considerando las propiedades eléctricas, los materiales suelen dividirse en tres categorías según su conductividad: conductores o metales, semiconductores y aislantes. La conductividad es una magnitud que está sujeta a la influencia de muchos factores, tales como el estado de agregación del material, su estructura cristalina, temperatura, etc. [27].

La clasificación de los materiales atendiendo a su resistividad eléctrica, se comportan generalmente de la siguiente manera: ρ conductores $<$ ρ semiconductores $<$ ρ dieléctricos, aunque este no es parámetro que nos pueda ayudar a definir esta clasificación. Es por esto, que es necesario ver la resistividad en función de la temperatura, estos se pueden clasificar de una forma segura como se muestra en la Figura 2.2

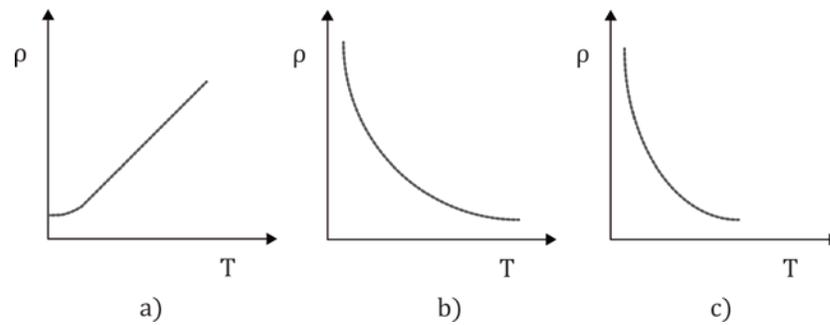


Figura 2.2 Comportamiento de la resistividad de los materiales: a) metal, b) semiconductor y c) dieléctrico [23].

En la Figura 2.3 se muestran algunos ejemplos de materiales según su valor de conductividad.

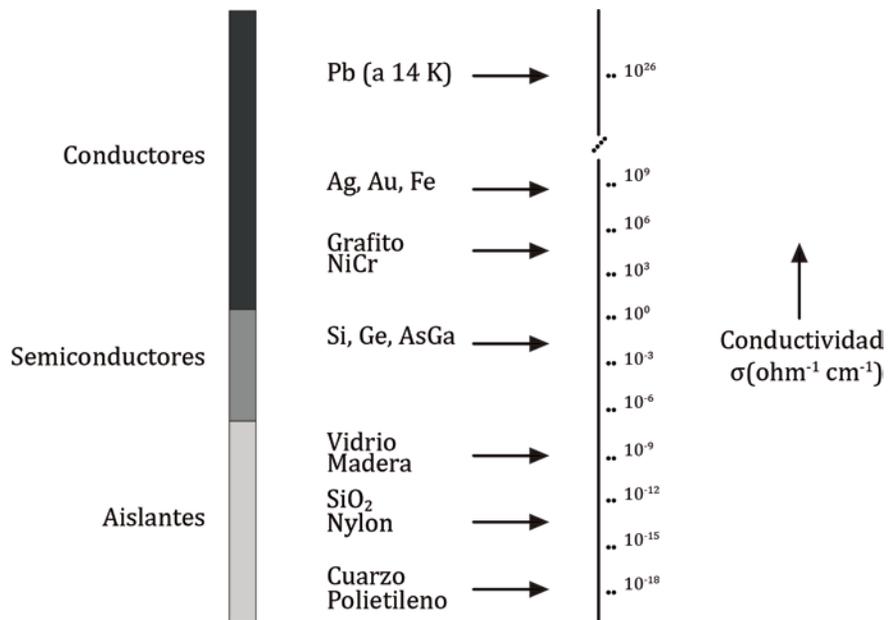


Figura 2.3 Valores de la conductividad en algunos materiales [27].

Las conductividades eléctricas de los materiales se mueven en un sorprendente intervalo de valores. Probablemente, ninguna otra magnitud física experimenta tan amplia variación. Tal diversidad de comportamiento hace de la conductividad una buena variable para clasificar a los materiales desde el punto de vista eléctrico [24].

2.6 Bandas de energía

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene un material para permitir el paso de una corriente eléctrica a través de sí. La magnitud de la conductividad eléctrica de un material es dependiente de la cantidad de los electrones disponibles para participar en los procesos de conducción. Pero no todos los electrones de los átomos se aceleran en presencia de un campo eléctrico. La cantidad de electrones disponibles para la conducción eléctrica en un material determinado está relacionada a su estructura atómica [27].

La conductividad eléctrica en los materiales es consecuencia de la estructura de sus bandas de energía y de la forma en que son ocupadas por los electrones. La Figura 2.4 es una representación del comportamiento de las bandas de energía de materiales conductores, semiconductores y aislantes. Las bandas representada con la menor energía corresponde a la banda de valencia, y la de mayor energía es la de conducción. En semiconductores y aislantes estas dos bandas se encuentran separadas por una banda de energía prohibida de valor E_g [28], en tanto que en el caso de los conductores las bandas de valencia y de conducción se traslapan.

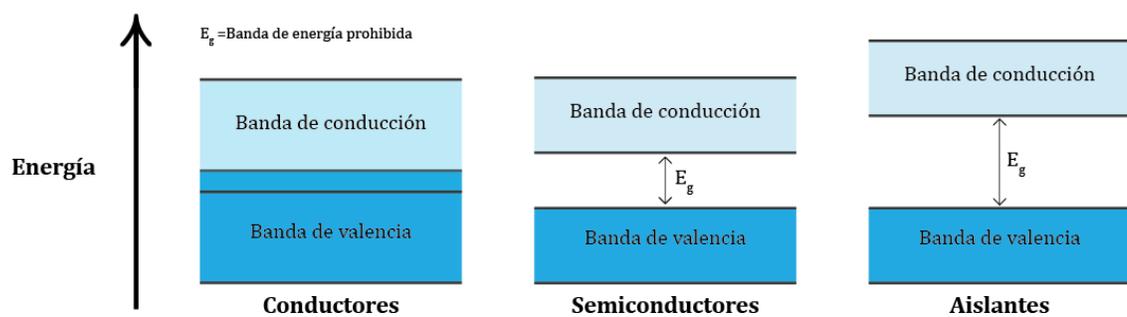


Figura 2.4 Estructuras de bandas para materiales [24].

2.7 Semiconductores

Los materiales semiconductores cambian su conductividad eléctrica entre la de un conductor y la de un aislante. Sin embargo, se diferencian de los aislantes por el ancho de la banda de energía prohibida, para los semiconductores es ≤ 3.6 eV, en tanto que, para los aislantes es > 3.6 eV. A temperaturas cercanas a 0 K, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia, formando parte de los enlaces químicos. Sin embargo, la energía de enlace de estos electrones es pequeña por lo que a temperatura ambiente una fracción considerable de electrones rompe el enlace y pasan a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. A bajas temperaturas, los semiconductores se comportan como aislantes, mientras que a temperatura ambiente o mayor su conductividad es bastante alta [27-31].

Aunque los semiconductores tienen menor conductividad eléctrica que los conductores, poseen características electrónicas únicas que les dan aplicaciones especiales, principalmente en el área de dispositivos electrónicos [3]. A pesar de que la conductividad es una función de la temperatura, la conductividad a una temperatura determinada puede optimizarse mediante la adición de cantidades controladas de impurezas. La presencia de impurezas permite clasificar a los semiconductores en intrínsecos y extrínsecos [27, 28].

Los semiconductores intrínsecos basan su comportamiento eléctrico en la estructura electrónica del material puro. El silicio, germanio y el estaño son elementos semiconductores intrínsecos, ellos pertenecen al grupo IV-A de la tabla periódica y están unidos por enlaces covalentes. Su banda de energía prohibida es ≤ 2 eV, cada electrón que pasa a la banda de conducción deja un estado vacante en la banda de valencia, estos estados vacantes son llamados huecos y son considerados como partículas con carga eléctrica de magnitud igual a la de un electrón (-1.6×10^{-19} C), pero con signo opuesto. En presencia de un campo eléctrico, los electrones y los huecos participan en la conducción eléctrica

moviéndose en direcciones opuestas. La conductividad eléctrica de estos semiconductores es muy sensible a los cambios de temperatura [1].

Cuando a un semiconductor intrínseco se le añade un pequeño porcentaje de impurezas (dopantes) se le denomina extrínseco. En función del dopante utilizado se pueden obtener semiconductores tipo P (positivos) o semiconductores tipo N (negativos).

Los semiconductores extrínsecos tipo N son los que se obtienen a través de la adición de impurezas con más electrones de valencia que el semiconductor intrínseco de partida; por ejemplo, en el caso del silicio, que es tetravalente se utilizan dopantes pentavalentes, en cada átomo del dopante quedará un electrón sin formar enlace, este electrón puede saltar a la banda de conducción pero no deja ningún hueco, por lo que se dice que estos dopantes son donadores de electrones y quedarán más cargas negativas (electrones) en la banda de conducción que positivas (huecos) en la banda de valencia. En el caso de los semiconductores extrínsecos tipo P la situación es contraria, debido a que se utilizan elementos con menos electrones de valencia que el material semiconductor intrínseco de partida, por ejemplo, para el Silicio se utilizan dopantes trivalentes, estos dopantes aceptan electrones de valencia, pues quedan huecos en la banda de valencia dónde pueden saltar electrones que absorban energía en lugar de hacerlo a la banda de conducción [30, 32].

2.7 Varistores cerámicos

Inicialmente los varistores cerámicos fueron desarrollados en los años 30 con el objetivo de reemplazar a los rectificadores de selenio que protegían a los sistemas telefónicos. Estos consistían en partículas de carburo de silicio compactadas y sinterizadas [33]. Pero fue hasta el año de 1971, que a causa del trabajo de Michio Matsuoka se dio mayor interés en el estudio de los varistores basados en ZnO, la investigación presentó resultados de cerámicas a base de ZnO con diferentes

dopantes (Bi_2O_3 , CoO , MnO , Cr_2O_3 y Sb_2O_3), en este trabajo se detalló el efecto de la temperatura de sinterización, el contenido de dopantes, la dependencia voltaje-corriente respecto a la temperatura, la microestructura de la cerámica de ZnO y las propiedades no óhmicas [3, 34]. En los últimos años se han realizado importantes investigaciones para el desarrollo de varistores basados en otros sistemas cerámicos con propiedades mejoradas en comparación con los basados en ZnO , uno de estos es el varistor basado en el sistema SnO_2 [35]. La primeras investigaciones de cerámica para varistores a base de SnO_2 sin la adición de ZnO , se obtuvo con los sistemas de $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{BaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{SnO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4 - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{BaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ [36].

2.8 Varistor

Los varistores, también llamados resistores variables o resistores dependientes de voltaje, son dispositivos formados de cerámicos policristalinos, caracterizados por una resistividad eléctrica que disminuye con el aumento del voltaje aplicado [3,4]. Es decir, son dispositivos semiconductores de material cerámico que presentan un comportamiento corriente - voltaje no lineal, por lo tanto, no obedecen la ley de Ohm [3, 37]. El comportamiento corriente voltaje no lineal hace que estos materiales sean adecuados para la protección contra los sobrevoltajes transitorios. Los sobrevoltajes transitorios en los circuitos eléctricos se presentan como resultado de una repentina liberación de energía, estos pueden haberse acumulado en el interior del circuito o provenir del exterior. En general los dispositivos electrónicos, equipos y máquinas que trabajan con corriente eléctrica están expuestos a la repentina aparición de sobrevoltajes, que bien pueden provocar colapsos temporales o daños irreparables en las instalaciones [3]. La gran importancia tecnológica que tienen los varistores es el amplio intervalo de corrientes y voltajes sobre el cual pueden ser usados [38].



2.9 Comportamiento eléctrico de los varistores

Los varistores son dispositivos semiconductores a base de cerámica con característica corriente - voltaje no lineal. La característica corriente - voltaje $J(E)$ de la cerámica de varistor es frecuentemente descrita por la siguiente ecuación definida empíricamente:

$$J = kE^\alpha \quad , \quad (13)$$

donde J es la densidad de corriente y E es el campo eléctrico; k es una constante que depende de la microestructura del material y está relacionada con la resistividad del material y α es el coeficiente de no linealidad [39-41]. El coeficiente de no linealidad y el campo eléctrico de ruptura son considerados como los principales parámetros de un varistor. El coeficiente de no linealidad permite determinar la calidad del varistor, cuanto mayor sea α mejores características varistoras se obtendrá [42].

Para obtener α , se aplica logaritmo en ambos lados de la ecuación (13) y se obtiene:

$$\log(J) = \log(K) + \alpha \log(E). \quad (14)$$

El valor de α es igual a la pendiente de dicha recta, el cual se describe en la siguiente ecuación [43, 44]:

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1} \quad . \quad (15)$$

De esta forma es calculado el coeficiente de no linealidad a través de la curva característica corriente - voltaje del varistor en la región no lineal. Para el campo eléctrico de ruptura (E_1 o E_R), el valor es estimado a 1 mA/cm^2 como se muestra en la Figura 2.5.

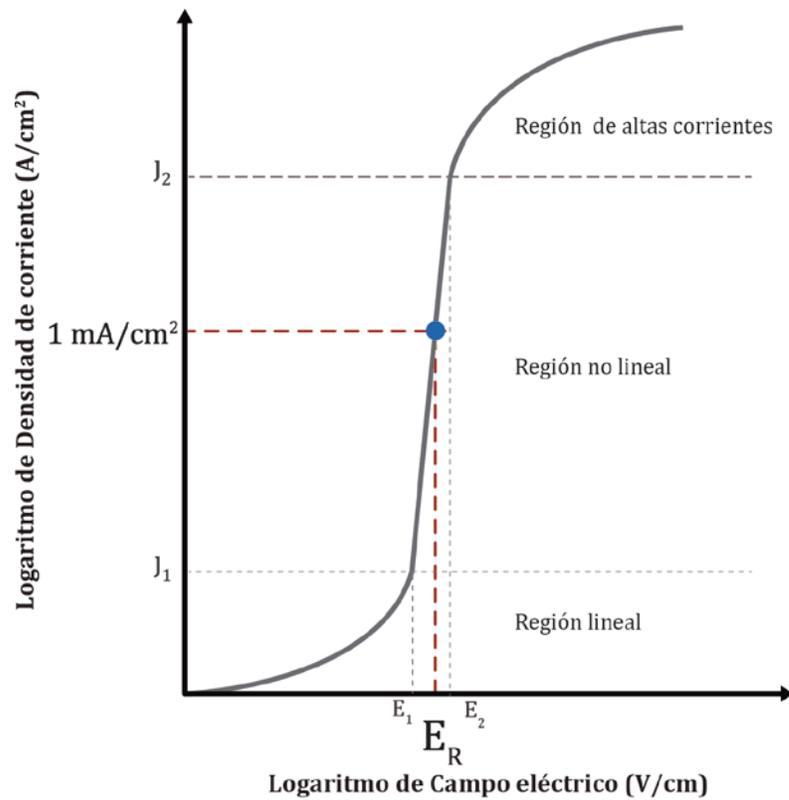


Figura 2.5 Representación de la característica corriente - voltaje de un varistor en escala $\log J$ – $\log E$, donde J es la densidad de corriente y E_R el campo eléctrico de ruptura [3].

El comportamiento eléctrico de un varistor se divide en tres regiones como se muestra en la Figura 2.5 [3,45]:

- Región lineal o de pre-encendido: se caracteriza por un comportamiento prácticamente óhmico, en la cual la intensidad de corriente (corriente de fuga) que circula a través del material es función de la temperatura.
- Región no lineal o de ruptura: esta región es altamente no lineal e independiente de la temperatura. Su comportamiento se caracteriza porque a pequeñas variaciones del campo eléctrico permite conducir grandes densidades de corriente. El valor óptimo de α es infinito, aunque en la práctica α es finito y lo que se intenta es alcanzar un valor lo más elevado posible.

- Región de altas corrientes: en esta región vuelve a tener un comportamiento lineal.

En campos bajos el coeficiente de no linealidad es 1 (la ley de Ohm). En el rango de las densidades de corriente altas se observa la situación cuando la corriente está controlada por la resistencia de los granos. Entre estas dos regiones la densidad de corriente está controlada por los límites de grano y es función no lineal respecto de campo eléctrico.

2.10 Importancia del tamaño de grano en los varistores

Las propiedades eléctricas de los varistores dependen en gran medida de la composición y la microestructura de la cerámica. Por ello, los varistores de bajo y alto voltaje pueden ser diseñados mediante la elección del dopaje apropiado, además de controlar el tamaño de grano y el ancho de la muestra [46,47].

La representación de la microestructura de varistores basados en sistema de ZnO o SnO₂ se presenta en la Figura 2.6, la imagen muestra granos hexagonales con un tamaño promedio d , donde los electrodos se encuentran separados en paralelo a una distancia D . La línea punteada indica la dirección del flujo de corriente entre los electrodos. Hay que tener en cuenta que la microestructura real no es tan regular como se muestra en la Figura 2.6 [3, 10].



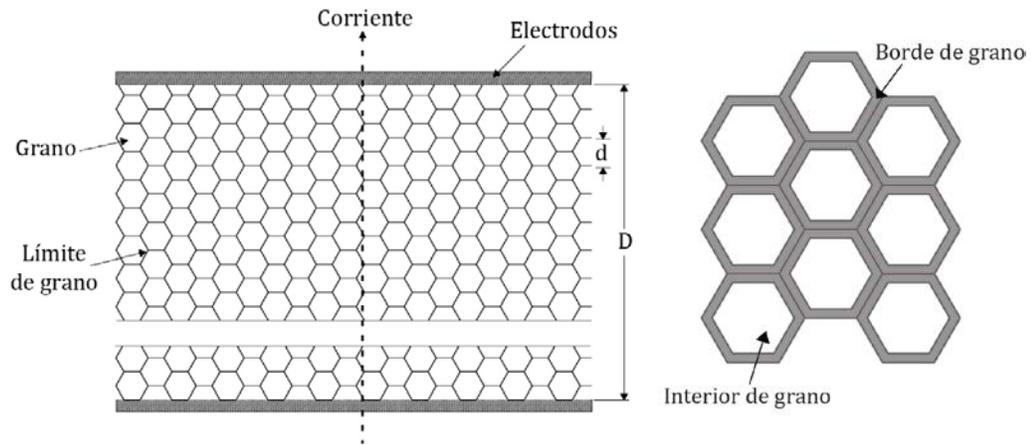


Figura 2.6 Representación de la microestructura de varistores de ZnO o SnO₂ [3,10].

El campo eléctrico E_1 de un varistor está directamente relacionado con el tamaño de grano y el número de límites de granos. A medida que el tamaño de grano promedio es cada vez menor, mayor es el número de límites de granos. Por lo tanto, el incremento del número de límites de grano hace que aumente el valor del campo eléctrico E_1 [48, 49]. Esto puede ser explicado de la siguiente manera: supongamos que los granos son iguales y que tienen un tamaño l_g , además que en cada borde de grano existe una barrera potencial igual y sobre este cae un voltaje U_0 cuando llegamos al campo eléctrico E_1 . Entonces, de acuerdo a la ecuación (9) donde $E_1=U/d$, tenemos que U es igual a:

$$U = U_0 \frac{d}{l_g} \quad , \quad (16)$$

donde U_0 es el voltaje que cae sobre un grano, d es el espesor de la muestra, l_g es el tamaño de grano y d/l_g es el número de bordes de granos.

Entonces, sustituimos la ecuación (16) en (9) y obtenemos la siguiente expresión:

$$E_1 = \frac{U_0}{l_g} \quad . \quad (17)$$

Por lo tanto, vemos que si l_g tiene un valor pequeño entonces E_1 aumenta, o en caso contrario si l_g aumenta E_1 disminuye.

También, es importante mencionar que el control del tamaño de grano durante la etapa de sinterización se convierte en un parámetro importante para la fabricación de varistores, ya que con el incremento de la temperatura de sinterización el tamaño de grano aumenta y esto resulta en la disminución de E_1 [3, 50].

2.11 Dióxido de estaño

El dióxido de estaño (SnO_2) es un semiconductor tipo n, presenta una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo [51]. La celda unitaria del SnO_2 es tetragonal simple y está compuesta por seis átomos, dos átomos de estaño y cuatro de oxígeno (Figura 2.7). Sus parámetros de red son $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ y $c = 3.186 \text{ \AA}$ con $c/a = 0.673 \text{ \AA}$ [31, 52, 53]. El dióxido de estaño presenta un ancho de banda prohibida $\approx 3.6 \text{ eV}$ [51, 54, 55].

El SnO_2 es utilizado para la fabricación de varistores, así como el ZnO y el TiO_2 . Además, este óxido presenta una baja densificación durante la sinterización como desventaja, pero con ayuda de dopantes como CoO , Nb_2O_5 y MgO se logra densificar [56, 57]. Las cerámicas a base de SnO_2 necesitan bajas concentraciones de dopantes para alcanzar buenas características varistoras y alta densificación [56, 11].

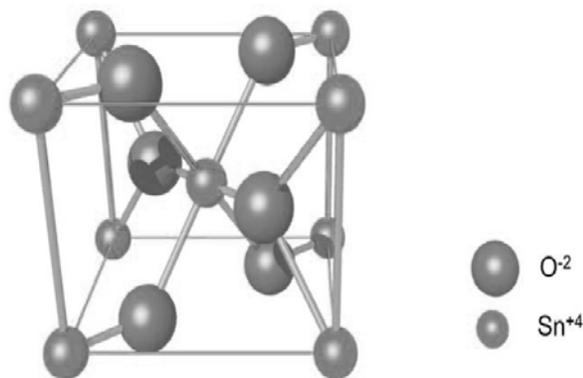


Figura 2.7 Celda unitaria de SnO_2 [52].

2.12 Diferentes sistemas varistores basados en SnO₂

La cerámica para varistores a base de SnO₂ se obtuvieron en los sistemas de SnO₂ – Co₃O₄ – Nb₂O₅ – BaO – Bi₂O₃ ($\alpha=21$, $E_1=3500$ V/cm) y SnO₂ – Co₃O₄ – Sb₂O₅ – BaO – Bi₂O₃ ($\alpha=3.2 - 4.7$, $E_1=56 - 460$ V/cm) [36]. En 1995 se trabajó con el sistema SnO₂ – CoO con pequeñas cantidades de Nb₂O₅ y Cr₂O₃ (0.05 % mol.), se obtuvo un $\alpha=41$ y $E_1=4000$ V/cm [9]. Posteriormente, en el sistema SnO₂ – CoO – Nb₂O₅ – Bi₂O₃ se obtuvieron $\alpha= 8-10$ y $E_1=880-1870$ V/cm [46]. En un sistema de SnO₂ – Bi₂O₃– Nb₂O₅ se obtuvieron $\alpha=14$ y $E_1=19525$ V/cm [58]. En el sistema SnO₂ – Bi₂O₃ – Co₃O₄ – Nb₂O₅ – Cr₂O₃, se obtuvo un coeficiente de no linealidad de 55–60 y $E_1=3500$ V/cm [59].

Se puede observar en la literatura que las investigaciones de los diferentes materiales cerámicos obtenidos a base de SnO₂ son adecuados para varistores de alto voltaje. Sin embargo, hay algunas investigaciones para aplicaciones de bajo voltaje. Por ejemplo, se obtuvo cerámica con el sistema SnO₂ – CoO – Sb₂O₃ con $\alpha < 10$ y $E_1=410$ V/cm [12]. También, se logró obtener cerámica con el sistema SnO₂ – CoO – Nb₂O₅ dopada con TiO₂, con $\alpha=8.7$ y $E_1=617$ V/cm [60]. Recientemente, se obtuvo cerámica mediante el sistema SnO₂ – CoO – Nb₂O₅ usando dopantes de SnO₂ – CoO y SnO₂ – CuO con $\alpha=6-8$ y $E_1=284-492$ V/cm [13].

2.13 Caracterización de materiales

La caracterización de un material se puede definir como la obtención de información sobre aspectos de composición sobre las propiedades físicas, químicas y/o estructurales a partir de la exposición y respuesta de un determinado material a una perturbación externa.

Existen distintas técnicas de caracterización, de acuerdo al interés que despierte dicho material, para este proyecto de investigación se utilizará la técnica de

difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Una vez conocidas las características del material puede establecerse la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones [61].

2.13.1 Difracción de Rayos X

Desde su descubrimiento la difracción de rayos X (DRX) ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. Este es un método analítico capaz de determinar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química. La difracción de rayos X es una de técnica de alta tecnología no destructiva utilizada para análisis cualitativos y cuantitativos de materiales cristalinos. Esta técnica ha sido utilizada durante muchas décadas con gran éxito para proporcionar información precisa sobre la estructura de los materiales, tal como: las dimensiones de la celda unitaria de un cristal, orientación preferencial, textura, tamaño de cristal, tensión residual, entre otras propiedades.

Los rayos X son un tipo radiación electromagnética que comprende aproximadamente en el intervalo de $10^{-6} - 10^{-9}$ m de longitud de onda, los cuales son producidos a partir del frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el material de estudio, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones del material que atraviesa dan lugar a una dispersión, al producirse tal dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos

dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos, por medio de la ley de Bragg, la cual postula que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica, a partir de la siguiente ecuación:

$$n \lambda = 2 d \sin (\theta) , \quad (18)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En la Figura 2.8 se muestra el diagrama de un difractómetro de rayos X, el cual consta de una fuente de radiación monocromática, un portamuestras móvil con ángulo variable de 2θ , y un contador de radiación X. Donde la fuente de radiación del dispositivo es el ánodo de un tubo de rayos X, que pueden ser usualmente de: cobre, cromo, hierro o tungsteno, cada uno de ellos emite radiación con longitudes de onda características. En el portamuestras se coloca la muestra, normalmente plana y el contador de radiación X, contabiliza la intensidad del haz difractado, en cuentas por segundo, cuando forma un ángulo 2θ con la muestra y cumple con las condiciones de reflexión [61, 62].



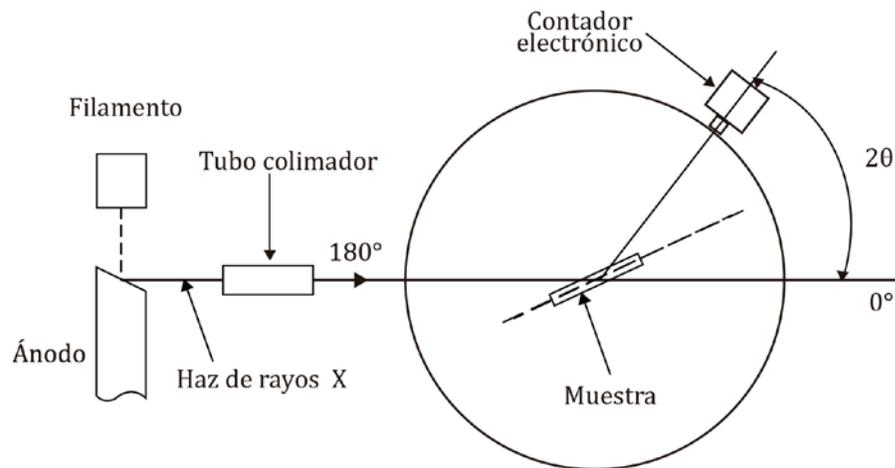


Figura 2.8 Diagrama de un difractómetro de rayos X [61].

2.13.2 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés “Scanning Electron Microscopy”) es un instrumento para el análisis estructural de materiales, que proporciona información en forma de imágenes con una alta profundidad de campo (de 100 a 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico) que oscila generalmente en el rango de $20\text{--}50 \text{ \AA}$. La Figura 2.9 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido, el cual utiliza un cañón de electrones, un sistema de focalización y un detector de electrones [63].

Las imágenes de un microscopio electrónico se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica.

Los microscopios electrónicos de barrido constan de un cañón electrónico en una columna de alto vacío, del orden de 10⁻⁵ mm de Hg, en la cual se genera un haz de electrones de alta energía, este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra a analizar. Los detectores registran las señales generadas, que son procesadas y visualizadas en el monitor o pantalla de computadora.

El cañón de electrones consta de un filamento emisor de electrones que son acelerados por un ánodo polarizado positivamente a una tensión variable entre unos 5 y 30 kV, actualmente existen diferentes tipos de cañones electrónicos. El diámetro del haz de electrones es uno de los factores que determina la resolución final de la imagen y un sistema de bobinas desvía este haz, de tal manera que una zona de la superficie de la muestra es continuamente escaneada y las señales resultantes son registradas por los detectores. La parte final de la columna del microscopio electrónico es la cámara con cierre de vacío que contiene a la muestra.

Las muestras conductoras de electricidad son más simples de examinar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas asociados con la acumulación de carga; las muestras no conductoras necesitan una cubierta conductora para evitar carga eléctrica y daño por radiación, para esto, frecuentemente se realiza un recubrimiento con Au o Au/Pd, debido a que estos materiales poseen propiedades de conducción de calor y de electricidad.

Como resultado de la interacción entre los electrones del haz incidente y los átomos de la muestra se originan electrones que salen de la superficie y pueden ser detectados para formar una señal. Según su energía, se agrupan en retrodispersados y secundarios. Los electrones secundarios son electrones que han sido dispersados inelásticamente por la interacción de los electrones del haz



incidente con la muestra. Están caracterizados por una energía del orden de los 20-50 eV, las pequeñas dimensiones de esta zona son las que permiten obtener las imágenes de máxima resolución. Los electrones retrodispersados son los electrones del haz incidente que han sido dispersados en forma elástica por los átomos de la muestra. Su energía es del orden de 10-30 keV [62,64].

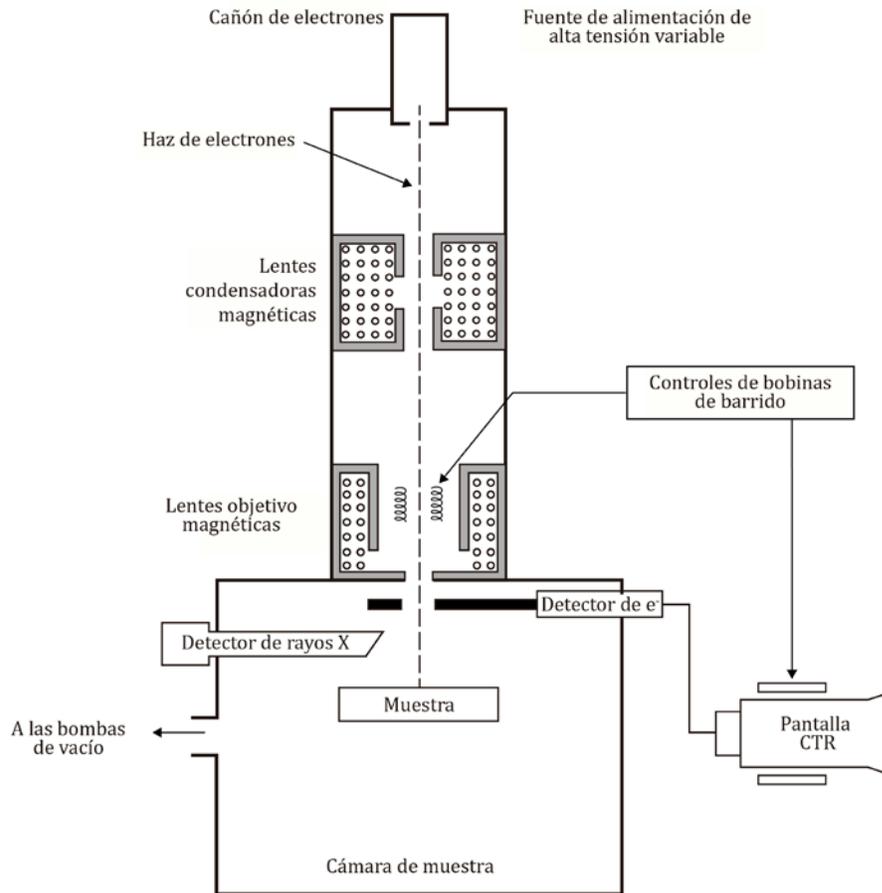


Figura 2.9 Diagrama de un SEM [65].

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

En este capítulo, se desarrolla a detalle la metodología que se utilizó para la elaboración y el estudio de los materiales cerámicos a base de dióxido de estaño, esta comprendió en tres etapas: obtención del material, caracterización eléctrica y caracterización estructural.

3.1 Obtención del material

La obtención del material cerámico se realizó mediante las siguientes etapas: la elaboración de su composición, preparación de mezcla, compactación de polvo en pastillas, la sinterización de cerámica en un horno a temperatura elevada y la aplicación de electrodos para las muestras obtenidas. Los detalles de cada una de las etapas serán descritas detalladamente a continuación.

3.1.1 Elaboración de la composición

Las composiciones elaboradas en el presente trabajo fueron realizadas tomando en cuenta los resultados de las investigaciones publicadas en la literatura sobre varistores de bajo voltaje. Los reactivos utilizados para preparar las composiciones están indicadas en la Tabla 3.1.

La composición de los materiales cerámicos en la literatura científica generalmente se expresa en porcentajes molares. Siguiendo esta tendencia, durante el desarrollo del trabajo de tesis, el contenido de cada óxido que integra la composición fue planeado en porcentajes molares.



Tabla 3.1 Reactivos utilizados en las composiciones.

Óxido	Pureza	Laboratorio
SnO₂	99.90 %	Aldrich
Al₂O₃	99.99 %	Baker
La₂O₃	99.99 %	Baker
Nb₂O₅	99.90 %	Aldrich
Sb₂O₅	99.90 %	Aldrich
Cr₂O₃	99.99 %	Aldrich
Y₂O₃	99.99 %	Aldrich
CoO	99.90 %	Baker
Bi₂O₃	99.99 %	Aldrich

Para pesar cada óxido en la balanza fue necesario conocer la masa de cada uno de ellos. Por consiguiente, los porcentajes molares (x_i) fueron recalculados a porcentajes de peso (wt %) mediante la siguiente ecuación:

$$wt_i\% = \frac{x_i M_i}{\sum x_i M_i} , \quad (19)$$

donde M_i es la masa molar de cada óxido y fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$M_i = a_{i1}m_{i1} + a_{i2}m_{i2} + \dots + a_{in}m_{in} , \quad (20)$$

donde a_{ij} es el número de átomos y m_{ij} la masa atómica del elemento químico. Finalmente fue calculada la masa de cada óxido para proceder a pesar en la balanza tomando en cuenta su contenido en porcentajes de masa en la mezcla que tuvo un peso total de cinco gramos.

3.1.2 Preparación de mezcla de óxidos

Los óxidos utilizados fueron pesados cuidadosamente en una balanza analítica Ohaus modelo Voyager Pro VP214CN (Figura 3.1) y agrupados en un mortero de ágata (Figura 3.2). Después fue realizada la homogenización de la mezcla en el mortero con agua destilada durante 30 min. Por último se procedió a secar la mezcla a una temperatura de 100 °C durante una hora en un horno Felisa (Figura 3.3).



Figura 3.1 Balanza analítica Ohaus modelo Voyager Pro VP214CN.

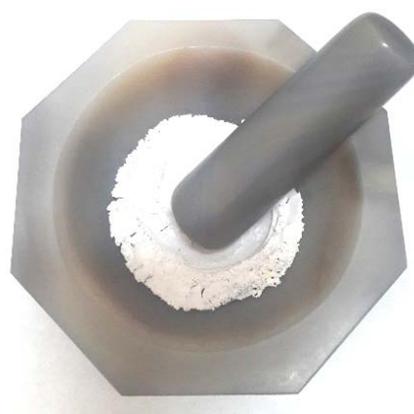


Figura 3.2 Homogenización de la mezcla en un mortero de ágata.



Figura 3.3 Horno Felisa.

Finalmente la mezcla seca de óxidos fue mezclada nuevamente en el mortero durante de 5 minutos antes de la formación de pastillas.

3.1.3 Compactación de polvo en pastillas

La mezcla de óxidos obtenida en la etapa anterior fue compactada por medio de prensado axial en un molde cilíndrico como se observa en la Figura 3.4 a una presión de 150 MPa, dando como resultado las pastillas con un diámetro de 9.95 mm y 1 mm de espesor aproximadamente (Figura 3.5). En la Figura 3.6 se observa la prensa hidráulica utilizada para la formación de pastillas.

Una vez concluido el proceso de compactación, las pastillas fueron limpiadas para eliminar excedentes del material en los contornos con la finalidad de obtener una superficie uniforme. Al término de cada pastilla, el molde fue limpiado cuidadosamente para eliminar residuos que se adhieren a las paredes.



Figura 3.4 Molde metálico utilizado para el prensado.





Figura 3.5 Pastillas.



Figura 3.6 Prensa hidráulica.

Después de haber obtenido las pastillas, estas fueron colocadas en un sustrato de alúmina con una capa de SnO_2 para evitar la contaminación de las pastillas como se observa en la Figura 3.5.

3.1.4 Sinterización

El proceso de sinterización consiste en un tratamiento térmico de la mezcla compactada de óxidos con la finalidad de obtener un material sólido. Una vez ordenadas las pastillas en el sustrato (Figura 3.7), se ubicó el sustrato al centro del horno tubular de sinterización Lindberg Blue modelo STF55433C-1 (Figura 3.8) para proceder al sinterizado. Las pastillas fueron sinterizadas a una temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora, este ciclo térmico se desarrolló como se puede observar en la Figura 3.9.

Después de la sinterización las muestras obtenidas del material fueron limpiadas cuidadosamente para eliminar los residuos que se adhirieron a la superficie de las pastillas.



Figura 3.7 Sustrato con pastillas.



Figura 3.8 Horno Lindberg Blue modelo STF55433C-1.

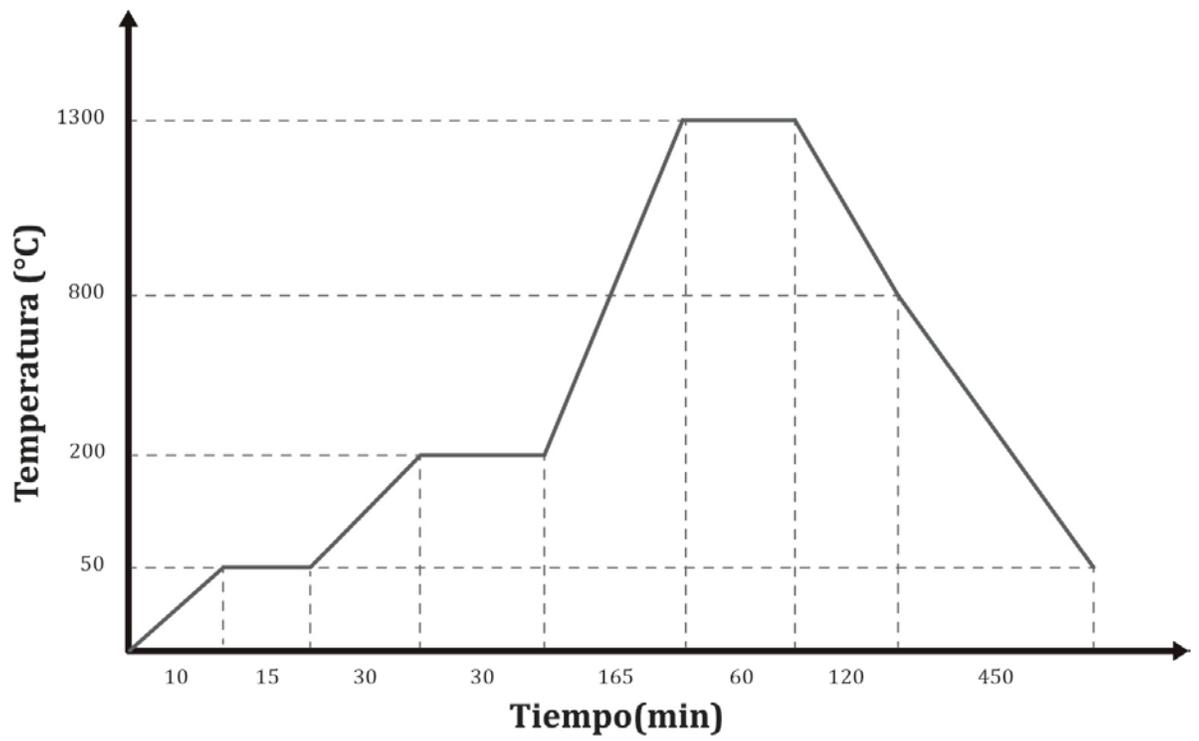


Figura 3.9 Ciclo térmico de sinterizado.

3.1.5 Aplicación de electrodos para muestras

Para las mediciones eléctricas es necesario que las muestras tengan electrodos en ambas caras de la pastilla como se observa en la Figura 3.10. Para la formación de electrodos se utilizó pasta de plata, esta fue aplicada uniformemente con la ayuda de un estique de madera sobre la superficie de la pastilla (Figura 3.11). El diámetro del electrodo oscila aproximadamente de 7 a 6 mm.

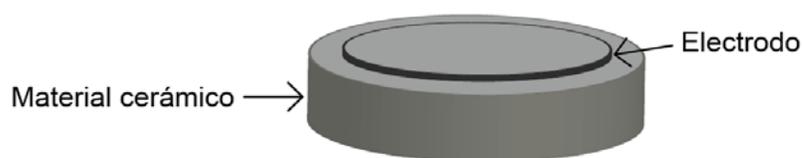


Figura 3.10 Pastillas con electrodos.



Figura 3.11 Aplicación de pintura de plata.

Por último las muestras fueron colocadas en un contenedor cerámico como se puede observar en la Figura 3.12 y fueron sometidas a un tratamiento térmico (Figura 3.13) con una temperatura máxima de 800 °C durante 10 minutos en un horno Thermolyne modelo 47900 (Figura 3.14).



Figura 3.12 Pastillas con pintura de plata en un contenedor.

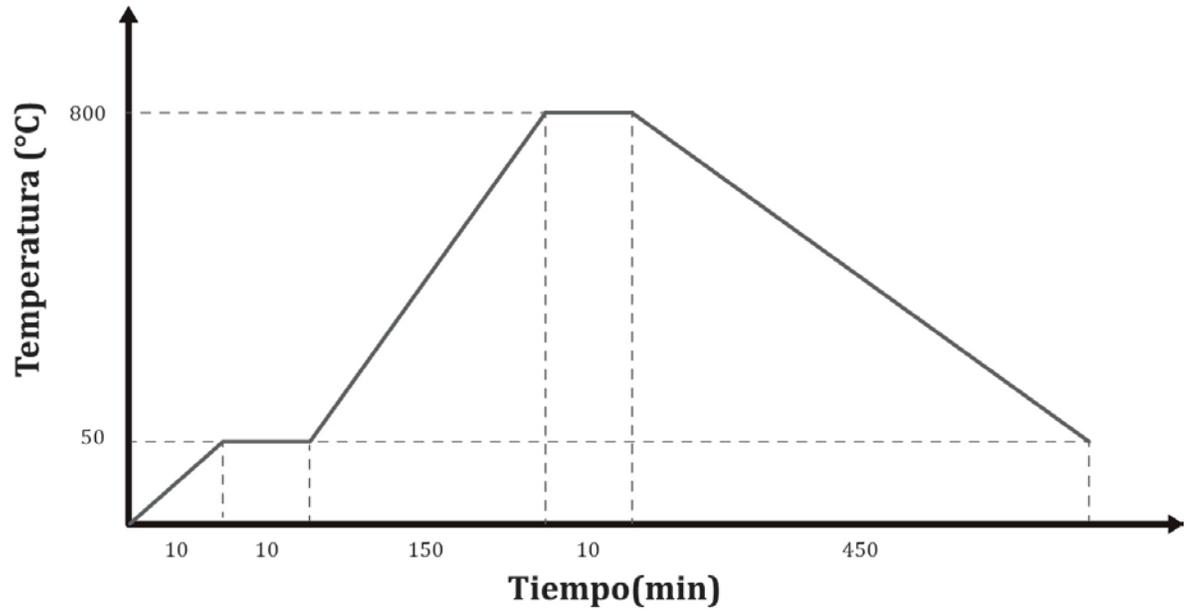


Figura 3.13 Ciclo térmico de electrodos.



Figura 3.14 Horno Thermolyne modelo 47900.

Una vez concluido el tratamiento térmico (Figura 3.13) aplicado a las muestras para que tengan electrodos, el horno fue enfriado hasta llegar a temperatura ambiente. Finalmente las muestras fueron retiradas y esperamos por lo menos dos horas antes de su caracterización eléctrica.

3.2 Caracterización eléctrica del material

La etapa de caracterización eléctrica tiene la finalidad de estimar experimentalmente los parámetros eléctricos del material cerámico, tales como el coeficiente de no linealidad y el campo eléctrico de ruptura (ver en capítulo 2).

La caracterización eléctrica se llevó a cabo en una unidad de medición de voltaje Keithley 2410 (Figura 3.15). Los datos fueron obtenidos usando un sistema de medición administrado por una computadora con un software elaborado en la Universidad Tecnológica de la Mixteca (UTM). El voltaje aplicado a las muestras se varió de 0.2 hasta 1000 V en modo escalonado (Figura 3.16), este comportamiento fue igual tanto para el incremento como para el decremento con un paso de 0.2 V.



Figura 3.15 Unidad de medición de voltaje Keithley 2410.

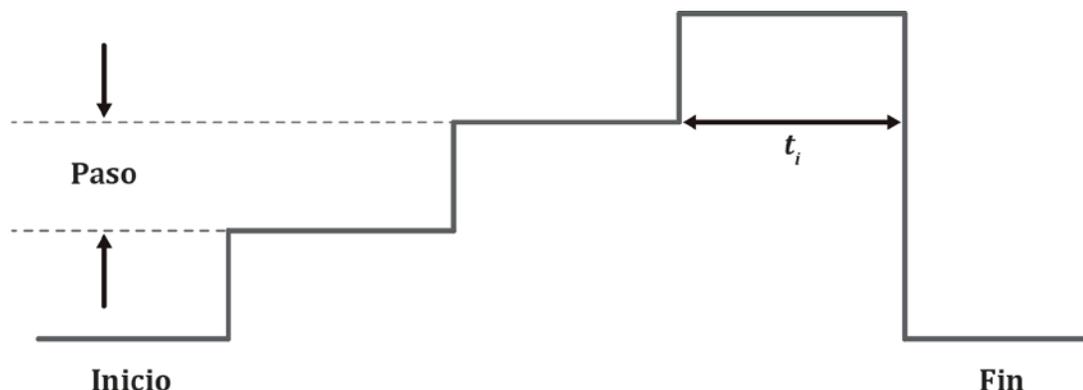


Figura 3.16 Variación de voltaje aplicado.

La corriente eléctrica I fue recalculada a densidad de corriente J de acuerdo a la ecuación (6) y el voltaje U a campo eléctrico E_1 como en la ecuación (9), estos fueron obtenidos utilizando el espesor de la pastilla y la sección transversal del electrodo. El coeficiente de no linealidad α se determinó por la ecuación (15), el cálculo fue realizado de dos diferentes maneras:

- 1) A un valor de 10^{-3} A/cm^2
- 2) Al valor de J máximo que fue alcanzado (sólo para las muestras con alta resistividad que no permitían llegar a 1 mA/cm^2 por las limitaciones del Keithley K2410).

Para el valor de campo eléctrico de ruptura E_1 , se consiguió calcular sólo para el primer caso, debido a que fueron los que alcanzaron el valor de 1 mA/cm^2 , por lo tanto la estimación de E_1 fue a 1 mA/cm^2 .

3.2.2 Determinación de contracción

La contracción γ fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{D_0 - D}{D_0} , \quad (21)$$

donde D_0 es el diámetro de la pastilla antes del sinterizado (diámetro inicial) y D es el diámetro de la pastilla sinterizada (diámetro final). Para todas las muestras, D_0 tiene un valor de 0.995 cm. Para la medición del diámetro de las pastillas fue utilizado un micrómetro analógico marca Mitutoyo como se observa en la Figura 3.17.



Figura 3.17 Micrómetro analógico Mitutoyo.

3.3 Caracterización Estructural

Para la caracterización estructural en un principio se tenía considerado realizar microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X. Sin embargo, debido a que la mayoría de las cerámicas obtenidas en el presente trabajo contienen cantidades de dopantes (CoO , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , Al_2O_3 , La_2O_3 , Cr_2O_3 , Bi_2O_3 y Y_2O_3) menores de 3 % mol, el análisis de materiales con el difractómetro no fue conveniente. La cantidad de cada uno de los dopantes (<3 % mol) no es suficiente para que sus fases en la cerámica de SnO_2 puedan ser detectados con seguridad por un difractómetro estándar (DRX), como fue mostrado en varias investigaciones por otros autores [66-68]. Por esta razón, no fue posible realizar los análisis de fases creados por cobalto, niobio, antimonio, aluminio, lantano, cromo, bismuto e itrio en los materiales de SnO_2 . Para la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ sólo se detectaron las fases de SnO_2 y Co_2SnO_4 , gracias a que las cantidades de SnO_2 y CoO superan los 3% mol [68].

Para la microscopía electrónica de barrido se utilizaron segmentos de las pastillas sinterizadas, sin electrodos. La morfología de los materiales y tamaños de grano fueron investigados por electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés) y retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés), usando un microscopio marca Tescan Vega 3 (Figura 3.18). Durante el experimento, el voltaje de aceleración se variaba en un rango de 15 - 30kV. El análisis de EDS no mostró una distribución de elementos cuya cantidad de dopante sea menor a 3 % mol. En el caso de cobalto, EDS mostró una distribución en granos uniforme.

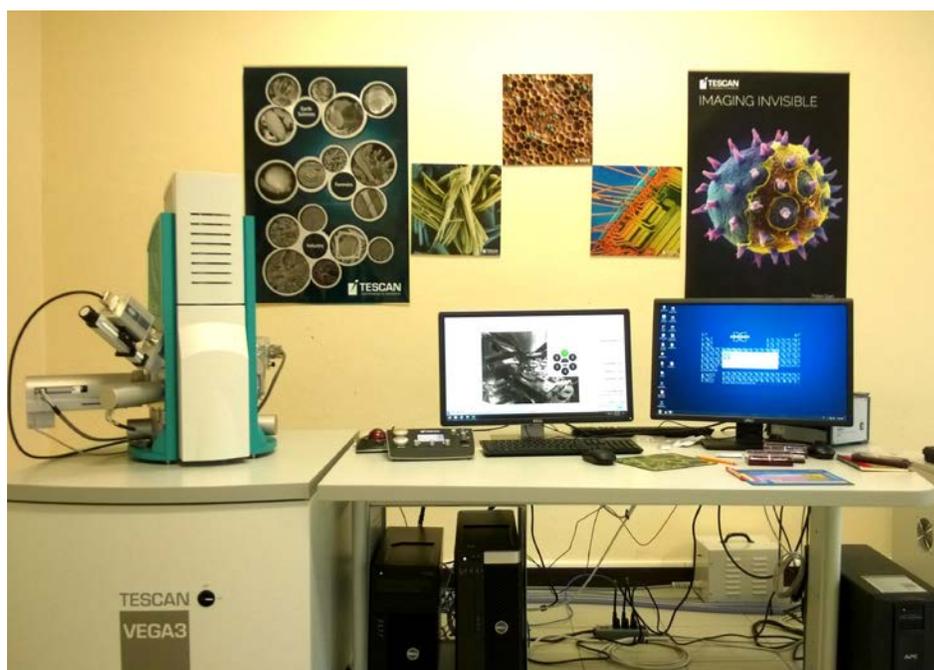


Figura 3.18 Microscopio Tescan Vega 3.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS

Recientemente para varistores de bajo voltaje fue reportado el sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, un material con parámetros eléctricos suficientemente altos ($\alpha=15-20$ a $430-580$ V/cm) para preparar varistores de voltaje bajo [5]. Con los resultados de esta investigación surge la iniciativa de estudiar cerámicas del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con variación de sus propiedades respecto a su composición química. Con esta intención en este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos respecto a la utilización del óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de lantano (La_2O_3) en lugar del óxido de cromo (Cr_2O_3) en el sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$. También se presentan los resultados del estudio de este sistema con diferente contenido del óxido de cromo. Además de esto, para el sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ fue investigada y reportada la función del dopante - donador (Nb_2O_5 , Sb_2O_5) y cómo influye la variación del contenido de estos óxidos a las propiedades eléctricas y estructurales del material. Finalmente se reportan los resultados del estudio del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ con diferente contenido de dopante óxido de itrio (Y_2O_3).



4.1 Efecto de la adición de Bi_2O_3 en la característica corriente - voltaje y la microestructura de la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$

En la cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, la adición de Bi_2O_3 condujo a un crecimiento significativo de granos, generando un desplazamiento en la característica corriente - voltaje no lineal a bajos voltajes [5]. Por este motivo es importante conocer si este efecto ocurre en sistemas cerámicos similares, en los que el óxido de cromo (Cr_2O_3) se sustituye por el óxido de aluminio (Al_2O_3). Con este propósito en el presente trabajo de investigación, se obtuvieron y se investigaron materiales cerámicos del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de aluminio considerando el efecto de añadir óxido de bismuto (ver Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Composición (% mol.) de cerámica en el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

Código de composición	Contenido de óxidos (% mol.)				
	SnO_2	CoO	Nb_2O_5	Al_2O_3	Bi_2O_3
B7G1	98.90	1.00	0.05	0.05	0.00
B7G2	98.40	1.00	0.05	0.05	0.50
B7G3	98.35	1.00	0.05	0.10	0.50

Fue observado que la adición del dopante de Bi_2O_3 , provoca un aumento significativo del tamaño de grano, esto es confirmado por las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (Figura 4.1 y 4.2).

El crecimiento de grano fue responsable del desplazamiento de la característica corriente - voltaje no lineal $J(E)$ a campos eléctricos bajos (Figura 4.3). Se puede observar en la Figura 4.3 (curvas "B7G1-2", "B7G2-1, y "B7G3-1") que la característica de $J(E)$ en el material sin el dopante de Bi_2O_3 ($98.90 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Al}_2\text{O}_3$) es desplazada a campos eléctricos altos en

comparación con los materiales que contienen al dopante de Bi_2O_3 ($98.40 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ y $98.35 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.10 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{ Bi}_2\text{O}_3$). Sin embargo, en los materiales que contienen el dopante de Bi_2O_3 los coeficientes de no linealidad son menores que para las cerámicas que no contienen Bi_2O_3 , $\alpha=15.5$, 15.6 y $\alpha=18.9$ respectivamente (ver Tabla 4.2).

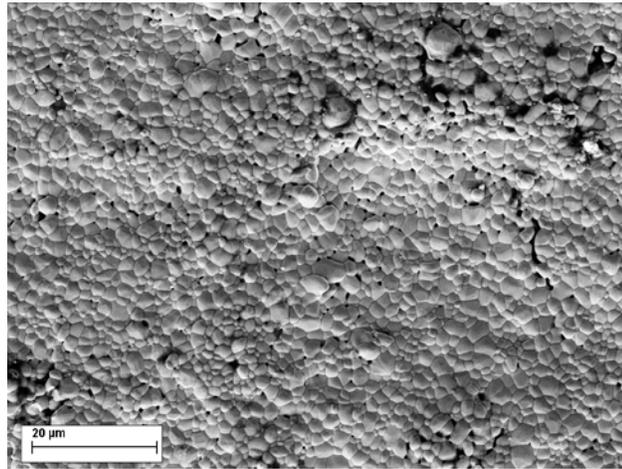


Figura 4.1 Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $98.90 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

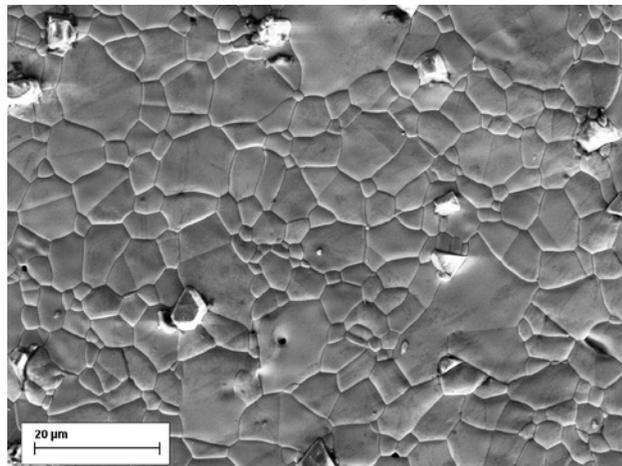


Figura 4.2 Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $98.40 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{ Bi}_2\text{O}_3$.

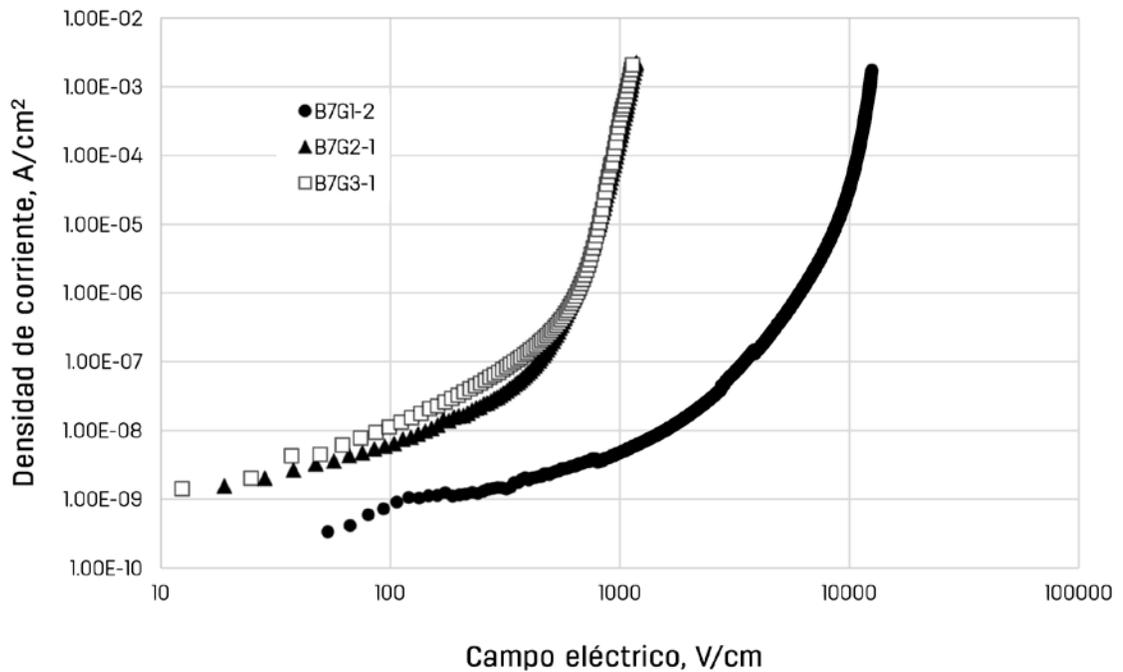


Figura 4.3 Densidad de corriente como función de campo eléctrico en materiales cerámicos: B7G1-2 (0.05 % mol. Al_2O_3), B7G2-1 (0.05 % mol. Al_2O_3 , 0.50 % mol. Bi_2O_3) y B7G3-1 (0.10 % mol. Al_2O_3 , 0.50% mol. Bi_2O_3). La sinterización fue realizada a 1300 °C (1 h). Las curvas son presentadas en coordenadas logarítmicas.

Tabla 4.2 Parámetros eléctricos de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de Al_2O_3 y Bi_2O_3 .

Código de composición	Composición química, % mol.	Coefficiente de no linealidad α (a densidad de corriente de 1 mA/cm ²)	Campo eléctrico E_1 (a densidad de corriente de 1 mA/cm ² , V/cm)
B7G1-2	98.90 $\text{SnO}_2 - 1.00 \text{CoO} - 0.05 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{Al}_2\text{O}_3$	18.9	12293
B7G2-1	98.40 $\text{SnO}_2 - 1.00 \text{CoO} - 0.05 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{Bi}_2\text{O}_3$	15.5	1123
B7G3-1	98.35 $\text{SnO}_2 - 1.00 \text{CoO} - 0.05 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.10 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{Bi}_2\text{O}_3$	15.6	1086

Así, el dopante de óxido de bismuto en el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ promueve el crecimiento de tamaño de granos. Esto da como resultado la

disminución del campo eléctrico de ruptura E_1 , sin embargo disminuye el coeficiente de no linealidad α .

4.2 Efecto de la adición de Bi_2O_3 en la característica corriente - voltaje y la microestructura de la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$

En esta sección se reportan los resultados del estudio de la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ y el efecto de la adición de Bi_2O_3 . La novedad de este material consiste en el uso del dopante de óxido de lantano (La_2O_3) en lugar del óxido de cromo (Cr_2O_3) como fue realizado en [5]. Fue interesante conocer si la adición de Bi_2O_3 al sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ va a conducir a un crecimiento significativo de granos como fue observado en [5] para el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$. Con este objetivo fueron obtenidos los materiales presentados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Composición (% mol.) de cerámica en el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

Código de composición	Contenido de óxidos (% mol.)				
	SnO_2	CoO	Nb_2O_5	La_2O_3	Bi_2O_3
B8G1	98.90	1.00	0.05	0.05	0.00
B8G2	98.40	1.00	0.05	0.05	0.50

Por medio de imágenes obtenidas por SEM (Figura 4.4 y Figura 4.5) para cerámicas $98.90 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ La}_2\text{O}_3$ y $98.40 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ La}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{ Bi}_2\text{O}_3$, se puede confirmar el crecimiento significativo del tamaño de grano en cerámica dopada con Bi_2O_3 .

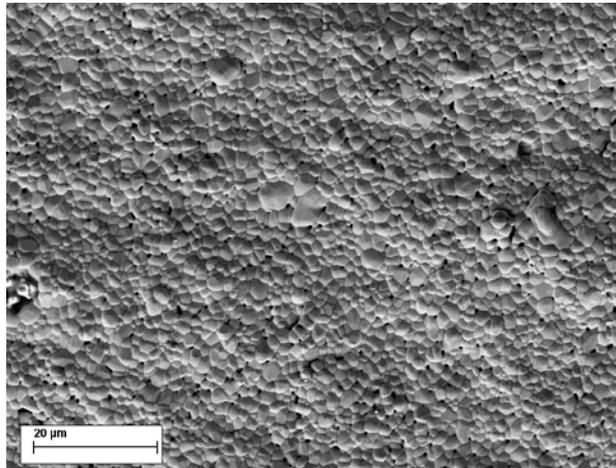


Figura 4.4 Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $98.90 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ La}_2\text{O}_3$.

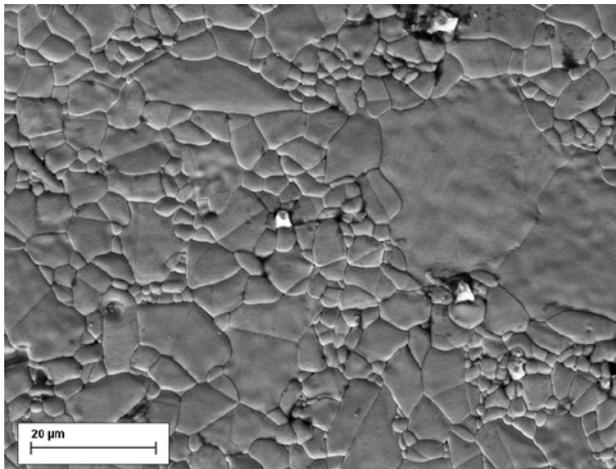


Figura 4.5 Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $98.40 \text{ SnO}_2 - 1.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ La}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{ Bi}_2\text{O}_3$.

En la Figura 4.6 están presentadas las curvas $J(E)$ (en coordenadas logarítmicas) de los materiales cerámicos obtenidos. De la Figura 4.6 se puede observar que ambos materiales tienen la característica de corriente - voltaje no lineal. Sin embargo, la parte no lineal de la curva $J(E)$ registrada para el material sin el dopante de Bi_2O_3 (B8G1-2) se encuentra en un campo eléctrico más alto que la curva correspondiente para el material con el dopante de Bi_2O_3 (B8G2-3). Los

valores de campos eléctricos de ruptura E_1 y los coeficientes de no linealidad α se muestran en la Tabla 4.4.

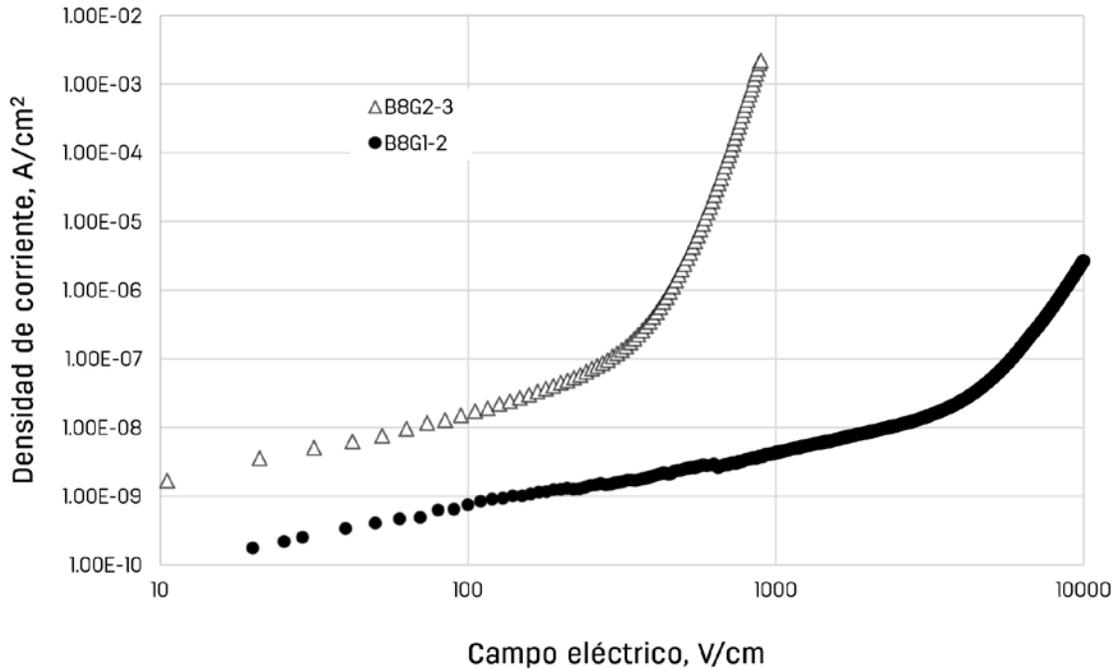


Figura 4.6 Densidad de corriente como función de campo eléctrico en materiales cerámicos con composición (% mol.) B8G1-2 (98.90 SnO₂ – 1.00 CoO – 0.05 Nb₂O₅ – 0.05 La₂O₃) y B8G2-3 (98.40 SnO₂ – 1.00 CoO – 0.05 Nb₂O₅ – 0.05 La₂O₃ – 0.50 Bi₂O₃). La sinterización fue realizada a 1300 °C (1 h). Las curvas son presentadas en coordenadas logarítmicas.

Tabla 4.4 Parámetros de cerámica SnO₂ – CoO – Nb₂O₅ – La₂O₃ – Bi₂O₃ con diferente cantidad de Bi₂O₃.

Código de composición	Cantidad de dopante de Bi ₂ O ₃ , % mol.	Coefficiente de no linealidad α (a densidad de corriente de 1 mA/cm ²)	Campo eléctrico E_1 (a densidad de corriente de 1 mA/cm ² , V/cm)
B8G1-2	0.00	6.9	8680*
B8G2-3	0.50	13.5	853

*Para la muestra B8G1-2 se estimó el campo eléctrico a una densidad de corriente de 1 μ A/cm² (véase en la curva marcada con “B8G1-2” en la Figura 4.6) por limitaciones del equipo de medición.

Es posible concluir que la adición de Bi_2O_3 al sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3$ promueve un crecimiento significativo de tamaño de granos, mismo que fue observado para el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$. Sin embargo, el uso del dopante de óxido de lantano (La_2O_3) en lugar del óxido de cromo (Cr_2O_3) en la cerámica investigada resulta en una disminución de la no linealidad de la característica corriente - voltaje.

4.3 Cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de Nb_2O_5

Recientemente en el sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ fue obtenida una nueva cerámica con característica corriente - voltaje $J(E)$ que tiene un coeficiente de no linealidad de 15-20 determinados a 1 mA/cm^2 en campos eléctricos relativamente bajos (E_1 es 430-580 V/cm) [5]. Esta cerámica tiene un campo eléctrico de ruptura E_1 comparable con otros materiales reportados en la literatura [12, 13] pero su coeficiente de no linealidad es significativamente más alto. La obtención de este nuevo material [5] fue realizado utilizando el dopante de óxido de bismuto (Bi_2O_3), este dopante da una fase líquida durante la sinterización. La presencia de la fase líquida a altas temperaturas de síntesis del material es la diferencia principal entre esta cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ [5] y los materiales cerámicos que fueron reportados anteriormente en la literatura [12, 13] para varistores de bajo voltaje. El dopante de Bi_2O_3 aumenta el crecimiento de granos en la cerámica de SnO_2 y de este resulta con una disminución del campo eléctrico de ruptura E_1 [5]. Sin embargo, la influencia de otros dopantes por ejemplo, el óxido de niobio todavía no ha sido estudiado en la cerámica de SnO_2 que contiene la fase líquida. Por esta razón, es interesante continuar la investigación y el desarrollo del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

– Bi_2O_3 , así como investigar la función e influencia del óxido de niobio en las propiedades eléctricas y estructurales de este material.

En la presente sección se reportan los resultados del estudio de la cerámica SnO_2 – CoO – Nb_2O_5 – Cr_2O_3 – Bi_2O_3 con diferente contenido del dopante de Nb_2O_5 . El objetivo de este trabajo es entender la función del Nb_2O_5 y su influencia en las propiedades eléctricas y estructurales del material. Para esto, se obtuvieron y se estudiaron materiales cerámicos del sistema SnO_2 – CoO – Nb_2O_5 – Cr_2O_3 – Bi_2O_3 listados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Composición (% mol.) de cerámica en el sistema de SnO_2 – CoO – Nb_2O_5 – Cr_2O_3 – Bi_2O_3 con diferente cantidad de óxido de niobio (Nb_2O_5).

Código de composición	Contenido de óxidos (% mol.)				
	SnO_2	CoO	Nb_2O_5	Cr_2O_3	Bi_2O_3
A8	97.25	2.50	0.00	0.05	0.20
A1	97.20	2.50	0.05	0.05	0.20
A25	97.15	2.50	0.10	0.05	0.20
A6	97.10	2.50	0.15	0.05	0.20
A26	96.75	2.50	0.50	0.05	0.20
A11	96.25	2.50	1.00	0.05	0.20

Inicialmente sinterizamos un material cerámico con la siguiente composición: 97.20 SnO_2 – 2.50 CoO – 0.05 Nb_2O_5 – 0.05 Cr_2O_3 – 0.20 Bi_2O_3 que tiene el código A1 en la Tabla 4.5. Este material en comparación con el obtenido en [5] contiene diferente cantidad de CoO (2.50 % mol. en lugar de 5.00 % mol. como en [5]) y diferente cantidad de Bi_2O_3 (0.20 % mol. en lugar de 0.50 % mol. como en [5]). La cantidad de óxido de bismuto se modificó porque entre mayor cantidad de Bi_2O_3 provoca la aparición de una fase en la superficie de la muestra según observaciones en SEM reportados en [5]. Fue interesante entender si una menor cantidad de óxido de bismuto tendría el mismo efecto en el crecimiento de granos

como el 0.50 % mol. de Bi_2O_3 que fue usado en [5]. Además en el presente trabajo fue verificado si era posible usar una menor cantidad de óxido de cobalto (2.50 % mol. en lugar de 5.00 % mol. [5]) sin tener un gran cambio en las propiedades eléctricas de la cerámica. Es sabido que en la fabricación comercial es preferible el uso de menores cantidades de dopantes por razones económicas.

La característica de corriente - voltaje para este nuevo material (A1) está presentada en la Figura 4.7. Su coeficiente de no linealidad es de 21.9, este es comparable con el valor reportado en [5] para el material $94.40 \text{ SnO}_2 - 5.00 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.50 \text{ Bi}_2\text{O}_3$. Sin embargo, el campo eléctrico de ruptura (E_1) en el material obtenido en la investigación es un poco más alto que para el material reportado en [5], respectivamente 692.3 V/cm y 430-580 V/cm. No obstante, la ventaja de este nuevo material A1 ($97.20 \text{ SnO}_2 - 2.50 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{ Bi}_2\text{O}_3$) es que tiene una menor concentración de dopantes de CoO y Bi_2O_3 . En la Figura 4.7 se puede observar que a campos eléctricos altos ($>800 \text{ V/cm}$) la parte de la característica de corriente - voltaje obtenida para el material A1 a corrientes mayores que 1 mA/cm^2 se produce una pequeña disminución de la pendiente. Este comportamiento eléctrico del material se puede explicar de la siguiente manera: es sabido que el voltaje aplicado se distribuye entre el borde de grano con la barrera potencial y en el volumen de grano. En campos eléctricos débiles e intermedios las barreras potenciales tienen resistencia mucho más alta que el volumen de grano y por ello determinan la corriente eléctrica a través del material. Sin embargo, en los campos eléctricos altos la barrera potencial se disminuye fuertemente y la resistencia del borde de grano puede ser comparable con la de volumen de grano. En este caso, el voltaje aplicado empieza caer más al volumen de grano. Por esta razón la resistencia de grano empieza dar una mayor contribución a la característica corriente - voltaje $J(E)$ y así aparece la disminución de la pendiente de la curva $J(E)$ [69,70]. La distribución de voltaje aplicado entre el borde de grano y su volumen puede

resultar también en la disminución del coeficiente de no linealidad α con la corriente a campos más altos que 800 V/cm como se observa para material A1 (Figura 4.7). Tomando en cuenta los resultados obtenidos, fue interesante investigar también si el aumento del contenido de Nb_2O_5 puede hacer granos más conductivos para obtener un material sin la disminución mencionada del coeficiente de no linealidad α en campos altos ($>800\text{V/cm}$). Con esta finalidad en la cerámica A1 se modificó la cantidad del dopante que actúa como donador para el dióxido de estaño, por lo tanto se realizaron composiciones con diferente cantidad de Nb_2O_5 (Tabla 4.5).

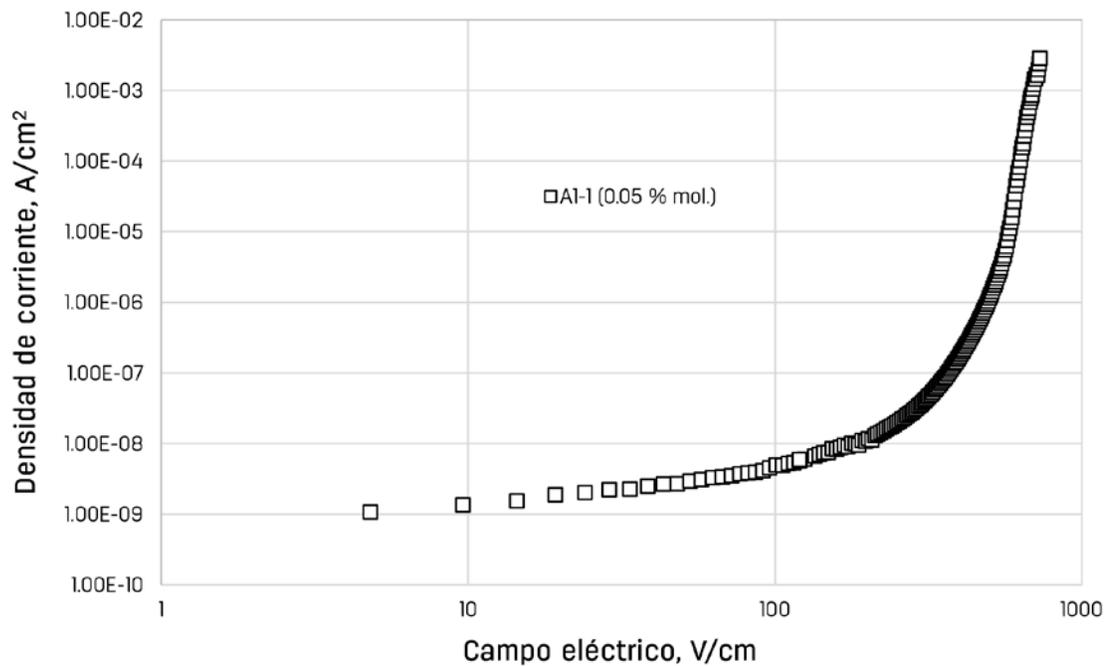


Figura 4.7 Densidad de corriente como función de campo eléctrico para el material cerámico con composición (% mol.) 97.20 SnO_2 – 2.50 CoO – 0.05 Nb_2O_5 – 0.05 Cr_2O_3 – 0.20 Bi_2O_3 sinterizado a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (1h).

A continuación se muestran las fotografías de cada uno de los materiales cerámicos obtenidos (Figura 4.8), donde se puede ver que conforme se aumentó la cantidad de Nb_2O_5 , el color de las muestras fue oscureciendo y la muestra que tiene mayor cantidad de Nb_2O_5 (1.00 % mol.) fue la más oscura.



Figura 4.8 Materiales cerámicos del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de niobio. Los valores del Nb_2O_5 están indicados cerca de cada pastilla. La sinterización de las pastillas fue realizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h).

Las curvas $J(E)$ (en coordenadas logarítmicas) para las cerámicas obtenidas con diferente cantidad de Nb_2O_5 están presentadas en la Figura 4.9. Se puede observar que el material cerámico A8-1 sin el dopante de Nb_2O_5 ($97.25\text{ SnO}_2 - 2.50\text{ CoO} - 0.05\text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20\text{ Bi}_2\text{O}_3$) tiene una resistividad bastante grande hasta un campo eléctrico 10 kV/cm y su curva $J(E)$ es casi lineal hasta 10 kV/cm (ver la curva 0.00 en la Figura 4.9). La introducción del niobio (donador) en el sistema $97.25\text{ SnO}_2 - 2.50\text{ CoO} - 0.05\text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20\text{ Bi}_2\text{O}_3$, aumenta la conductividad de la cerámica en un campo eléctrico bajo ($<200\text{ V/cm}$) y se observa el desplazamiento de curva $J(E)$ a el área de corrientes más altas (Figura 4.9, curvas 0.00 y 0.05). La cerámica A1-1 que contiene 0.05 \% mol. de Nb_2O_5 tiene una característica corriente - voltaje no lineal con el coeficiente de no linealidad $\alpha=21.9$ y un campo eléctrico E_1 de 692 V/cm (Tabla 4.6) que es comparable con lo que fue reportado en [5]. Con los siguientes aumentos de Nb_2O_5 en un rango de $0.10\text{-}1.00\text{ \% mol.}$ (Materiales: A25-2, A6-2, A26-1 y A11-3) las características corriente-voltaje son no lineales y se desplazan a campos eléctricos más altos (Figura 4.9, curvas 0.10-1.00). Los coeficientes de no linealidad α y los valores de E_1 calculados para estos materiales están mostrados en la Tabla 4.6.

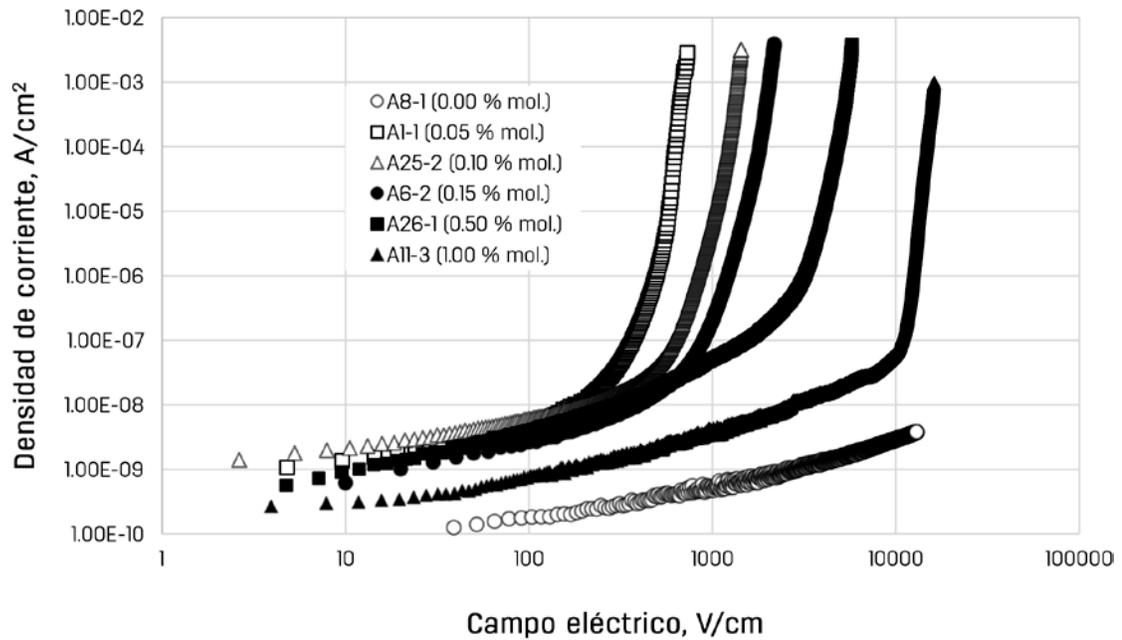


Figura 4.9 Densidad de corriente como función de campo eléctrico en cerámica SnO₂ con diferente cantidad de óxido de niobio Nb₂O₅ (% mol.): (97.25 - x) SnO₂ 2.50 CoO - x Nb₂O₅ - 0.05 Cr₂O₃ - 0.20 Bi₂O₃, donde x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.50 y 1.00. La sinterización de todos los materiales fue realizada a 1300 °C (1 h).

Tabla 4.6 Parámetros de cerámica SnO₂ - CoO - Nb₂O₅ - Cr₂O₃ - Bi₂O₃ con diferente cantidad de Nb₂O₅.

Código de composición	Cantidad de dopante de Nb ₂ O ₅ , % mol.	Contracción, γ, %	Coefficiente de no linealidad α (a densidad de corriente de mA/cm ²) ¹	Campo eléctrico E ₁ (a densidad de corriente de mA/cm ² , V/cm) ¹	Energía de activación E _a , eV
A8-1	0.00	13.8	0.9	3220*	0.80
A1-1	0.05	14.5	21.9	692.30	0.69
A25-2	0.10	15.2	22.7	1365.78	0.65
A6-2	0.15	14.6	20.4	2050	0.65
A26-1	0.50	14.1	19.5	5500	0.63
A11-3	1.00	14.9	24.2	16164	0.66

*Para la muestra A8 se estimó el campo eléctrico a una densidad de corriente de 1 nA/cm² (véase en la Figura 4.9, la curva marcada con "0.00" que se refiere a 0.00 % mol. de Nb₂O₅).

Este resultado (desplazamiento de la característica $J(E)$ a campos eléctricos altos con el aumento del contenido de Nb_2O_5), no fue esperado debido a que el Nb_2O_5 se considera como donador para el SnO_2 y el aumento de la cantidad de impureza - donadora en el material debe dar como resultado el incremento de la concentración de donadores ionizados (N_D) en los granos de SnO_2 . Como consecuencia de esto, debe disminuirse la altura de la barrera potencial (φ) al borde de grano conforme al modelo conocido de barrera potencial en cerámica para varistores [71, 72]:

$$\varphi = \frac{q^2 m_0^2}{8 \epsilon \epsilon_0 N_D} \quad , \quad (22)$$

donde q es la carga del electrón, m_0 es la densidad superficial de electrones capturados en los estados al borde de grano ($U=0V$), ϵ y ϵ_0 son la permitividad relativa y la permitividad del vacío. Las barreras potenciales bajas deben de resultar en la disminución de los valores de E_1 . Sin embargo, el experimento muestra lo contrario: los valores de E_1 aumentan con el incremento del contenido de Nb_2O_5 (Tabla 4.6), asimismo se observa un desplazamiento de la característica $J(E)$ a campos eléctricos altos (Figura 4.9, curvas 0.05-1.00). Además de esto, el aumento del contenido de Nb_2O_5 en el rango de 0.05-0.5 % mol. de Nb_2O_5 no influye fuertemente a la conductividad de la cerámica registrada en los campos eléctricos relativamente bajos ($<800V/cm$). En estos campos las regiones lineales de $J(E)$ características casi coinciden (Figura 4.9, curvas 0.05-0.5) y la conductividad de cerámica en campos bajos se disminuye si el contenido de Nb_2O_5 (donador) aumenta hasta 1 % mol. (Figura 4.9). La estimación de la energía de activación hecha por la dependencia de conductividad eléctrica del material contra la temperatura confirma que la altura de las barreras potenciales a los bordes de granos no se cambia considerablemente con el contenido de Nb_2O_5 en el material (Tabla 4.6). La energía de activación E_a fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{qE_a}{kT}\right) \quad , \quad (23)$$

donde $\sigma(T)$ es la dependencia de conductividad eléctrica del material contra la temperatura, σ_0 es una constante, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta [6,36].

Considerando todos los resultados mencionados anteriormente, es posible concluir que además de ser donador, el dopante de niobio tiene otros efectos en las propiedades eléctricas y estructurales de material, por ejemplo influye también en el tamaño de grano, esta hipótesis fue verificada usando los resultados de SEM (Figura 4.10).

Desde imágenes de SEM es posible ver que la cerámica con la composición que contiene 0.05 % mol. de Nb_2O_5 (Figura 4.10b), tiene tamaños de granos mayores que el material sin este dopante (Figura 4.10a). El incremento consecutivo del contenido de Nb_2O_5 (0.10 y 0.15 mol. %) no influye significativamente al tamaño de granos (Figura 4.10c y Figura 4.10d), estos materiales tienen aproximadamente un tamaño de grano igual a la cerámica dopada con 0.05 % mol. de Nb_2O_5 (Figura 4.10b). Sin embargo, si el contenido del óxido de niobio en el material es relativamente alto (0.5 % mol. y 1 % mol.), los tamaños de granos se disminuyen (Figura 4.10e y Figura 4.10f).

Tomando en cuenta los datos de SEM y los reportes de la literatura [73-75], el comportamiento de las características $J(E)$ con el aumento del contenido de Nb_2O_5 es posible explicar de la siguiente manera: con una pequeña cantidad del dopante de óxido de niobio (0.05 % mol.), se forma una microestructura deseable para tener un efecto de la desviación de la ley de Ohm: granos conductivos y una superficie de granos bastante resistiva debido a la formación de barreras potenciales al borde de granos. Esto pasa gracias a los átomos de niobio que

entran en el grano de SnO_2 y actúan como donadores. Sin embargo, alguna parte de niobio puede segregarse también al borde de grano y además formar al borde de granos vecinos una capa con resistencia alta. La segregación de niobio en forma de Nb_2O_5 a los bordes de granos en cerámica SnO_2 fue reportada en la literatura [73]. Al aumentar el contenido de Nb_2O_5 , la segregación de niobio al borde de granos se aumenta y resulta en el crecimiento de la resistencia eléctrica de los bordes de granos en cerámica. Por eso, la parte no lineal de la curva $J(E)$ se desplaza a campos eléctricos más intensos en materiales con mayor contenido de Nb_2O_5 (Figura 4.9).

En cerámicas con relativamente alto contenido de Nb_2O_5 (0.50 % mol. y 1.00 % mol.), la segregación de Nb_2O_5 a los bordes de granos es significativa, disminuye la conductividad de material y dificulta el crecimiento de los granos durante sinterización de la cerámica. Por eso, los tamaños de granos en cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ disminuyen con el aumento de Nb_2O_5 en el material (Figura 4.10e y Figura 4.10f). Este efecto negativo del donante de Nb_2O_5 al crecimiento de los granos es conocido y fue reportado en la literatura [73, 74]. Sin embargo, el efecto positivo del dopante de niobio al crecimiento de granos de SnO_2 (Figura 4.10b - Figura 4.10d), que se observa en cerámicas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con el contenido de Nb_2O_5 relativamente bajo (0.05-0.15 % mol.), no fue reportado anteriormente en la literatura hasta donde sepamos.

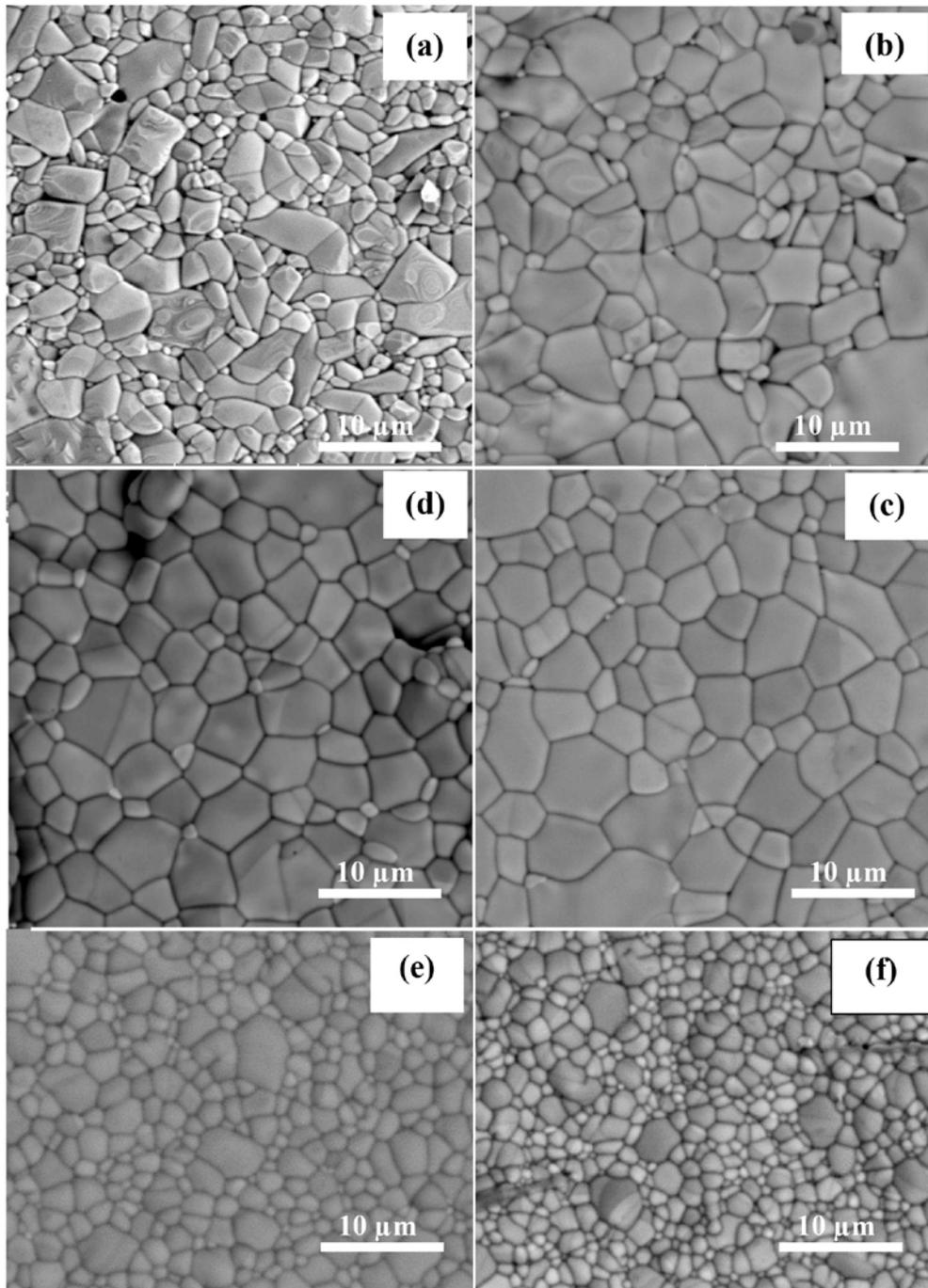


Figura 4.10 Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $(97.25 - x) \text{SnO}_2 - 2.5 \text{CoO} - x \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{Bi}_2\text{O}_3$ donde x (% mol.) es: 0.00 (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.15 (d), 0.50 (e), 1.00 (f).

El análisis de datos publicados y obtenidos en esta investigación permite suponer que este efecto de niobio aparece en cerámica la $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ gracias a la existencia de una fase líquida de bismuto durante la sinterización del material. Es conocido que el óxido de bismuto se funde a temperaturas mayores que 817°C y por eso es posible esperar que durante la sinterización aparece la fase líquida que proporciona una distribución de dopantes más uniforme por la superficie de granos de SnO_2 . Como un resultado, la segregación del dopante Nb a los bordes de granos puede ser insignificante en la cerámica con el contenido de Nb_2O_5 relativamente bajo (0.05-0.15 % mol.). En este caso, la penetración de Nb en SnO_2 granos al contrario puede aumentar el crecimiento de granos, creando defectos en la red cristalina de SnO_2 que provoca el aumento de difusión de Sn - átomos. Por ello, los tamaños de granos en cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ aumentan después de la pequeña adición de Nb_2O_5 (0.05-0.15 % mol.) como se ve en las Figura 4.10b - Figura 4.10d. Este efecto de Nb no fue observado en otras cerámicas SnO_2 [73,74], puede ser que esté relacionado con la ausencia de la fase líquida en estos materiales durante su sinterización.

Para confirmar la relación entre propiedades eléctricas y tamaños de granos de los materiales obtenidos, fue registrada la capacitancia eléctrica y la conductancia de las muestras a una frecuencia fija (Tabla 4.7). Y también están presentados para mayor claridad en la Figura 4.11 y 4.12. Como se puede observar en las Figuras 4.11 y 4.12, la muestra que contiene 0.00 % mol. de Nb_2O_5 tiene una capacitancia y conductancia menor en comparación con las demás muestras.

Tabla 4.7 Parámetros eléctricos de cada muestra con diferente cantidad de óxido de niobio Nb₂O₅.

Código de composición	Contenido de Nb ₂ O ₅ , % mol.	Espesor d, cm	Sección transversal S, cm ²	Capacitancia (f = 1 kHz) C, pF	Conductancia (f = 1 kHz) G, Ω ⁻¹	Permitividad relativa (f = 1 kHz)	Conductividad (f = 1 kHz), Ω ⁻¹ cm ⁻¹
A8-1	0.00	0.077	0.33	5.1	1.6 x 10 ⁻⁰⁹	13.4	3.7 x 10 ⁻¹⁰
A1-1	0.05	0.093	0.33	572.7	1.9 x 10 ⁻⁰⁷	1812.7	5.4 x 10 ⁻⁰⁸
A25-2	0.10	0.076	0.33	801.4	1.8 x 10 ⁻⁰⁷	2073.0	4.1 x 10 ⁻⁰⁸
A6-2	0.15	0.100	0.28	317.5	7.8 x 10 ⁻⁰⁸	1267.9	2.8 x 10 ⁻⁰⁸
A26-1	0.50	0.084	0.28	315.7	6.2 x 10 ⁻⁰⁸	1058.8	1.8 x 10 ⁻⁰⁸
A11-3	1.00	0.051	0.09	44.6	7.4 x 10 ⁻⁰⁹	273.2	4.0 x 10 ⁻⁰⁹

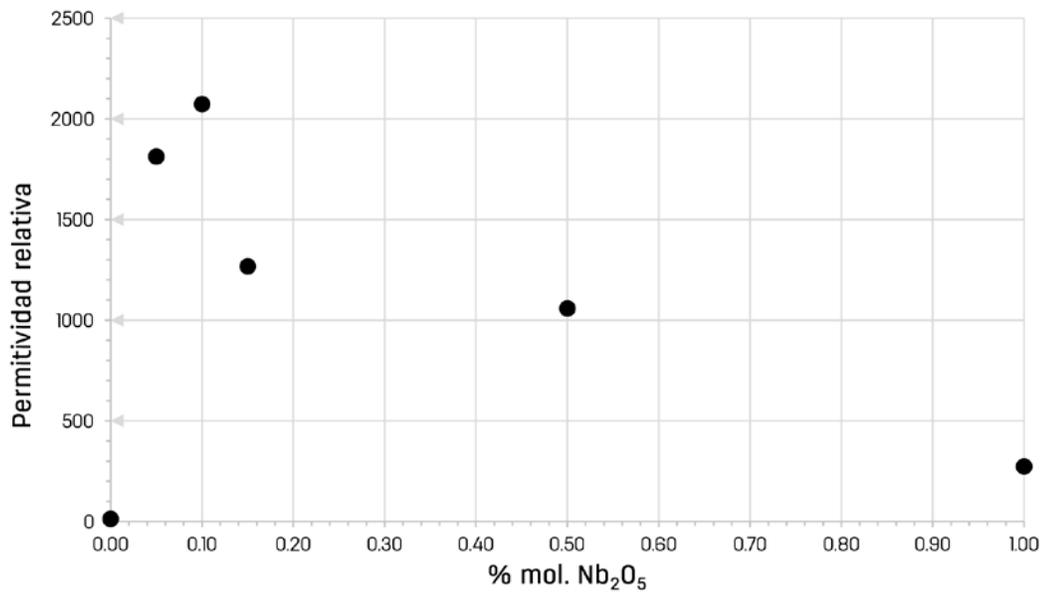


Figura 4.11 La permitividad relativa contra la cantidad de Nb₂O₅ registrada a una frecuencia 1 kHz en cerámica SnO₂ – CoO – Nb₂O₅ – Cr₂O₃ – Bi₂O₃.

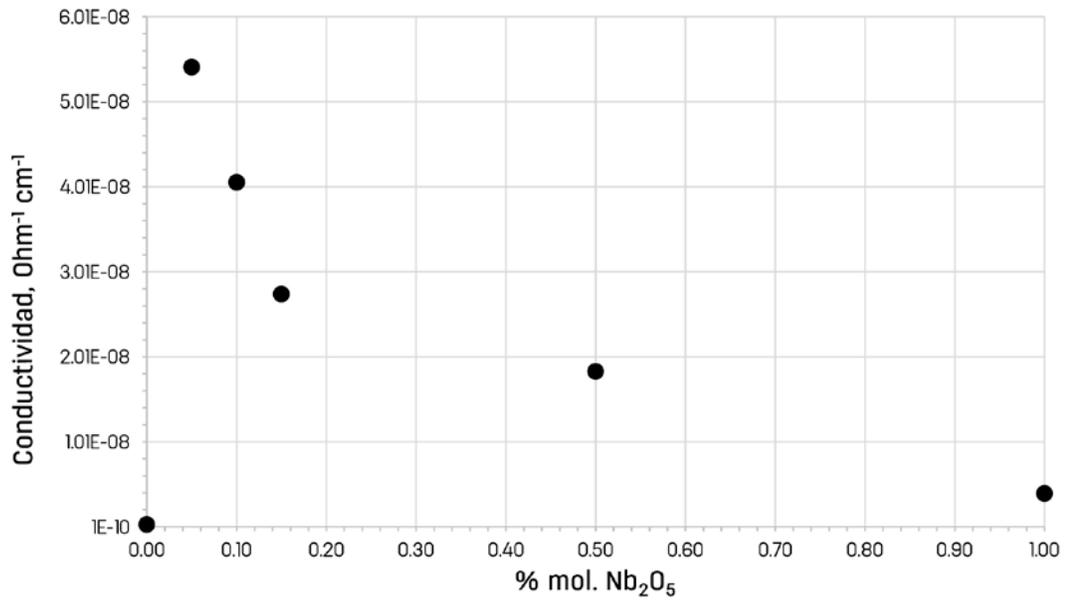


Figura 4.12 Conductividad de cerámica SnO₂ – CoO – Nb₂O₅ – Cr₂O₃ – Bi₂O₃ con la diferente cantidad de Nb₂O₅ registrada a una frecuencia 1 kHz.

Con la finalidad de explicar el comportamiento de las curvas en la Figura 4.9, consideramos un modelo idealizado de cerámica a base de SnO₂ de acuerdo al siguiente estudio (Figura 4.13) [76].

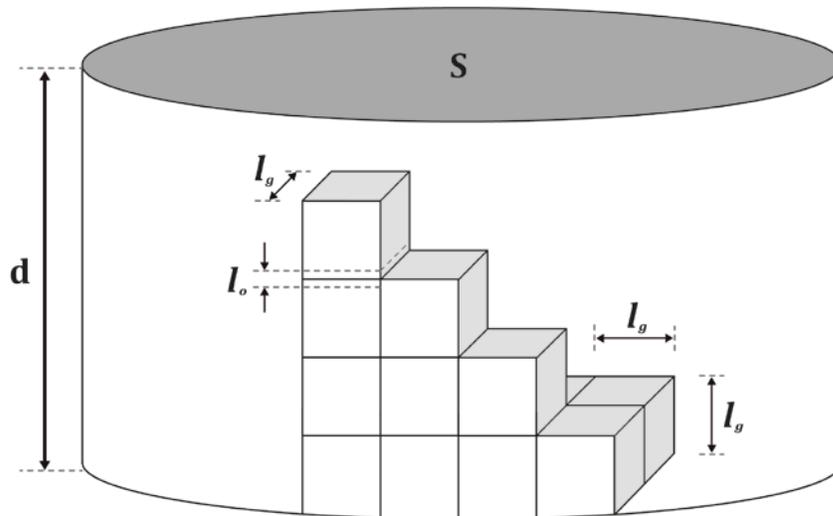


Figura 4.13 Modelo cúbico idealizado de cerámica a base de SnO₂.

Supongamos que los granos son cúbicos con aristas iguales (l_g), además tiene un espesor de muestra d y una sección transversal S . Los granos son conductivos y el ancho de la capa agotada de electrones es de $l_0/2$ y es resistiva en la superficie de cada grano. Por lo tanto, el ancho de la capa resistiva entre dos granos vecinos es de l_0 . El voltaje aplicado cae sobre las capas resistivas y prácticamente no cae sobre los granos conductivos. Por ello, la capacitancia C_0 de una capa resistiva entre dos granos es de:

$$C_0 = \frac{\epsilon_g \epsilon_0 l_g^2}{l_0} \quad , \quad (24)$$

donde ϵ_g es la permitividad relativa del material de grano (SnO_2), ϵ_0 es la permitividad de vacío. La capacitancia de la muestra C es S/l_g^2 veces mayor de C_0 y d/l_g veces menor de C_0 :

$$C = \epsilon_g \epsilon_0 \frac{l_g S}{l_0 d} \quad . \quad (25)$$

Entonces la permitividad relativa del material cerámico es:

$$\epsilon = \epsilon_g \frac{l_g}{l_0} \quad . \quad (26)$$

Podemos ver en la ecuación (26) que $\epsilon \gg \epsilon_g$ por la razón de que el tamaño de granos es mucho mayor que el ancho de la capa resistiva entre los granos: $l_g \gg l_0$. Entonces si la muestra cerámica no tiene la estructura con granos conductivos y capas resistivas podemos decir que $l_g = l_0$ y $\epsilon = \epsilon_g$. Esto es el caso del material A8-1 que no contiene el dopante de nio (donador). La permitividad relativa de SnO_2 es de $\epsilon_g = 9.86$ [77], este valor está bastante cercano al valor de $\epsilon = 13.4$ obtenido para el material cerámico A8-1: $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ sin el dopante de Nb_2O_5 (Tabla 4.7). Con el dopante de Nb_2O_5 está formada la estructura que contiene los granos conductivos y las capas resistivas, entonces $l_g \gg l_0$ en la ecuación (26). Por esto ϵ es mucho mayor que ϵ_g ($\epsilon \gg \epsilon_g$) en cerámicas dopadas con Nb_2O_5 (Figura 4.11). Si el tamaño de granos l_g disminuye, según la expresión (26) debemos tener la disminución de la permitividad relativa de la cerámica. Esto

se observa en el experimento: vemos un decremento del valor de ϵ (Figura 4.11) cuando los tamaños de granos disminuyen (Figura 4.10c - Figura 4.10f).

El comportamiento de la conductancia con el aumento del contenido de Nb_2O_5 en el material (Figura 4.12) se puede explicar cómo el resultado de la segregación de niobio a los bordes de granos. Esta segregación aumenta la resistividad eléctrica del borde de granos vecinos y frena el crecimiento de granos en la cerámica obtenida. Por estas razones, la conductividad de material cerámico disminuye con el aumento del contenido de Nb_2O_5 (Figura 4.12).

Así, el dopante de Nb_2O_5 en cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ actúa no sólo como un donador sino también influye en el crecimiento de tamaños de granos: al contenido de Nb_2O_5 relativamente bajo (0.05-0.15 % mol.), el crecimiento de granos se aumenta y se disminuye si el contenido de Nb_2O_5 en material es 0.5 % mol. o mayor.

Los resultados de esta investigación fueron publicados en el artículo: Effects of Sb and Nb dopants on electrical and microstructural properties of low-voltage varistor ceramics based on SnO_2 , de la revista *Ceramics International*, que se describe en el Anexo.

4.4 Cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de Sb_2O_5

En el capítulo anterior fue expuesta la importancia de la presencia del dopante - donador (Nb_2O_5) en cerámicas para varistores, para que su característica de corriente - voltaje sea no lineal. Es sabido que además del óxido de niobio, el óxido de antimonio (Sb_2O_5) también es donador para el dióxido de estaño (SnO_2).

Por ello, fue interesante conocer las propiedades de la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con el dopante de Sb_2O_5 en lugar de Nb_2O_5 . Los resultados obtenidos se reportan y se analizan en el presente capítulo.

Las composiciones de cerámicas del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ que fueron obtenidas y estudiadas en esta investigación, están indicadas en la Tabla 4.8.

Las características de corriente - voltajes para materiales obtenidos están presentados en la Figura 4.14. Los coeficientes de no linealidad, los campos eléctricos E_1 determinados a 1 mA/cm^2 y la contracción para cada material fueron calculados como está descrito en el capítulo 3.2.2 y están presentados en la Tabla 4.9.

Tabla 4.8 Composición (% mol.) de cerámica en el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de antimonio (Sb_2O_5).

Código de composición	Contenido de óxidos (% mol.)				
	SnO_2	CoO	Sb_2O_5	Cr_2O_3	Bi_2O_3
A8	97.25	2.50	0.00	0.05	0.20
B1	97.20	2.50	0.05	0.05	0.20
B2	97.15	2.50	0.10	0.05	0.20
B3	97.10	2.50	0.15	0.05	0.20
B5	96.95	2.50	0.30	0.05	0.20
B6	96.65	2.50	0.60	0.05	0.20

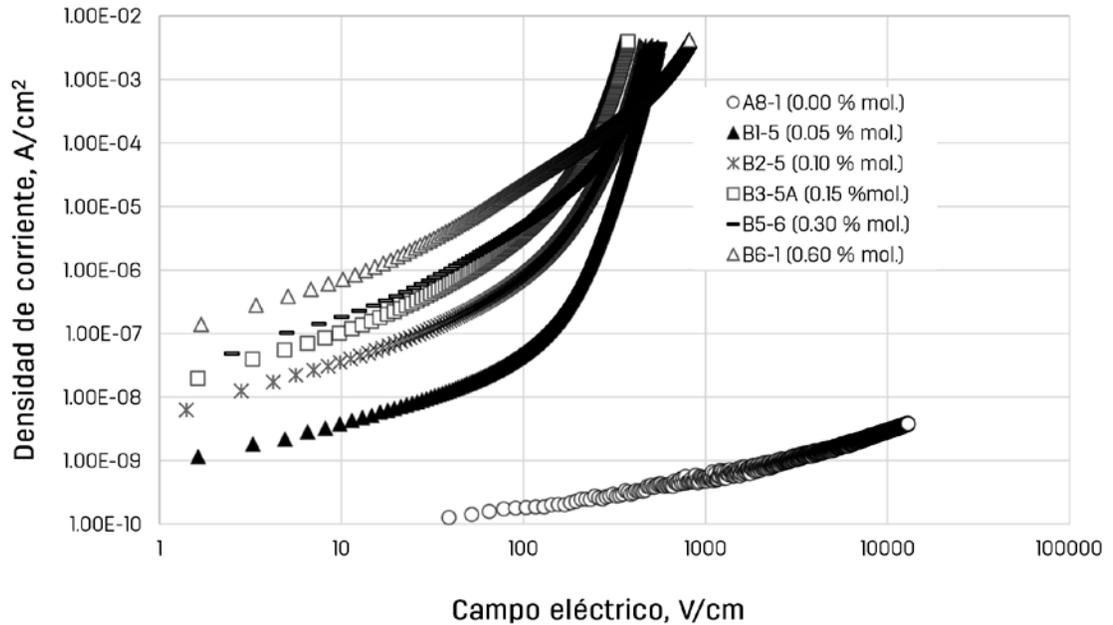


Figura 4.14 Densidad de corriente como función de campo eléctrico en materiales cerámicos a base de dióxido de estaño SnO_2 con diferente cantidad de Sb_2O_5 , la sinterización fue realizada a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h). Las composiciones químicas de las muestras fueron (% mol.) $(97.25 - x) \text{SnO}_2 - 2.50 \text{CoO} - x \text{Sb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{Bi}_2\text{O}_3$; $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.30, 0.60$.

Tabla 4.9 Parámetros de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de Sb_2O_5 .

Código de composición	Cantidad de dopante de Sb_2O_5 , % mol.	Contracción, γ , %	Coefficiente de no linealidad α (a densidad de corriente de 1 mA/cm^2)	Campo eléctrico E_1 (a densidad de corriente de 1 mA/cm^2 , V/cm)	Energía de activación E_a , eV
A8-1	0.00	13.8	0.90	3220*	0.80
B1-5	0.05	14.2	10.0	492.3	0.60
B2-5	0.10	14.4	10.8	421.8	0.59
B3-5A	0.15	14.3	8.60	328.6	0.58
B5-6	0.30	14.4	7.00	473.9	0.42
B6-1	0.60	14.5	3.00	576.9	0.55

*Para la muestra A8 se estimó el campo eléctrico a una densidad de corriente de 1 nA/cm^2 (véase en la Figura 4.14, se refiere a 0 % mol. de Sb_2O_5)

De la Figura 4.14 es posible ver que el dopante de antimonio aumenta bruscamente la conductividad de cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$. La curva que corresponde al material con 0.05 % mol. de Sb_2O_5 está arriba de la curva correspondiente al material $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ sin este dopante (Figura 4.14, curva 0.00 y curva 0.05). Al aumentar el contenido de antimonio, las curvas de $J(E)$ registradas en campos eléctricos bajos ($< 50 \text{ V/cm}$) se desplazan al área de corrientes más altas (Figura 4.14, curvas 0.05-0.60). Estos datos muestran que el Sb actúa en el SnO_2 como donador y la conductividad de material aumenta con su concentración. Este comportamiento de la característica $J(E)$ obtenidas para la cerámica con el dopante de Sb_2O_5 (Figura 4.14) difiere de lo registrado en los materiales dopados con niobio, donde la conductividad de materiales cambia insignificamente con el aumento del niobio en el rango 0.05 - 0.50 % mol. y disminuye si la concentración de Nb (1.00 % mol.) es alta (Figura 4.9).

Es posible suponer que la penetración de antimonio en el SnO_2 en los granos aumenta la concentración de electrones libres (se aumenta N_D) que resulta en la disminución de la altura de barrera potencial al borde de granos conforme a la expresión (24), ver en la sección 4.3. Por eso, la conductividad de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ aumenta con el incremento de la concentración de Sb y en campos eléctricos bajos se observa el desplazamiento de curvas de $J(E)$ al área de corrientes altas (Figura 4.14). La disminución de la barrera potencial en cerámicas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con el aumento del contenido de Sb_2O_5 fue confirmada con la estimación de energía de activación (Tabla 4.9) calculada desde la dependencia de conductividad contra temperatura.

Con el aumento del contenido de Sb_2O_5 en el material hasta 0.15 % mol. los valores E_1 del campo eléctrico se disminuyen y llegan hasta 328.6 V/cm (Tabla 4.9). Sin embargo, si el contenido de antimonio en la cerámica sigue aumentando,

los valores E_1 empiezan a aumentarse y llegan hasta 576.9 V/cm a 0.60 % mol. de Sb_2O_5 en el material (Tabla 4.9). Este cambio de E_1 tiene correlación con el cambio de los tamaños de granos en la cerámica obtenida (Figura 4.15).

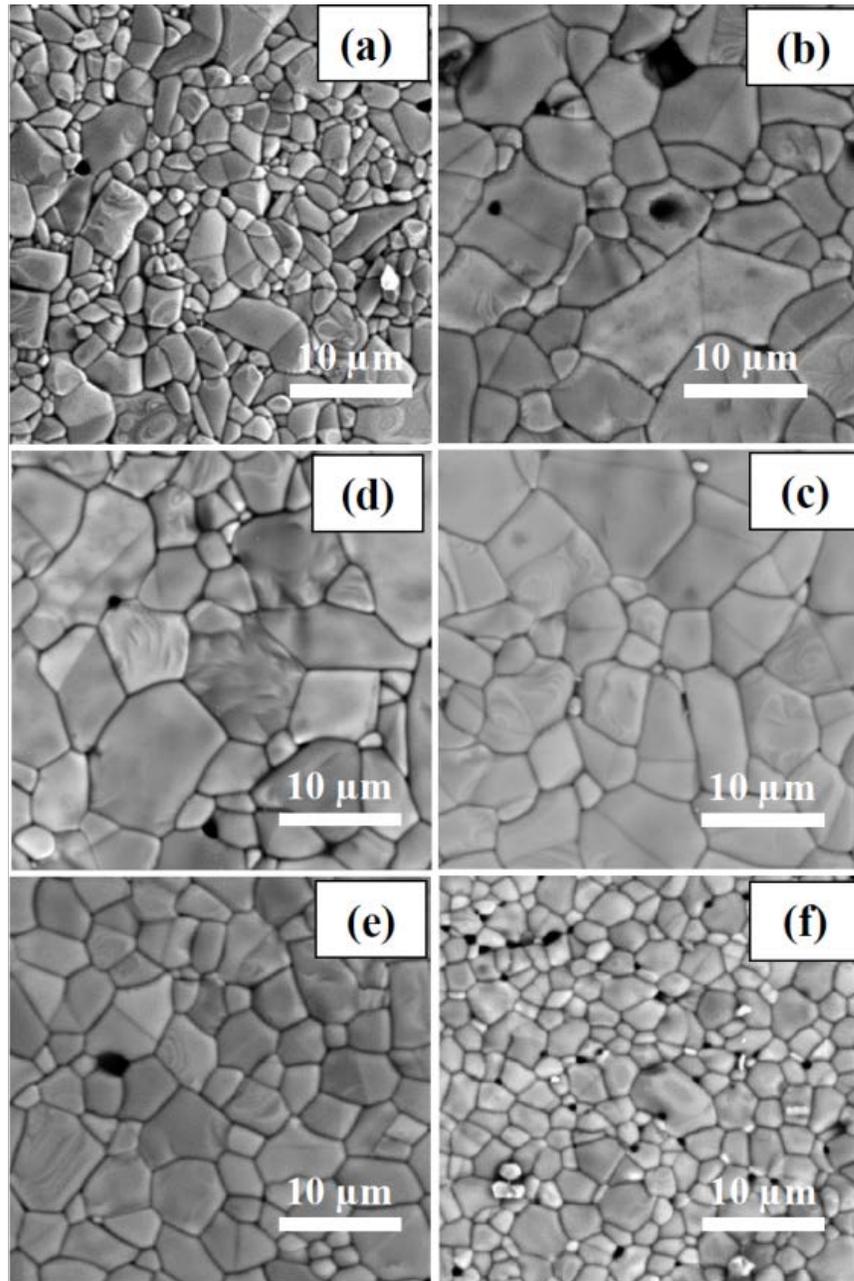


Figura 4.15 Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $(97.25 - x) SnO_2 - 2.50 CoO - x Sb_2O_5 - 0.05 Cr_2O_3 - 0.20 Bi_2O_3$: donde x (mol. %) es: 0.00 (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.15 (d), 0.30 (e), 0.60 (f).

Como se ve en los datos SEM, el dopante de Sb_2O_5 con el cantidad de 0.05-0.15 % mol. favorece al crecimiento de granos, teniendo así tamaños más grande de granos que la cerámica sin antimonio (Figura 4.15a - Figura 4.15d). Sin embargo, un aumento posterior del contenido de Sb_2O_5 en cerámica obtenida hasta 0.60 % mol. hace que el crecimiento de granos frene y su tamaño se disminuya (Figura 4.15e y Figura 4.15f).

El efecto positivo del dopante de Sb_2O_5 al crecimiento de granos durante la sinterización convencional no fue reportado en literatura anteriormente, hasta donde sabemos. Al contrario existen datos [78] que reportan que el dopante de Sb_2O_5 disminuye la densidad de cerámica de SnO_2 y frena el crecimiento de grano. Este efecto negativo de Sb_2O_5 al crecimiento de granos es un resultado de la vaporización de antimonio que empieza a temperaturas relativamente bajas (menores de 1000°C) cuando el crecimiento de granos todavía no empieza [78]. En este caso, la vaporización de antimonio puede producir una desagregación de óxidos prensados en una pastilla, lo que al final resulta en la disminución de la densidad de material. Sin embargo, en nuestro caso el dopante de Sb_2O_5 con los contenidos de 0.05 - 0.15 % mol. aumentan los tamaños de granos en cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 4.15a - Figura 4.15f). Este efecto positivo de Sb al crecimiento de granos en cerámica SnO_2 puede ser relacionado con la presencia de la fase líquida de bismuto durante la sinterización en el material obtenido. Los materiales cerámicos [78] donde el dopante de antimonio tuvo el efecto negativo al crecimiento de granos, no contenían ninguna fase líquida durante de la sinterización. Esto es la diferencia principal entre estos materiales y los obtenidos en nuestra investigación. La fase líquida de bismuto que aparece en la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ durante la sinterización puede ligar a Sb_2O_5 y así frenar su evaporación. Al mismo tiempo, la penetración de Sb en los granos de SnO_2 puede aumentar su crecimiento, creando defectos en la red cristalina de SnO_2 , y provocado así el aumento de difusión de átomos de Sn. Por eso, los tamaños de granos en cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$

aumentan después de la pequeña adición de Nb_2O_5 (0.05 - 0.15 % mol.) como se ve en la Figura 4.15a y Figura 4.15b - Figura 4.15d. Sin embargo, cuando el contenido de Sb_2O_5 es relativamente grande (0.30 - 0.60 % mol.), la vaporización de antimonio es suficientemente fuerte y provoca una disociación de la pastilla. A un alto contenido de Sb_2O_5 en cerámica puede ser también la segregación de antimonio a los bordes de granos. Como resultado de estos procesos (segregación y vaporización del antimonio), los tamaños de granos en la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ disminuyen si añadimos relativamente una gran cantidad de Sb_2O_5 en el material (Figura 4.15b y Figura 4.15f).

La relación entre parámetros eléctricos y tamaños de granos en la cerámica obtenida fue confirmada con mediciones de la capacitancia eléctrica y la conductancia de las muestras a una frecuencia fija (Tabla 4.10). Estos datos para la comodidad fueron presentados también gráficamente en las Figuras 4.16 y 4.17.

Desde la Figura 4.16 es posible ver que el máximo de permitividad dieléctrica se observa en los materiales con tamaños de granos grandes (Figura 4.15d). También la permitividad dieléctrica del material disminuye al disminuir los tamaños de granos. Este mismo comportamiento fue observado en cerámica con el dopante de Nb (Figura 4.10) y puede ser explicado por el modelo presentado en el capítulo 4.3, donde los cambios de la permitividad dieléctrica se relacionan con los cambios de geometría de granos.



Tabla 4.10 Parámetros eléctricos de cada muestra con diferente cantidad de Sb_2O_5 .

Código de composición	Contenido de Sb_2O_5 , % mol.	Espesor d , cm	Sección transversal S , cm^2	Capacitancia ($f = 1$ kHz) C , pF	Conductancia ($f = 1$ kHz) G , Ω^{-1}	Permitividad relativa ($f = 1$ kHz)	Conductividad ($f = 1$ kHz), $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
A8-1	0.00	0.077	0.33	5.1	1.59×10^{-09}	13.5	3.7×10^{-10}
B1-5	0.05	0.122	0.34	1490.0	7.21×10^{-07}	6041.2	2.6×10^{-07}
B2-5	0.10	0.142	0.31	2202.0	9.04×10^{-07}	11397.3	4.1×10^{-07}
B3-5A	0.15	0.122	0.28	2802.0	1.39×10^{-06}	13795.2	6.0×10^{-07}
B5-6	0.30	0.079	0.30	2622.0	2.19×10^{-06}	7801.8	5.8×10^{-07}
B6-1	0.60	0.117	0.26	831.6	2.08×10^{-06}	4228.4	9.4×10^{-07}

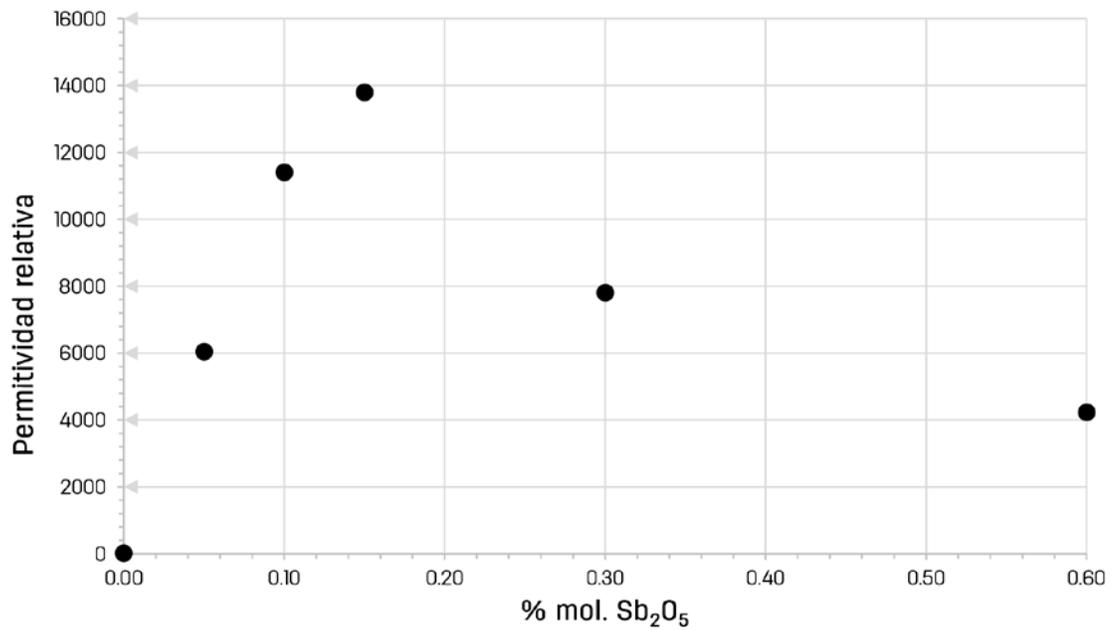


Figura 4.16 Dependencia de permitividad relativa contra la cantidad de Sb_2O_5 en cerámicas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ sinterizadas a 1300°C (1h).

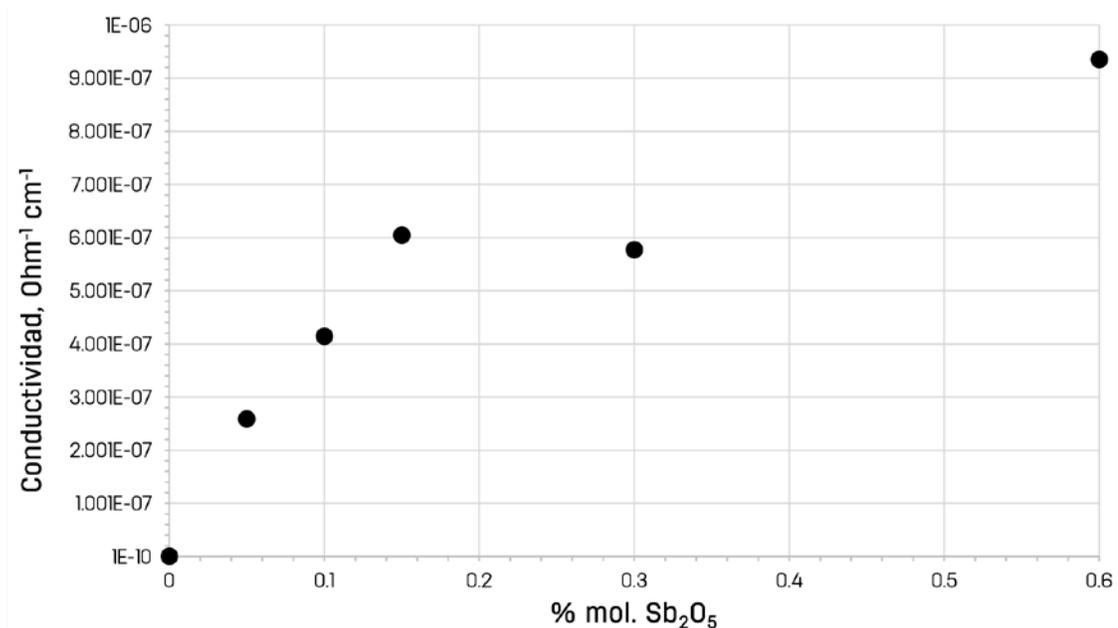


Figura 4.17 Dependencia de conductividad contra la cantidad de Sb_2O_5 en cerámicas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ sinterizadas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (1h).

El coeficiente de no linealidad α más alto fue obtenido para la cerámica con el contenido de 0.10 % mol. de Sb_2O_5 , teniendo un α de 10.8 registrado a un valor del campo eléctrico E_1 de 421.8 V/cm (ver en Tabla 4.9). Al aumentar el contenido del óxido de Sb_2O_5 hasta 0.60 % mol., el coeficiente α disminuye y el valor de E_1 aumenta (Tabla 4.9), acompañada por la disminución de granos (Figura 4.15). Por eso, la disminución observada de no linealidad de $J(E)$ características puede ser un resultado de la distribución del voltaje aplicado entre mayor cantidad de los bordes de granos.

Así, es posible concluir que antimonio actúa como un donador en cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$. La conductividad de material aumenta con la concentración del dopante de Sb. El contenido de Sb_2O_5 en el rango de 0.05-0.15 % mol. favorece el crecimiento de granos en cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ durante la sinterización convencional del material.

Sin embargo, si el contenido de antimonio en cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ es relativamente alto (mayor 0.30 % mol. de Sb_2O_5), el crecimiento de granos se frena y sus tamaños disminuyen. Los valores E_1 de campo eléctrico más bajos fueron registrados para material con 0.15 % mol. de Sb_2O_5 . El mejor coeficiente de no linealidad (10.8) fue registrado para cerámica obtenida con 0.10 % mol. de óxido de antimonio.

Los resultados de esta investigación fueron publicados en el artículo:

Los resultados de esta investigación fueron publicados en el artículo: Effects of Sb and Nb dopants on electrical and microstructural properties of low-voltage varistor ceramics based on SnO_2 , de la revista *Ceramics International*, que se describe en el Anexo.

4.5 Cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de Cr_2O_3

Actualmente es conocido que el dopante de cromo puede influir en el tamaño de grano en la cerámica a base de dióxido de estaño [73] y además a la formación de la barrera potencial al borde de grano [74]. Por lo tanto, el dopaje de cerámica SnO_2 con el óxido de cromo puede influir en sus propiedades eléctricas. Por esta razón, fue importante investigar cómo influye la variación del dopante de Cr_2O_3 a las propiedades eléctricas de la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ que contiene la fase líquida de bismuto durante de su sinterización. Los resultados de este estudio se presentan a continuación en este capítulo.

Las cerámicas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de óxido de cromo (ver la Tabla 4.11) fueron sinterizadas a 1300 °C por una hora.

Tabla 4.11 Composición (% mol.) de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de cromo (Cr_2O_3).

Código de composición	Contenido de óxidos (% mol.)				
	SnO_2	CoO	Nb_2O_5	Cr_2O_3	Bi_2O_3
A27	97.25	2.50	0.05	0.00	0.20
A1	97.20	2.50	0.05	0.05	0.20
A28	97.10	2.50	0.05	0.15	0.20
A29	96.75	2.50	0.05	0.50	0.20

Los valores de contracción y parámetros eléctricos de las muestras son dados en la Tabla 4.12. Las curvas $J(E)$ (en coordenadas logarítmicas) obtenidas para estas cerámicas están presentadas en la Figura 4.18. Como se puede ver, los materiales cerámicos con relativamente bajo contenido de Cr_2O_3 (0.00 - 0.15 % mol.) tienen la característica de corriente - voltaje no lineal y típica para varistores (Figura 4.18, curvas A27-2, A28-1 y A1-1). El coeficiente de no linealidad α más alto, fue obtenido para la cerámica con el contenido de 0.05 % mol. de Cr_2O_3 , teniendo un α de 21.9 registrado a un valor del campo eléctrico E_1 de 692 V/cm (ver en Tabla 4.12). Al aumentar el contenido de óxido de cromo hasta 0.15 % mol. en el material, el coeficiente de no linealidad α disminuye y el valor correspondiente de E_1 aumenta (Tabla 4.12). El aumento de E_1 con el incremento de Cr_2O_3 que se registra en las materiales obtenidos, fue también reportado en literatura para la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ y explicado como el resultado de la disminución del tamaño de granos [73].

Para la cerámica con un alto contenido del Cr_2O_3 (0.50 % mol.), la curva de $J(E)$ es no lineal aunque no contiene la parte donde se observa que la corriente crece bruscamente con el aumento de voltaje (curva A29-2 en la Figura 4.18). Al contrario, esta dependencia de $J(E)$ contiene la región donde la corriente

disminuye con el voltaje, el comportamiento de $J(E)$ que se observa para cerámicas porosas con un fuerte atrapamiento de electrones al borde de grano [79].

Tabla 4.12 Parámetros de cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de Cr_2O_3 .

Código de composición	Cantidad de dopante de Cr_2O_3 , % mol.	Contracción, γ , %	Coefficiente de no linealidad α (a densidad de corriente de 1 mA/cm^2)	Campo eléctrico E_1 (a densidad de corriente de 1 mA/cm^2 , V/cm)
A27 - 2	0.00	14.0	11.9	1008
A1 - 1	0.05	14.5	21.9	692.30
A28 - 1	0.15	14.8	11.1	11675
A29 - 2	0.50	14.4	20.4	4460*

*Para la muestra A29-2 se estimó el campo eléctrico a una densidad de corriente de $1 \mu\text{A/cm}^2$

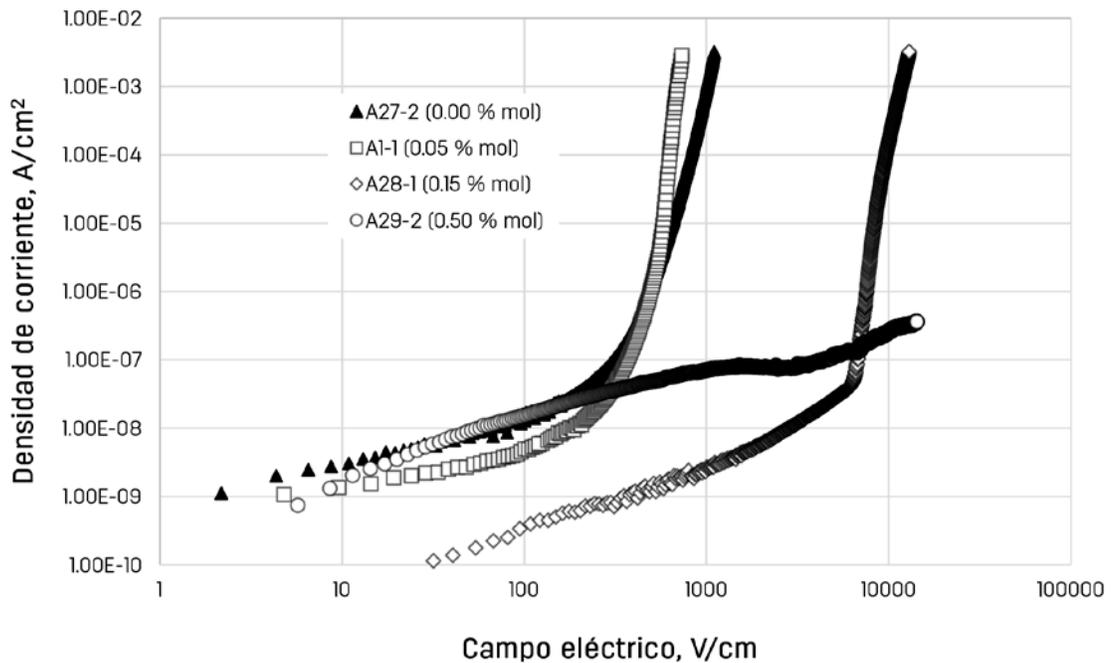


Figura 4.18 Densidad de corriente como función de campo eléctrico para cerámica SnO_2 con diferente cantidad de óxido de cromo Cr_2O_3 (% mol.): $(97.25 - x) \text{ SnO}_2 - 2.50 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{ Bi}_2\text{O}_3$, donde $x=0.00, 0.05, 0.15$ y 0.50 . Los valores de x están indicados cerca de su curva correspondiente. La sinterización de todas materiales fue realizada a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 h).

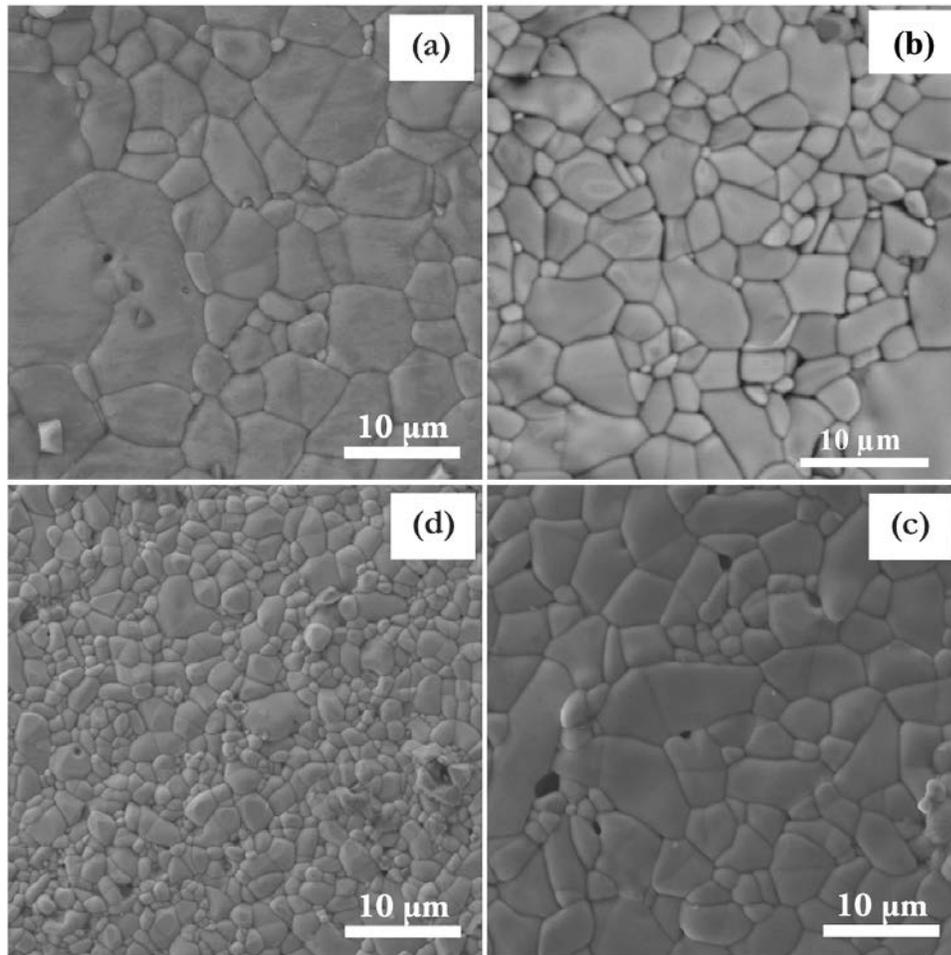


Figura 4.19 Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $(97.25 - x) \text{SnO}_2 - 2.5 \text{CoO} - 0.05 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{Bi}_2\text{O}_3$: donde x (mol. %) es: 0.00 (a), 0.05 (b), 0.15 (c), 0.50 (d).

Como se ve en los datos SEM, el tamaño de grano disminuye al aumentar el contenido de Cr_2O_3 en la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (Figura 4.19 a – Figura 4.19 d).

Fue observado también que al aumentar la cantidad del óxido de cromo (0.05-0.5 % mol.) en cerámica, la capacitancia y conductancia de las muestras obtenidos disminuyen (Tabla 4.13). Conforme al modelo detallado en este capítulo 4.3 este comportamiento es el resultado de disminución de tamaño de granos con aumento del contenido de óxido de cromo en material. Los datos sobre permitividad relativa y conductividad registrados en materiales obtenidos están presentados en la Figuras 4.20, Figura 4.21 y la Tabla 4.13.

Tabla 4.13 Parámetros eléctricos de cada muestra con diferente cantidad de óxido de cromo (Cr_2O_3).

Código de composición	Contenido de Cr_2O_3 , % mol.	Espesor d, cm	Sección transversal S, cm^2	Capacitancia (f = 1 kHz) C, pF	Conductancia (f = 1 kHz) G, Ω^{-1}	Permitividad relativa (f = 1 kHz)	Conductividad (f = 1 kHz), $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
A27-2	0.00	0.092	0.33	1370.0	4.1×10^{-07}	4315.7	1.1×10^{-07}
A1-1	0.05	0.093	0.33	572.7	1.9×10^{-07}	1823.7	5.5×10^{-08}
A28-1	0.15	0.074	0.33	8.0	5.6×10^{-09}	20.4	1.3×10^{-09}
A29-2	0.50	0.070	0.33	5.2	2.2×10^{-09}	12.4	4.7×10^{-10}

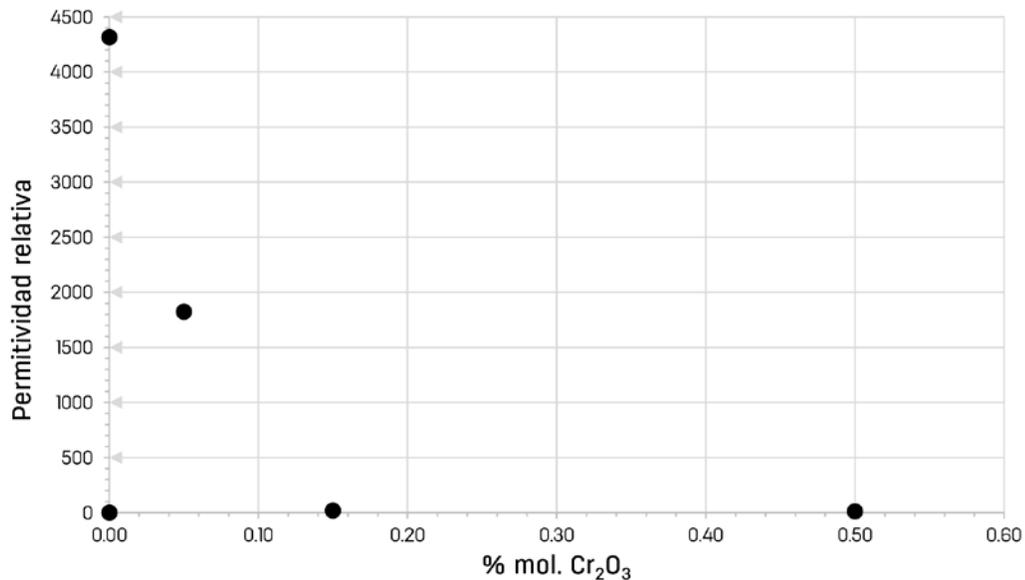


Figura 4.20 Dependencia de permitividad relativa contra la cantidad de Cr_2O_3 en cerámicas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ sinterizadas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (1h).

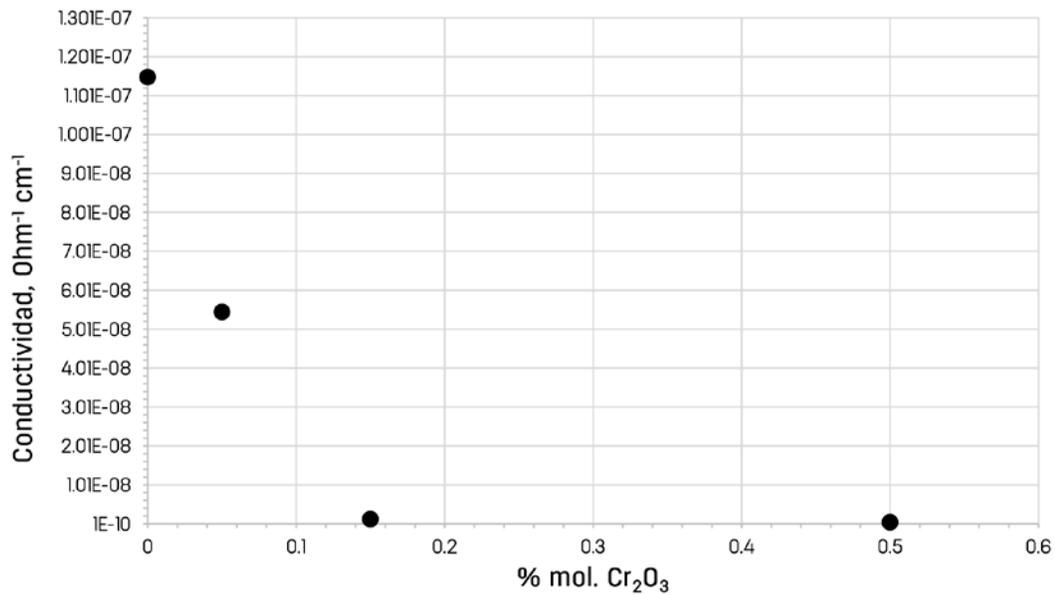


Figura 4.21 Dependencia de conductividad contra la cantidad de Cr₂O₃ en cerámicas SnO₂ – CoO – Nb₂O₅ – Cr₂O₃ – Bi₂O₃ sinterizadas a 1300 °C (1h).

Así, la cerámica SnO₂ – CoO – Nb₂O₅ – Cr₂O₃ – Bi₂O₃ con 0.05 % mol. de Cr₂O₃ tiene mejores parámetros eléctricos ($\alpha=21.9$, $E_1=692$ V/cm) para fabricar varistores. El aumento del contenido de Cr₂O₃ (0.15-0.50 % mol) en tales materiales provoca la disminución del tamaño de granos y el aumento de valores de E_1 que empeora las propiedades eléctricas de cerámica para preparar varistores de bajo voltaje.

4.6 Cerámica SnO₂ – CoO – Nb₂O₅ – Cr₂O₃ – Bi₂O₃ – Y₂O₃ con diferentes cantidades de Y₂O₃

Recientemente fue reportada cerámica SnO₂ – CoO – Nb₂O₅ – Cr₂O₃ – Bi₂O₃ – Y₂O₃ para varistores de bajo voltaje con el coeficiente no linealidad $\alpha=22$ registrado a campo eléctrico $E_1=500$ V/cm [80]. En este trabajo el dopante de itrio (Y₂O₃) fue un dopante clave para llegar a un alto coeficiente de no linealidad. Por lo tanto, fue interesante investigar también cómo influye el dopante de itrio en las

propiedades de la cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$. Con este propósito fueron obtenidos e investigados materiales del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ con diferente contenido de Y_2O_3 (Tabla 4.14). Los resultados de este estudio se reportan en el presente capítulo.

Tabla 4.14 Composición (% mol.) de cerámica en el sistema de $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ con diferente cantidad de óxido de itrio (Y_2O_3).

Código de composición	Contenido de óxidos (% mol.)					
	SnO_2	CoO	Cr_2O_3	Bi_2O_3	Nb_2O_5	Y_2O_3
A1	97.20	2.50	0.05	0.2	0.05	0.00
A23	97.15	2.50	0.05	0.20	0.05	0.05
A22	97.10	2.50	0.05	0.20	0.05	0.10
A30	96.95	2.50	0.05	0.20	0.05	0.25

Las fotos de las muestras de materiales los cerámicos obtenidos se presentan en Figura 4.22. Como se puede observar son semejantes en su color (gris oscuro) y no varían significativamente con el aumento del contenido de itrio (Figura 4.22).

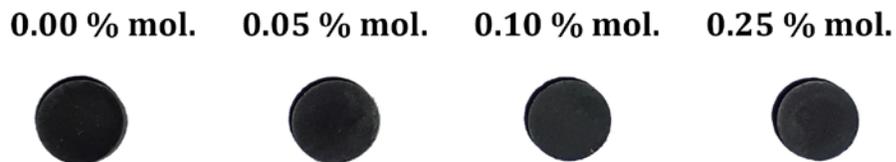


Figura 4.22 Materiales cerámicos mediante el sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ con diferentes cantidades de óxido de itrio. Las composiciones químicas de las muestras fueron (% mol.) $(97.20 - x) \text{SnO}_2 - 2.5 \text{CoO} - 0.05 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{Bi}_2\text{O}_3 - x \text{Y}_2\text{O}_3$ donde x (% mol.) es: 0.00, 0.05, 0.10, 0.25. Los valores de x están indicados cerca de cada pastilla. La sinterización de las pastillas fue realizada a 1300°C (1 h).

Los valores de contracción y parámetros eléctricos de muestras sinterizadas están presentados en la Tabla 4.15. Conforme a estos datos, con el aumento del

contenido de Y_2O_3 y el coeficiente no linealidad α no cambia significativamente y está alrededor de 15. Sin embargo, el valor correspondiente de campo eléctrico E_1 aumenta al incrementar el contenido de Y_2O_3 en la cerámica (Tabla 4.15).

Tabla 4.15 Parámetros de cerámica sistema $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Bi_2O_3 - Y_2O_3$ con diferente cantidad de Y_2O_3 .

Código de composición	Cantidad de dopante de Y_2O_3 , % mol.	Contracción, γ , %	Coefficiente de no linealidad α (a densidad de corriente de 1 mA/cm ²)	Campo eléctrico E_1 (a densidad de corriente de 1 mA/cm ² , V/cm)
A1	0.00	14.5	21.9	692.3
A23	0.05	14.1	14.8	2385.0
A22	0.10	14.9	15.5	2473.0
A30	0.25	14.8	12.8	10948.7

Las curvas $J(E)$ registradas para los materiales obtenidos están presentados en la Figura 4.23. Es posible ver que en el campo eléctrico bajo (<150 V/cm), se observa el desplazamiento de regiones lineales de las curvas $J(E)$ al área de corrientes más bajas al aumentar el contenido de itrio (Figura 4.23). Tal comportamiento de la característica de $J(E)$ significa que la conductancia del material disminuye con el aumento del contenido de itrio en el rango 0.05-0.25 % mol. Además de esto, se observa el desplazamiento de las regiones no lineales de la características $J(E)$ al campo eléctrico más alto al incrementar el contenido de itrio en los materiales (Figura 4.23).

La causa probable de este comportamiento eléctrico del material puede tener por lo menos dos razones. La primera consiste que con el aumento del contenido de itrio en la cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Bi_2O_3 - Y_2O_3$ provoca la disminución de los tamaños de granos. En consecuencia, aumenta el número de barreras potenciales que existen en los bordes de granos y deriva con la disminución de la conductancia del material. Sin embargo, los datos de microscopía electrónica muestran que los tamaños de granos no cambian significativamente con la variación de óxido de itrio en el rango 0.0-0.25 % mol

(Figura 4.24). Por lo tanto, relacionar el cambio eléctrico mencionado anteriormente con la variación en los tamaños de granos no puede ser posible. Sin embargo, como segunda razón es probable que la disminución de la conductividad del material y el aumento de E_1 con el incremento de Y_2O_3 pueden ser causado por el cambio en el grosor de la capa resistiva entre granos vecinos donde existe la barrera potencial. Esta hipótesis fue hecha por los autores de [81] quienes trabajaron con el sistema $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3$ dopada con 0.05 % mol de óxido de itrio, concluyendo que el dopante de Y_2O_3 hace que la capa resistiva se amplié; además fue mostrado que el Y^{3+} es un aceptor para SnO_2 [81].

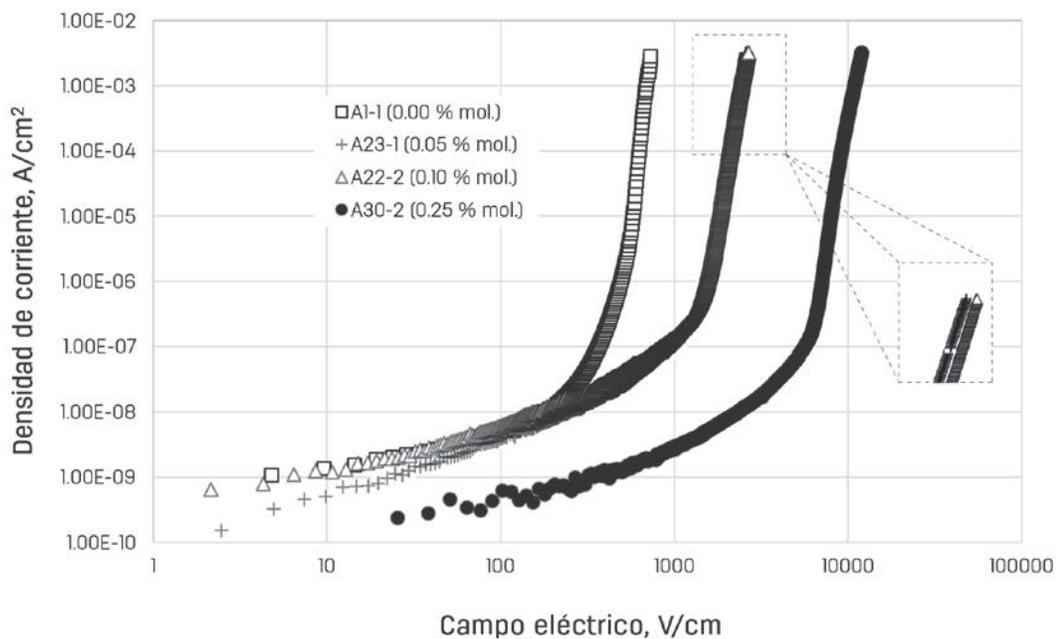


Figura 4.23 Densidad de corriente como función de campo eléctrico en materiales cerámicos a base de dióxido de estaño SnO_2 con diferente cantidad de óxido de itrio (Y_2O_3), la sinterización fue realizada a 1300 °C (1 h). Las composiciones químicas de las muestras fueron (% mol.) $(97.20 - x) SnO_2 - 2.5 CoO - 0.05 Nb_2O_5 - 0.05 Cr_2O_3 - 0.2 Bi_2O_3 - x Y_2O_3$: $x = 0, 0.05, 0.10, 0.25$. Los valores de x están indicados cerca de su curva correspondiente.

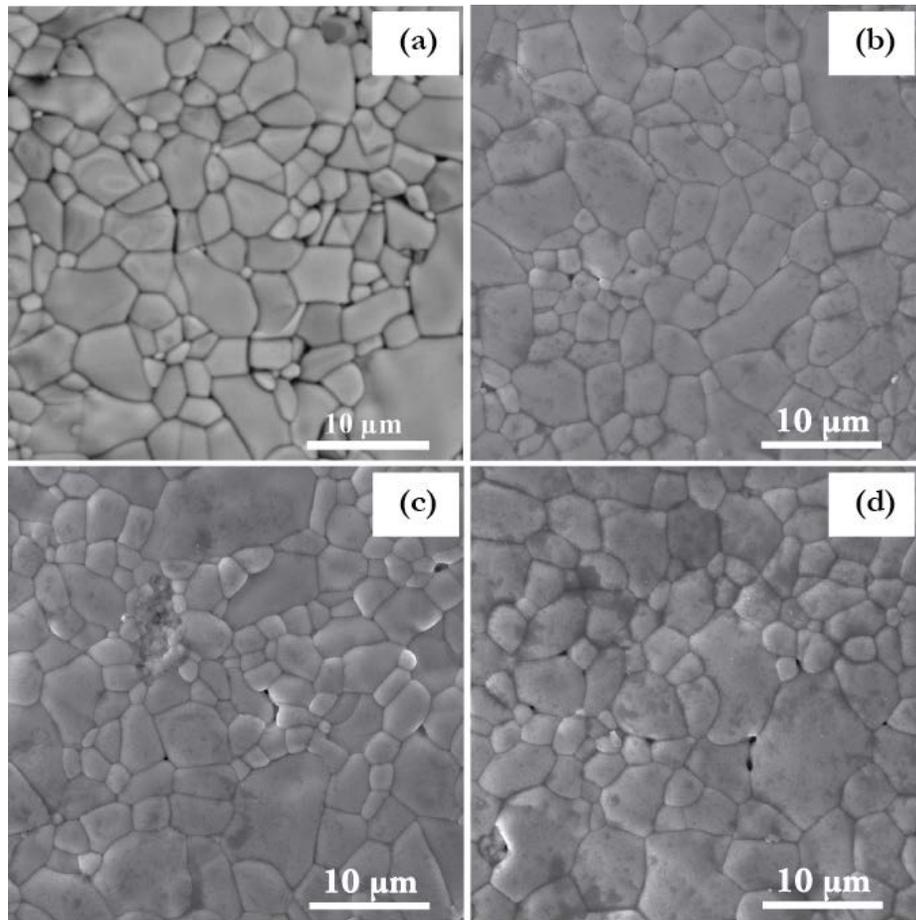


Figura 4.24 Imágenes obtenidas por SEM de la superficie de la cerámica $(97.20 - x) \text{SnO}_2 - 2.5 \text{CoO} - 0.05 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{Bi}_2\text{O}_3 - x \text{Y}_2\text{O}_3$ donde x (% mol.) es: 0.00 (a), 0.05 (b), 0.10 (c), 0.25 (d).

Tomando en cuenta los resultados de [81], es posible esperar que con el aumento del contenido de itrio en la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ obtenida en esta investigación, la capa de agotamiento en los bordes de granos se extienda. Por ello, la conductancia de la muestra disminuye y el campo de ruptura E_1 aumenta con el aumento de Y_2O_3 , como se ve desde la Figura 4.23.

La extensión de la capa de agotamiento con el aumento de contenido de itrio se comprueba por el comportamiento de permitividad dieléctrica registrada para los materiales obtenidos con diferente contenido de Y_2O_3 (Tabla 4.16).

Tabla 4.16 Parámetros eléctricos de cada muestra con diferente cantidad de óxido de itrio Y_2O_3 .

Código de composición	Contenido de Y_2O_3 , % mol.	Espesor d, cm	Sección transversal S, cm^2	Capacitancia (f = 1 kHz) C, pF	Conductancia (f = 1 kHz) G, Ω^{-1}	Permitividad relativa (f = 1 kHz)	Conductividad (f = 1 kHz), $\Omega^{-1} cm^{-1}$
A1-1	0.00	0.093	0.33	572.7	1.9×10^{-07}	1823.7	5.5×10^{-08}
A23-1	0.05	0.081	0.33	50.2	1.9×10^{-08}	139.3	4.9×10^{-09}
A22-2	0.10	0.093	0.33	45.6	2.0×10^{-08}	145.3	5.8×10^{-09}
A30-2	0.25	0.078	0.33	14.4	4.2×10^{-09}	38.5	9.9×10^{-09}

Para mayor claridad en la Figura 4.25 y Figura 4.26 se puede observar gráficamente los datos obtenidos de permitividad relativa y la conductividad.

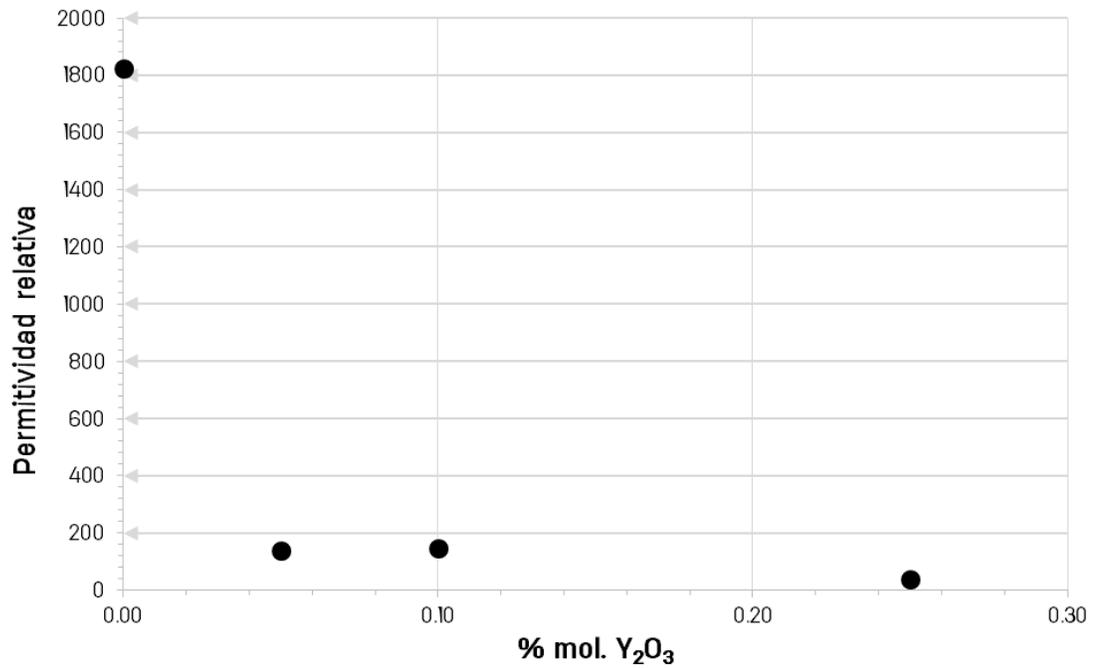


Figura 4.25 Dependencia de permitividad relativa con la cantidad de Y_2O_3 en cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Bi_2O_3 - Y_2O_3$ sinterizada a $1300^\circ C$ (1h).

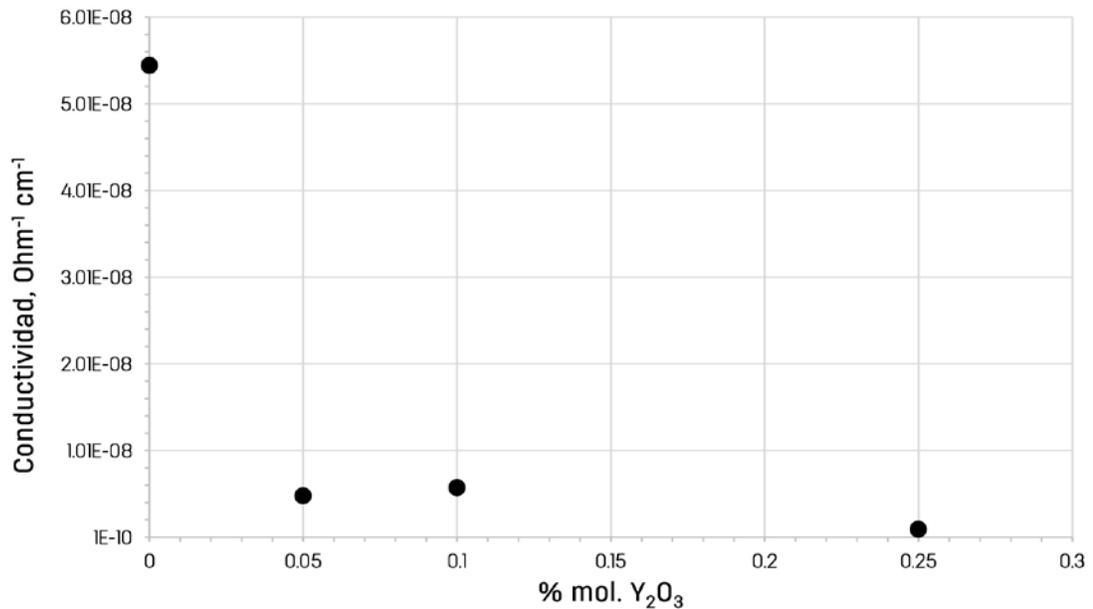


Figura 4.26 Dependencia de conductividad con la cantidad de Y_2O_3 en cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Bi_2O_3 - Y_2O_3$ sinterizada a $1300\text{ }^\circ C$ (1h).

Como es posible ver en la Figura 4.25, la permitividad dieléctrica (ϵ) disminuye con el aumento del contenido de itrio en el material, resultado del aumento del ancho de la capa resistiva (l_0) entre dos granos vecinos con el tamaño l_g , conforme a la expresión (26) $\epsilon = \epsilon_g l_g / l_0$.

Por lo tanto en nuestro caso, el dopante de itrio no mejora las propiedades eléctricas de cerámica del sistema $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$. Esto puede ser un resultado de un menor contenido de Bi_2O_3 en cerámica obtenida (0.2 % mol.) que fue aplicado en material cerámico reportado en [5], donde fue añadido 0.5 % mol. de Bi_2O_3 . El contenido menor del óxido de bismuto en la cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$ puede ser no suficiente para que el dopante de Y_2O_3 se distribuya uniformemente por todo material durante de la sinterización. En este caso, el itrio puede ser segregado a los bordes de granos.

Así, el dopante de itrio (0.05-0.25 % mol.) al material de la composición 97.2 SnO₂ – 2.50 CoO – 0.05 Nb₂O₅ – 0.05 Cr₂O₃ – 0.20 Bi₂O₃ empeora sus parámetros eléctricos desde el punto de vista de su aplicación para varistores de bajo voltaje.



CONCLUSIONES

Fueron obtenidos y estudiados nuevos materiales cerámicos para varistores a base de dióxido de estaño con los dopantes Al_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , Sb_2O_5 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , CoO y Bi_2O_3 .

En este trabajo de investigación fue mostrado que:

1. El dopante de óxido de bismuto promueve el crecimiento de los tamaños de granos en la cerámicas a base de SnO_2 de los sistemas $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$.
2. El uso del dopante de óxido de lantano (0.05 % mol. La_2O_3) en lugar del óxido de aluminio (0.05 % mol. Al_2O_3) en la cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ resulta en la disminución del campo eléctrico de ruptura desde 1086 V/cm a 853 V/cm. Sin embargo, el coeficiente de no linealidad α en la cerámica dopada con La_2O_3 es menor que en los materiales dopados con Al_2O_3 , teniendo α igual a 13.5 y 15.5 correspondientemente.
3. Los dopantes de Nb_2O_5 y Sb_2O_5 en la cerámica del sistema $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ actúan no sólo como donadores sino también influyen en el crecimiento de los tamaños de granos. Con un contenido relativamente bajo de Nb_2O_5 (0.05-0.15 % mol.) o de Sb_2O_5 (0.05-0.15 % mol.), el crecimiento de los granos aumentan. Sin embargo, si las concentraciones de estos dopantes son relativamente altos (0.50-1.00 % mol. para Nb_2O_5 y 0.30-

0.60 % mol. para Sb_2O_5), se observa una disminución de los tamaños de granos en la cerámica.

4. El dopaje de la cerámica $\text{SnO}_2 - \text{CoO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ con el dopante de itrio (0.05-0.25 % mol. de Y_2O_3) da como efecto la disminución del coeficiente de no linealidad que va desde 14.8 hasta 12.8 y además la aumentación del campo eléctrico de ruptura desde 2385 V/cm hasta 10948 V/cm.
5. La cerámica obtenida con mejores propiedades eléctricas para preparar varistores de bajo voltaje en esta investigación, es la cerámica del sistema $97.20 \text{ SnO}_2 - 2.50 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{ Bi}_2\text{O}_3$, esta cerámica posee un coeficiente de no linealidad igual a 21.9 con el campo eléctrico de la ruptura E_1 de 692 V/cm.

TRABAJO FUTURO

La intención de este trabajo de tesis fue obtener materiales cerámicos para preparar varistores de bajo voltaje. Para un trabajo futuro se propone realizar el desarrollo y el estudio más detallado de la cerámica obtenida en esta investigación $97.20 \text{ SnO}_2 - 2.50 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.20 \text{ Bi}_2\text{O}_3$. Esta cerámica posee parámetros eléctricos prometedores, $\alpha=21.9$ y $E_1= 692$ V/cm. Particularmente sería interesante investigar cómo cambian las propiedades de la cerámica sinterizándola a otras temperaturas más altas que 1300°C o realizar un tratamiento térmico adicional de los materiales obtenidos a temperaturas relativamente bajas, $300-800^\circ\text{C}$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. D. Callister (1995). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Estados Unidos: Reverté.
- [2] E. Rocha-Rangel (2004). Introducción a los materiales cerámicos. México: UAM.
- [3] M. Peiteado (2005). Varistores cerámicos basados en óxido de cinc. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 44(2), 77-87.
- [4] P. Bueno, M. Oliveira, M. Cassia-Santos, E. Longo, S. Tebcherani y J. Varela. (2000). SnO₂ based varistors: state of the art and perspectives. Cerámica, 46(299), 124-130.
- [5] A. B. Glot, R. Bulpett, A. I. Ivon, P. M. Gallegos-Acevedo. (2015). Electrical properties of SnO₂ ceramics for low voltage varistors. Physica B, 457, 108–112.
- [6] M. R. Cássia-Santos, V. C. Sousa, M. M. Oliveira, F. R. Sensato, W. K. Bacelar, J.W. Gomes, E. Longoa, E. R. Leite, J. A. Varela. (2005). Recent research developments in SnO₂-based varistors. Materials Chemistry and Physics, 90, 1-9.
- [7] P. Attolini, E. F. Aglietti, A. N. Scian. (2001). Desarrollo y caracterización de varistores de óxido de cinc. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 40(3), 205-210.



- [8] B. González-Rolón y F. Ireta-Moreno. (2011). Desarrollo y producción de varistores de ZnO dopados para media tensión 13000 V a 34000 V. *Ingeniería Investigación y Tecnología*. Volumen XII, Núm. 2, 149-155.
- [9] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo y J. A. Varela. (1995). A new SnO₂-based varistor system. *Journal of Materials Science Letters*, 14, 692-694.
- [10] Paulo R. Bueno, José A. Varela y Elson Longo. (2008). 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*, 28, 505-529.
- [11] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo y J. A. Varela. (1999). Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor. *Ceramics International*, 25, 1-6.
- [12] S. R. Dhage, V. Ravi y O. B. Yang. (2007). Low voltage varistor ceramics based on SnO₂. *Bulletin of Materials Science*, 30 (6), 583-586.
- [13] M. Cilense, M. Ramirez, C. R. Foschini, D. Russo-Leite, A. Zirpolli-Simoes, W. Bassi, E. Longo y J. Arana-Varela. (2013). Effect of Seed Addition on SnO₂-Based Varistors for Low Voltage Application. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(2), 524-530.
- [14] A. Mosquera-Lozano, J. Arana-Varela, J. Rodríguez-Páez. (2007). Síntesis de nanopartículas de SnO₂ y su uso en la conformación de varistores. *Revista Facultad de Ingeniería*, 39, 33-41.
- [15] A. B. Glot, Z. Lu, Z. Zhou y A. Ivon. (2011). Electrical properties of SnO₂ ceramic varistors withstanding high current pulses. *Superficies y Vacío*, 24(2), 61-67.



- [16] W. Mielcarek, K. Prociów y J. Warycha. (2015). Electrical properties of varistors based on tin oxide. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 113, 1-4.
- [17] L. Sánchez-Muñoz. (2011). Evolución hacia la cerámica fotovoltaica. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 50(1), 15-21.
- [18] W. F. Smith. (1999). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. España: LVEL S.A.
- [19] M. P. Groover. (2007). Fundamentos de manufactura moderna. Estados Unidos: McGraw-Hill Interamericana.
- [20] D. Askeland. (1998). Ciencia e ingeniería de los materiales. Estados Unidos: Thomson.
- [21] J. Newell. (2011). Ciencia de Materiales, aplicaciones en ingeniería. Estados Unidos: Alfaomega.
- [22] R. J. Brook. (1991). Advanced Ceramic Materials: An Overview. En Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials 1991(1-8). Alemania: Honorary Editorial Advisory Board.
- [23] R. Serway. (1998). Electricidad y magnetismo. Estados Unidos: McGraw Hill.
- [24] J. Montes, F. Cuevas, J. Cintas. (2014). Ciencia e ingeniería de los Materiales. España: Paraninfo.
- [25] D. Halliday, R. Resnick, K. Krane. (1999). Física Vol. 2. Estados Unidos: Continental S.A. de C.V.
- [26] J. D. Jackson. (1962). Classical Electrodynamics. Estados Unidos: John Wiley and Sons.



- [27] J. M. Albella, J. M. Martínez-Duart, "Fundamentos de electrónica física y microelectrónica", Addison-Wesley/Universidad Autónoma de Madrid 1996.
- [28] J. Singh, "Dispositivos semiconductores", McGraw-Hill, México 1997.
- [29] B. G. Streetman, "Solid state electronic devices", Prentice-Hall, U.S.A. 1990.
- [30] A. Bar-Lev, "Semiconductors and electronic devices", Prentice-Hall International, USA 1984.
- [31] W. Kingery, H. Bowen y R Donald. (1976). Introduction to ceramics. Canada: John Wiley & Sons Inc.
- [32] B. G. Yacobi. (2003). Semiconductor Materials an Introduction to Basic Principles. Estados Unidos: Springer.
- [33] T. Masuyama y M. Matsuoka. (1968). Current Dependence of Voltage Nonlinearity in SnO_2 varistors. Japanese Journal of Applied Physics, 7, 1294-1297.
- [34] M. Matsuoka. (1971). Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, 10(6), 736-746.
- [35] S. Mihaiu, A. Toader, I. Atkinson, O. Mocioiu, C. Hornoia, V. Teodorescu, M. Zaharescu. (2015). Advanced ceramics in the SnO_2 -ZnO binary system. Ceramics International, 41, 4936-4945.
- [36] A.B.Glot y A.P.Zlobin. (1989). Nonohmic conductivity of tin dioxide ceramics. Inorganic Materials, 25(2), 274-276.
- [37] S. Somiya. (2012). Ceramics. En Handbook of Advanced Ceramics (569-619). Estados Unidos: Academic Press.



- [38] M. A. Ramírez, P. R. Bueno, J. A. Valera, M. A. Márquez. (2006). Degradación y recuperación de varistores de ZnO. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 45(5), 346-351.
- [39] J. A. Aguilar-Martínez, M. I. Pech-Canul, M. B. Hernández, A. B. Glot, E. Rodríguez y L. García-Ortiz. (2013). Effect of Cr₂O₃ on the microstructure and non-ohmic properties of (Co, Sb)-doped SnO₂ varistors. *Revista Mexicana de Física*, 59, 6-9.
- [40] A. B. Glot, A. V. Gaponov y A. P. Sandoval-García. (2010). Electrical conduction in SnO₂ varistors. *Physica B*, 405, 705–711.
- [41] Z. Lua, A. Glot, A. Ivon, Z. Zhou. (2012). Electrical properties of new tin dioxide varistor ceramics at high currents. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 3801-3807.
- [42] P. Attolini, E. F. Aglietti y A. N. Scian. (2001). Desarrollo y caracterización de varistores de óxido de cinc. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 40(3), 205-210.
- [43] V. Tohver, S. Morissette y J. Lewis. (2002). Direct-Write Fabrication of Zinc Oxide Varistors. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(1), 123-128.
- [44] J. Aguilar-Martínez, M. Hernández, A. Glot y M. Pech-Canul. (2007). Microstructure and electrical properties in SnO₂ ceramics with sequential addition of Co, Sb and Ca. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 7097–7102.
- [45] O. Alvarez-Fregoso y R. Reyes-Ortíz. (1992). Desarrollo de Varistores de ZnO. *Superficies y Vacío*, 4, 92-96.
- [46] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo y J. A. Varela. (1997). Effect of Bi₂O₃ addition on the microstructure and electrical properties of the

$\text{SnO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ varistor system. *Journal of Materials Science Letters*, 16, 634–638.

[47] M. Shahrakia, P. Mahmoudi, M. Golmohammad, M. Chermahinid. (2018). Microstructural developments and electrical properties of novel coarsegrained SnO_2 varistors obtained by CuO addition for low-voltage applications. *Ceramics International*, 44, 18478-18483.

[48] M. Shahraki, P. Mahmoudi, M. Abdollahi, T. Ebadzadeh. (2018). Fine-grained SnO_2 varistors prepared by microwave sintering for ultra-high voltage applications. *Materials Letters*, 230, 9-11.

[49] P. Mahmoudi, A. Nematy, M. Shahraki. (2019). Grain growth kinetics and electrical properties of CuO doped SnO_2 -based varistors. *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 784-791.

[50] G. Hua y J. Zhu. (2012). Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Electrical Properties of SnO_2 -Based Varistors. *Materials Science Forum*, 724, 323-326.

[51] Z. M. Jarzebski y J. P. Marton. (1976). Physical Properties of SnO_2 Materials. *Journal of the electrochemical Society*, 123(9), 299-310.

[52] J. A. Aguilar-Martínez. (2013). Sintetización e incorporación de la fase Co_2SnO_4 en varistores cerámicos basados en SnO_2 . (Tesis para la obtención del grado de Doctor en Ingeniería de Materiales). Universidad Autónoma de Nuevo León. México.

[53] Z. Jarzebski y J. Marton. (1976). Physical Properties of SnO_2 Materials: I. Preparation and Defect Structure. *Journal of The Electrochemical Society*, 123, 199-205.



- [54] O. Mounkachi, E. Salmani, M.Lakhala, H. Ez-Zahraouy, M.Hamedoun, M. Benaissa, A. Kara, A. Ennaoui y A. Benyoussef. (2016). Band-gap engineering of SnO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 148, 34-38
- [55] Wei Zhou, Yanyu Liu, Yuzhe Yang y Ping Wu. (2014). Band Gap Engineering of SnO₂ by Epitaxial Strain: Experimental and Theoretical Investigations. *The Journal of Physical Chemistry C*, Volumen 118, 6448–6453.
- [56] A. Mosquera, J. Varela, J. Rodríguez-Páez. (2006). Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO₂. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 45(6), 372-378.
- [57] C. Ararat, J. Varela, J. Rodríguez-Páez. (2005). Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema (Sn, Ti) O₂. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 44(4), 215-222.
- [58] Wang, Y., Wang, J., Li, C., Chen, H., Su, W., Zhong, W., Zhang, P. and Zhao, L., (2000). Improved varistor nonlinearity via sintering and acceptor impurity doping. *Eur. Phys. J. Appl. Phys*, 11(3), 155 – 158.
- [59] Skuratovsky, I., Glot, A., Di Bartolomeo, E., Traversa, E. and Polini, R. (2004). The effect of humidity on the voltage–current characteristic of SnO₂ based ceramic varistor. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(9), 2597 – 2604.
- [60] D. R. Leite, M. Cilense, M. O. Orlandi, P. R. Bueno, E. Longo, and J. A. Varela. (2010). The effect of TiO₂ on the microstructural and electrical properties of low voltaje varistor based on (Sn,Ti)O₂ ceramics”, *Phys. Status Solidi A* 207, No. 2, 457–461.
- [61] B. D. Cullity. (1956). *Elements of x-ray diffraction*. Estados Unidos: Addison-Wesley.



- [62] J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer y J. Michael. (2003). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Estados Unidos: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [63] I., Reimer. (1985). Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis. Estados Unidos: Springer.
- [64] M. Ipohorski y P. B. Bozzano. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. Ciencia e investigación, 63(3), 43-53).
- [65] Manual TESCAN VEGA3 microscope (2017), 1-165.
- [66] Z. Lu, Z. Chen y J. Wu. (2009). SnO₂-based varistors capable of withstanding surge current. Journal of the Ceramic Society of Japan, 117, 851-855.
- [67] W.K. Bacelar, M. M. Oliveira, V.C. Souza, E. Longo, E. R. Leite y J. A. Varela. (2002). Influence of the oxygen adsorbed on tin varistors doped with Co, Mn and Cr oxides. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 13, 409-414.
- [68] M. Shahraki, M. Bahrevar, S. Mirghafourian y A. Glot. (2015). Novel SnO₂ ceramic surge absorbers for low voltage applications. Materials Letters, 145, 355–358.
- [69] A. Ivon, A. Glot, R. Lavrov y Z. Lu. (2014). Grain resistivity in zinc oxide and tin dioxide varistor ceramics. Journal of Alloys and Compounds, 616, 372-377.
- [70] A. Ivon, A. Glot, R. Lavrov, T. Bubel. (2016). Temperature dependence of zinc oxide grain resistivity in ZnO varistor ceramics. Journal of Alloys and Compounds, 656, 740-744.
- [71] G. Pike y C. Seager. (1979). The dc voltage dependence of semiconductor grainboundary resistance. Journal of Applied Physics, 50, 3414-3422.



- [72] D. Clarke. (1999). Varistor Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 485-502.
- [73] E. Oakton, J. Tillier, G. Siddiqi, Z. Mickovic, O. Sereda, A. Fedorova y C. Copéret. (2016). Structural differences between Sb- and Nb-doped tin oxides and consequences for electrical conductivity. *The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique, NJC*, 1-4.
- [74] G. Brankovica, Z. Brankovica, M. Davolosa, M. Cilensea y J. Varela. (2004). Influence of the common varistor dopants (CoO, Cr₂O₃ and Nb₂O₅) on the structural properties of SnO₂ ceramics. *Materials Characterization*, 52, 243–251.
- [75] G. Zang, X. Wang, L. Li, D. Wang. (2017). Role of oxygen vacancy on the electrical properties of SnO₂-Zn₂SnO₄ ceramic composites with the introduction of Nb₂O₅ oxide. *Materials Letters*, 194, 238-241.
- [76] Gettys, E., Keller, F. and Skove, M., [Física para ciencias e ingeniería vol. II], McGraw Hill, segunda edición, Estados Unidos, 865–872, (2005)
- [77] S. Tripathy y P. Rao. (2015). Study of Electrical Properties of Nano Capacitor Fabricated by Thermal Evaporation Method for application in Storage Devices. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 5(6), 649-652.
- [78] I. Saadeddin, H. Hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugerea, M. Subramanian y G. Campet. (2006). Simultaneous doping of Zn and Sb in SnO₂ ceramics: Enhancement of electrical conductivity. *Solid State Sciences*, 8, 7–13.
- [79] A. Bondarchuk, O. Shpotyuk, A. Glot, y H. Klym. (2012). Current saturation in In₂O₃-SrO ceramics: a role of oxidizing atmosphere. *Revista Mexicana de Física*, 58, 313–316.



[80] M. Shahraki, M. Bahrevar, S. Mirghafourian y A. Glot. (2015). Novel SnO₂ ceramic surge absorbers for low voltage applications. *Materials Letters*, 145, 355-358.

[81] Z. Lu, Z. Chen y J. Wu. (2009). SnO₂ -based varistors capable of with standing surge current. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(7), 851-855.



ANEXOS

Publicaciones derivadas de este documento de tesis



A. R. Velasco-Rosales, A. N. Bondarchuk, A. B. Glot, Influencia de los dopantes de Sb_2O_5 y Nb_2O_5 al tamaño de grano en cerámica de SnO_2 para varistores de bajo voltaje, I ENCUESTRO DE MATERIALES AVANZADOS EN OAXACA (14-15 de Junio del 2018), la Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León, p.41 de Libro de resúmenes.



INFLUENCIA DE LOS DOPANTES DE Sb_2O_5 Y Nb_2O_5 AL TAMAÑO DE GRANO EN CERÁMICA DE SnO_2 PARA VARISTORES DE BAJO VOLTAJE

A. R. Velasco-Rosales, A. N. Bondarchuk, A. B. Glot

Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León Oax., 69000, México
almvelasco@mixteco.utm.mx



1er EMAO 2018
1^{er} Encuentro de Materiales Avanzados en Oaxaca

RESUMEN

El dopaje de Nb_2O_5 o Sb_2O_5 al sistema $SnO_2 - CoO - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$ influye en el crecimiento del tamaño de grano en la cerámica. Los tamaños de granos crecen si el contenido de Nb_2O_5 o Sb_2O_5 es relativamente bajo y no supera los 0.50 % mol. para Nb_2O_5 y 0.30 % mol. para Sb_2O_5 respectivamente. Sin embargo, para un contenido mayor de Nb_2O_5 o Sb_2O_5 en la cerámica, los tamaños de granos disminuyen. Las cerámicas obtenidas poseen la característica de corriente-voltaje no lineal con el coeficiente de no linealidad $\alpha = 22$ en el campo eléctrico $E_1 = 692V/cm$, con estos resultados se demuestra que las cerámicas pueden emplearse para la elaboración de varistores de bajo voltaje.

INTRODUCCIÓN

Un varistor es un dispositivo semiconductor que se utiliza para la supresión de sobrevoltajes transitorios debido a la no linealidad de la característica corriente-voltaje $I \sim U^\alpha$, donde I es la corriente eléctrica, U es el voltaje y α es el coeficiente de no linealidad [1]. Recientemente en el sistema $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$ fue obtenida una cerámica que tiene la característica de corriente-voltaje con $\alpha = 20$ en el campo eléctrico $E_1 = 430 - 580 V/cm$ [2]. Debido a que esta cerámica es prometedora como material para varistores de bajo voltaje, existe la necesidad de un desarrollo y estudio detallado de este sistema. En el presente trabajo se presentan los resultados del estudio de cerámicas del sistema $SnO_2 - CoO - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$ con diferentes contenidos de dopantes Nb_2O_5 y Sb_2O_5 .

METODOLOGÍA

Las muestras de los materiales cerámicos $(97.25 - x) SnO_2 - 2.5 CoO - 0.05 Cr_2O_3 - 0.2 Bi_2O_3 - x Sb_2O_5$ donde $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.6$ % mol. y $(97.25 - x) SnO_2 - 2.5 CoO - 0.05 Cr_2O_3 - 0.2 Bi_2O_3 - x Nb_2O_5$, donde $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.5$ y 1 fueron preparados mediante el método convencional de mezcla de óxidos como fue descrito en [3]. La sinterización fue realizada a $1300^\circ C(1h)$ y a todas muestras fueron aplicados electrodos de Ag.

RESULTADOS

Se encontró que el dopante donador de Nb_2O_5 o Sb_2O_5 favorece al crecimiento de granos en la cerámica del sistema $SnO_2 - CoO - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$ (Fig.1a-1d y Fig.2a-2d). Este efecto se relaciona con la presencia de la fase líquida de bismuto durante la sinterización del material.

Existe evidencia que si el contenido del dopaje de Nb_2O_5 es mayor a 0.5% mol. y para Sb_2O_5 es mayor a 0.3 %mol. el tamaño de granos disminuyen (Fig.1e,f y Fig.2e,f).

Fue obtenida la cerámica $SnO_2 - CoO - Nb_2O_5 - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$ para varistores de bajo voltaje que poseen la característica de corriente-voltaje con el coeficiente de no linealidad $\alpha=22$ y el campo eléctrico $E_1 = 692 V/cm$ (Fig.3, curva2).

A través de mediciones eléctricas (dependencias de corriente contra voltaje y permitividad dieléctrica contra frecuencia) fue confirmado que los dopantes de Nb_2O_5 o Sb_2O_5 actúan como donadores en las cerámicas obtenidas (Figs.3-6)

CONCLUSIONES

El dopante de Nb_2O_5 o Sb_2O_5 actúa en las cerámicas del sistema $SnO_2 - CoO - Cr_2O_3 - Bi_2O_3$ no sólo como un donador, sino también influye en el tamaño de granos. El contenido del dopante relativamente bajo (menor 0.5% mol. de Nb_2O_5 o 0.3% mol. de Sb_2O_5) favorece al crecimiento de granos. Este efecto se observa en cerámicas que fueron sinterizadas con la fase líquida de bismuto que sirve para una distribución más uniforme de dopantes y previene la segregación de niobio y antimonio en los bordes de granos.

REFERENCIAS

- [1] D. K. Clarke, Varistor cerámica, J. Am. Ceram. Soc., 82, 485, 1999.
- [2] A. Glot, R. Bulant, A. Ivon, P. Gallegos Acevedo, Electrical properties of SnO_2 ceramics for low voltage varistors, Physica B: Condensed Matter, 457, 108, 2015.
- [3] A. N. Bondarchuk, A. B. Glot, A. R. Velasco-Rosales, Effects of Sb and Nb dopants on electrical and microstructural properties of low-voltage varistor ceramics based on SnO_2 , Ceramics International, 7844-7850, 2018.

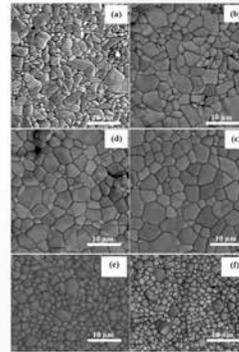


Fig.1. Imágenes obtenidas por SEM de la cerámica $(97.25 - x) SnO_2 - 2.5 CoO - 0.05 Cr_2O_3 - 0.2 Bi_2O_3 - x Nb_2O_5$ donde x (% mol.) es: 0 (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.15 (d), 0.5 (e), 1 (f).

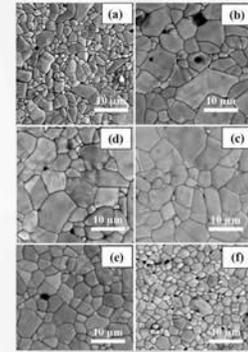


Fig.2. Imágenes obtenidas por SEM de la cerámica $(97.25 - x) SnO_2 - 2.5 CoO - 0.05 Cr_2O_3 - 0.2 Bi_2O_3 - x Sb_2O_5$ donde x (% mol.) es: 0 (a), 0.05 (b), 0.1 (c), 0.15 (d), 0.3 (e), 0.6 (f).

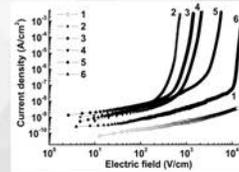


Fig.3. Densidad de corriente como función de campo eléctrico en cerámica $(97.25 - x) SnO_2 - 2.5 CoO - 0.05 Cr_2O_3 - 0.2 Bi_2O_3 - x Nb_2O_5$ donde x (mol. %) es: 0 (curva 1), 0.05 (curva 2), 0.1 (curva 3), 0.15 (curva 4), 0.5 (curva 5), 1 (curva 6).

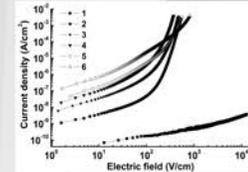


Fig.4. Densidad de corriente como función de campo eléctrico en cerámica $(97.25 - x) SnO_2 - 2.5 CoO - 0.05 Cr_2O_3 - 0.2 Bi_2O_3 - x Sb_2O_5$ donde x (mol. %) es: 0 (curva 1), 0.05 (curva 2), 0.1 (curva 3), 0.15 (curva 4), 0.3 (curva 5), 0.6 (curva 6).

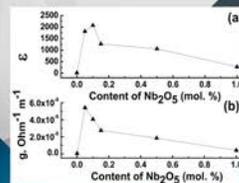


Fig.5. La permitividad dieléctrica (ϵ') y la conductividad ac (a) de cerámica $SnO_2 - 2.5 CoO - 0.05 Cr_2O_3 - 0.20 Bi_2O_3 - Nb_2O_5$ con diferente contenido de Nb_2O_5 .

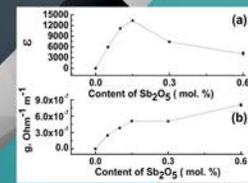


Fig.6. La permitividad dieléctrica (ϵ') y la conductividad ac (a) de cerámica $SnO_2 - 2.5 CoO - 0.05 Cr_2O_3 - 0.20 Bi_2O_3 - Sb_2O_5$ con diferente contenido de Sb_2O_5 .



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint

Effects of Sb and Nb dopants on electrical and microstructural properties of low-voltage varistor ceramics based on SnO₂

Alexander N. Bondarchuk*, Alexander B. Glot, Alma R. Velasco-Rosales

Universidad Tecnológica de la Mixteca, Huajuapán de León, Oaxaca, CP 69000, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

B. Grain boundaries
Grain growth
Tin dioxide ceramics. C. Potential barrier
Low-voltage varistors

ABSTRACT

It is shown that an addition of Sb₂O₅ or Nb₂O₅ (0.05–0.15 mol%) to the system SnO₂–CoO–Cr₂O₃–Bi₂O₃ leads to the enhancement of grain growth. This effect is associated with the presence of the liquid Bi-phase in ceramics during sintering. The obtained ceramics possess non-linear current-voltage characteristics and can be used for preparing low voltage varistors. The non-linearity coefficient α reaches 22 and the characteristic electric field 692 V/cm for Nb-doped materials and 11 and 421 V/cm respectively for Sb-doped ceramics materials. The results of dc and ac electrical measurements, as well as scanning electron microscopy are presented and discussed in terms of the known barrier model for varistors.

1. Introduction

Interest expressed by researchers in SnO₂ ceramic materials is associated with their wide use for many applications, such as solid-state gas sensors [1], transparent conducting coatings [2], or conductive electrodes working in aggressive environments [3]. In particular, SnO₂ ceramics are used as well to prepare the varistors [4,5].

The varistor is a semiconductor device with the nonlinear current-voltage dependence $I \sim U^\alpha$ where I is the electrical current, U is the voltage and α is the nonlinearity coefficient [6]. The symmetrical and high nonlinear $I(U)$ -characteristic of a varistor allows its use as a reversible, solid-state switch connected in parallel with circuits to protect them from voltage surges. The first varistors were obtained on the basis of ZnO [7] a long time ago, and since then many different oxides such as TiO₂ [8], WO₃ [9] and SnO₂ [4–6] have been tested for this purpose. However, commercial varistors are fabricated today only from ZnO ceramics in which current-voltage dependence possesses the high nonlinearity coefficient $\alpha > 40$. With regard to other oxide ceramics, the current-voltage dependence with such a high value of α has been observed only for SnO₂ ceramics [10–12]. Published research has shown that electrical parameters of SnO₂ varistors are comparable with parameters of varistors based on ZnO [4]. This makes SnO₂ ceramics a promising candidate for commercial varistor fabrication and explains the interest in this material.

The high values of nonlinearity coefficient ($\alpha > 40$) are typical for ZnO and SnO₂ varistors designed for high-voltage applications [10–12]. However, the low-voltage varistors operated in the range from 3 to 12 V, have considerably lower nonlinearity coefficient α , usually not

exceeding 15. Thus, the development of ceramic materials for low-voltage varistors with a high value of α is an important challenge, because there are an increasing number of applications in semiconductor electronics and in particular in automobile electronics.

SnO₂–CoO–Sb₂O₅ ceramics for low-voltage varistors with α about 11 and a characteristic electric field of 410 V/cm were obtained in [13]. Also, ceramics of the system SnO₂–CoO–Nb₂O₅ with seed grains SnO₂–CoO and SnO₂–CuO were prepared and the values of $\alpha = 6$ –8 and the characteristic electric field of 284–490 V/cm were reported for these materials [14]. Recently it was shown that Bi₂O₃ addition to the known SnO₂–CoO–Nb₂O₅–Cr₂O₃ system developed for high voltage varistors ($\alpha = 41$ and 4 kV/cm [10]) can drastically improve grain growth and leads to a significant decreasing of the switch voltage [15]. For these SnO₂–CoO–Nb₂O₅–Cr₂O₃–Bi₂O₃ ceramics, the nonlinearity coefficient α reaches 15–20 and the characteristic electric field is 430–580 V/cm. Relatively high electrical parameters of low-voltage varistor ceramics ($\alpha = 22$ and 500 V/cm) were obtained as well for the SnO₂–CoO–Nb₂O₅–Cr₂O₃–Y₂O₃–Bi₂O₃ system [16]. These data show a promising role of a liquid phase (bismuth oxide) in preparation of low-voltage SnO₂ varistors. In the case of ZnO varistors, the role of the liquid phase is very important: the liquid phase facilitates the rapid redistribution of dopants and especially large-ion dopants along the grain boundaries during sintering; the solidified liquid phase provides a continuous path for oxygen to enter the material during annealing in air or oxygen [6].

In the case of SnO₂ ceramics, the role of Bi₂O₃-liquid phase has been less studied to date, but it is at least clear that this dopant can enhance grain growth during sintering [15,16]. However, the role of other

* Corresponding author.

E-mail address: alexbondua@yahoo.com (A.N. Bondarchuk).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.219>

Received 23 November 2017; Received in revised form 19 January 2018; Accepted 26 January 2018

Available online 31 January 2018

0272-8842/ © 2018 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

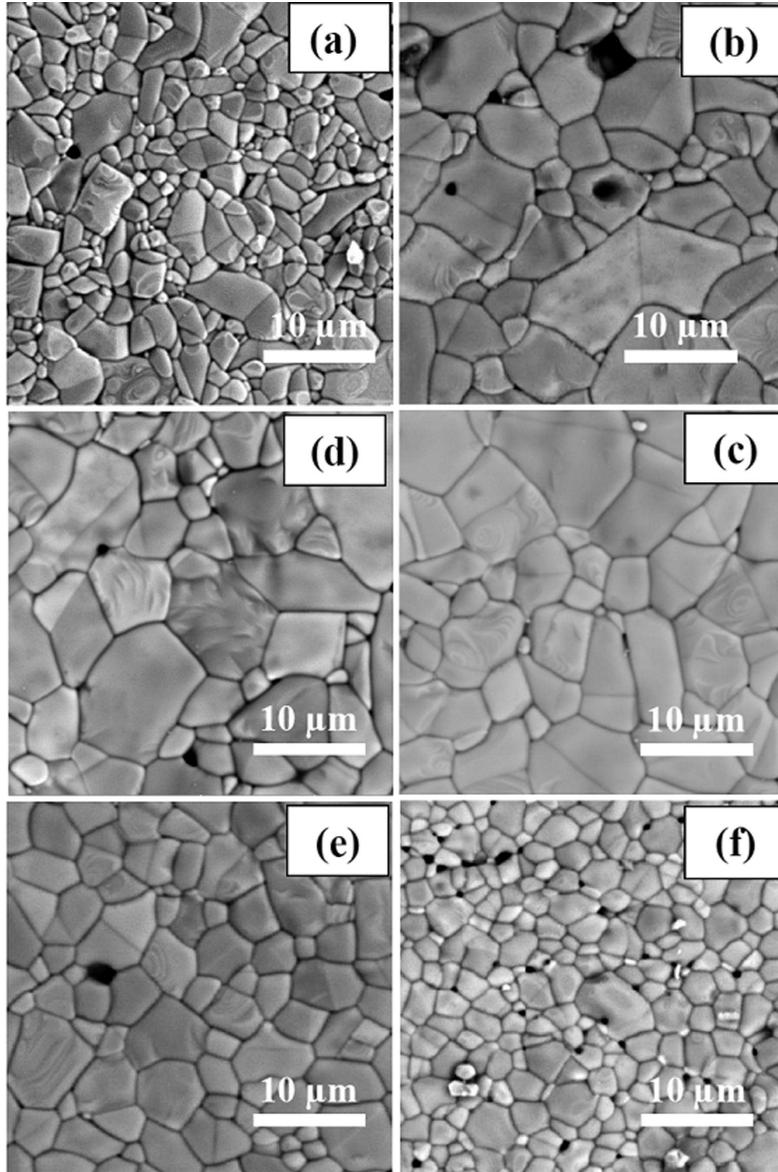


Fig. 1. SEM images of $(97.25-x)\text{SnO}_2 - 2.5\text{CoO} - 0.05\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.2\text{Bi}_2\text{O}_3 - x\text{Sb}_2\text{O}_5$ ceramics where x (mol%) is 0 (a), 0.05 (b), 0.1(c), 0.15(d), 0.3(e), 0.6(f).

dopants, and in particular the behaviour of niobium and antimony dopants, has been studied insufficiently in SnO_2 ceramics with the liquid phase.

The favourable effect of Nb_2O_5 dopant on grain growth was reported recently by S. Tominc et al. for $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ ceramics sintered at the relatively high temperature of 1430°C [17]. According to this work, a small addition of Nb_2O_5 (0.1–1 mol%) resulted in a three-fold increase of the SnO_2 average grain size ($10.8\ \mu\text{m}$) in comparison with undoped material, while higher additions of Nb_2O_5 (2 mol%) had an inhibiting effect on SnO_2 grain growth. Selecting additives that encourage grain growth in oxide ceramics is one of the principal approaches that has been used for making low-voltage varistors [6]. Therefore, it would be

interesting to study the effect of Nb_2O_5 -dopant on grain growth in SnO_2 ceramics containing the liquid Bi-phase during sintering.

In the presented work, $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ceramics were obtained and the effects of donor dopants (Sb_2O_5 and Nb_2O_5) on their electrical and microstructural properties were studied and are discussed. The purpose of this work is to understand how these donor dopants can affect grain growth in SnO_2 ceramics doped with Bi_2O_3 and change their electrical properties.

2. Material and methods

The samples of $(97.25-x)\text{SnO}_2 - 2.5\text{CoO} - 0.05\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.2\text{Bi}_2\text{O}_3 - x\text{Nb}_2\text{O}_5$

ceramics (where $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.5, 1$ mol%) and $(97.25-x)\text{SnO}_2-2.5\text{CoO}-0.05\text{Cr}_2\text{O}_3-0.2\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{Sb}_2\text{O}_5$ ceramics (where $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.3, 0.6$ mol%) were prepared by the conventional oxide mixture method using distilled water. The purity of starting oxides was not less than 99.5%. After wet-milling and drying, the resulting powder was pressed into discs at anaxial pressure of approximately 150 MPa. Then the pressed discs were sintered in air at 1300 °C for 1 h with slow heating and cooling (2 degree/min). Ag electrodes were prepared on both sides of the samples by printing with silver paste and firing at 800 °C for 10 min.

The current–voltage characteristics were studied utilizing a Keithley-2410 unit under computer control. The voltage values were applied for 100 ms (current was measured at the end of this interval) and were increased continuously step by step. The non-linear coefficient α was obtained by linear regression of the experimental points using a logarithmic scale around 1 mA/cm^2 , and the characteristic electrical field E_c was determined at 1 mA/cm^2 . The leakage current (I_L) was measured at $0.7E_c$. Small-signal capacitance and active conductance were registered using an INSTRON LCR-8101 G instrument with the test fixture LCR-13. Measurements were performed using ac voltage amplitude 20 mV and the signal frequency 1 kHz. The relative dielectric permittivity ϵ and the ac conductivity g were calculated from the expression $C = \epsilon\epsilon_0 S/d$ and $G^{-1} = g^{-1}d/S$, where C is the capacitance, G is the active conductance of sample, ϵ_0 is the permittivity of vacuum, d and S are the thickness and the cross-section of a sample, respectively. The barrier height was estimated by the activation energy of electrical conduction (E_a) calculated from the temperature dependence of dc electrical conductivity $\sigma(T)$ approximated by the expression $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(E_a/kT)$ where σ_0 is a constant, k is the Boltzmann's constant, and T is the absolute temperature. The $\sigma(T)$ dependence was registered in the Ohmic region of current–voltage characteristic using Keithley 6517B unit in the range of 290–390 K in air.

The density of obtained samples was estimated by Archimedes' principle. Examination of the samples by scanning electron microscopy (SEM) was performed in the TESCAN Vega 3 unit.

3. Results and discussion

3.1. Sb-doped SnO_2 ceramics

SEM images of the obtained SnO_2 materials with different content of Sb_2O_5 dopant are presented in Fig. 1. The SnO_2 ceramics undoped by Sb consist of large grains 3–5 μm together with small grains which have a size of about 1 μm or less (Fig. 1a). The average grain size in this material is about 3 μm . A small addition of Sb_2O_5 (0.05 mol%) to the $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ composition has a favourable effect on grain growth and results in the increase of the average grain size up to 10 μm (Fig. 1b). Higher additions of Sb_2O_5 (0.1 and 0.15 mol %) do not lead to a noticeable change in the average grain size which remains about 10 μm in these ceramics (Fig. 1c and Fig. 1d). However, the further increase in Sb-content results in the decreasing of grain size and the average size reaches 5 μm for ceramics with 0.3 mol % of Sb_2O_5 in the mixture (Fig. 1e) and 3 μm for material with 0.6 mol % of Sb_2O_5 (Fig. 1f). The obtained data show that a small amount of the Sb_2O_5 in $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ceramics can enhance the grain growth during the conventional sintering (CS). In addition, the Sb-doped ceramics are denser than the material without Sb_2O_5 -content (Table 1).

This result (the densification and the grain growth in SnO_2 ceramics at Sb-doping) is quite interesting because, to the best of our knowledge, there are only reports in the literature that the addition of Sb hinders the densification of SnO_2 ceramics and grain growth due to strong antimony evaporation during CS [18]. However, the densification of SnO_2 ceramics at Sb-doping has been observed in materials prepared by Spark Plasma Sintering (SPS). In this case, the grain size initially increases with Sb incorporation, while with a further increase in Sb content, it decreases [19–21]. The difference in the densification behaviour of Sb-doped SnO_2 ceramics prepared by SPS [19–21] and by CS

Table 1

The parameters of $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ceramics.

Composition	Nonlinearity coefficient α at 1 mA/cm ²	Electric field E_c (V/cm) at 1 mA/cm ²	Activation energy of electrical conduction E_a (eV)	Density (g/cm ³)
SnCoCrBi	–	–	0.8	5.16
SnCoCrBi–0.05Sb ₂ O ₅	10	492	0.6	6.44
SnCoCrBi–0.1Sb ₂ O ₅	11	421	0.59	6.44
SnCoCrBi–0.15Sb ₂ O ₅	9	329	0.58	6.35
SnCoCrBi–0.3Sb ₂ O ₅	7	473	0.42	6.38
SnCoCrBi–0.6Sb ₂ O ₅	3	576	0.55	6.38

[18] can be related to the particularities of these sintering techniques.

In the case of conventional sintering, a strong evaporation of unreacted antimony oxide already occurs above 940 °C [18], before the high-temperature densification mechanisms like grain boundary diffusion start. As a result of the antimony evaporation, even a small amount of this dopant hinders the densification of SnO_2 ceramics at CS and can lead to the decrease of grain size.

In the case of SPS, a very fast heating rate ($\sim 1000\text{ K/min}$ [21]) ensures the start of densification mechanisms (like the grain boundary diffusion) in SnO_2 ceramics together with non-densification processes, such as surface diffusion and evaporation-condensation at the grain boundary. This leads to better densification of SnO_2 ceramics. The diffusion of antimony into SnO_2 -grains occurring at high temperature increases the concentration of cation vacancies in SnO_2 . This enhances the Sn self-diffusion and so improves the densification of ceramics at small amounts of Sb-dopant during SPS. However, a high content of antimony dopant in SnO_2 ceramics gives the solute drag effect that reduces the mobility of grain boundaries due to the Sb-segregation on the surface of ceramic grains, and therefore the grain growth is inhibited during SPS [19].

In the case of the $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ system discussed here, the liquid Bi-phase appears during sintering, since the melting point of bismuth oxide is 817 °C. This liquid phase can bind Sb_2O_5 dopant, which complicates the ammonium evaporation. The appearance of the liquid Bi-phase during CS is a principal difference between the obtained SnO_2 -ceramics and materials [18] where only a negative effect of Sb-doping on the densification of material was observed. The penetration of Sb into the crystal lattice of SnO_2 leads to a forming of cation vacancies, which results in enhanced Sn self-diffusion. As a result, a small amount of Sb_2O_5 (0.05–0.15 mol %) enhances the grain growth and the densification of $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ceramics (Fig. 1b–d). However, at a relatively high content of Sb_2O_5 in material, the evaporation of antimony becomes stronger and the Sb-segregation on the grain surface is also possible. Therefore, the grain growth is inhibited in $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ceramics with 0.3 and 0.6 mol% of Sb_2O_5 (Fig. 1e and Fig. 1f).

The dependences of current density (J) versus electric field (E) for obtained $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ceramics with different Sb-content are presented in Fig. 2. The material which does not contain the Sb-dopant possesses almost linear J(E) dependence in the electric field up to 10 kV/cm (Fig. 2, curve 1). However, for the Sb-doped SnO_2 ceramic materials, the J(E) behaviour is non-linear and typical for varistor ceramics: linear dependence at low electric field ($\leq 100\text{ V/cm}$) and a sharp non-linear increase of electrical current at higher electric fields (Fig. 2, curves 2–6).

The increase of Sb_2O_5 -content from 0.05 to 0.6 mol % in $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ceramics results in higher values of the leakage current I_L and its density changes correspondently from 0.01 $\mu\text{A/cm}^2$ to 8 $\mu\text{A/cm}^2$ (Fig. 2, curves 2–6). These data show that antimony penetrates into SnO_2 -grain and acts as a donor in the $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ system. The increase of the Sb_2O_5 -

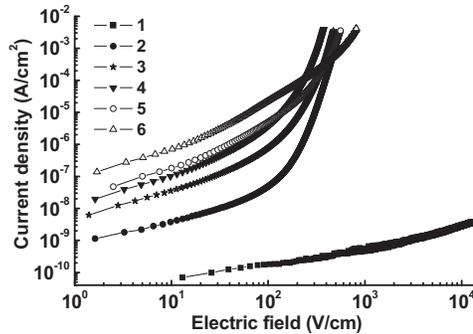


Fig. 2. Current density versus electric field in (97.25-x) SnO₂-2.5 CoO-0.05 Cr₂O₃-0.2 Bi₂O₃-x Sb₂O₅ ceramics where the amount of x (mol%) was varied: 0 (curve 1), 0.05 (curve 2), 0.1 (curve 3), 0.15 (curve 4), 0.3 (curve 5), and 0.6 (curve 6).

content in ceramics results in a higher concentration of fully ionized donors (N_D) near the grain boundary in the SnO₂-grain and, consequently, the height of the grain-boundary barrier (φ_0) is decreased in accordance with the known expression [22,23]:

$$\varphi_0 = \frac{q^2 m_0^2}{8\epsilon\epsilon_0 N_D} \quad (1)$$

where q is the elementary charge, m_0 is the surface density of electrons captured at the grain-boundary states at $U=0$, and ϵ and ϵ_0 are the relative permittivity and the permittivity of vacuum, respectively. This decrease of grain-boundary barriers is confirmed by the observed decrease of activation energy (E_a) at the increase of Sb-doping (Table 1). The lower height of the grain-boundary barriers results in a higher conductivity of ceramics and, therefore, the leakage current is increased at increasing of Sb-doping (Fig. 2, curves 2–6).

For the $J(E)$ dependences recorded in SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Bi₂O₃-Sb₂O₅ ceramics, the estimations of the nonlinearity coefficient α and the value E_c of electrical field at 1 mA/cm² are presented in Table 1. The maximum value of $\alpha = 11$ is observed for ceramics sintered with 0.1 mol % of Sb₂O₅ in the mixture. The minimal value of $E_c = 329$ V/cm is registered for ceramics sintered with 0.15 mol% of Sb₂O₅. The observed variations of E_c correlate to the changes of the grain size in ceramics at varying of the Sb₂O₅-content: the lower values of E_c correspond to larger grain size and vice versa (Fig. 1 and Table 1). This suggests that the variation of E_c in ceramics with different Sb₂O₅-content is a result of observed changes in the grain size. Smaller grains mean a distribution of the applied voltage between a large number of the grain-boundary barriers and, therefore, the E_c is higher for these ceramics.

To verify the relation between the grain size and the electrical parameters of ceramics, the ac impedance at the fixed frequency (1 kHz) was recorded for ceramic samples with different Sb₂O₅-content. The obtained data show that the dielectric permittivity (ϵ) increases with increasing of the grain size and vice versa (Fig. 3a and Fig. 1). At the same time, the ac conductivity (g) is only increased at increasing of Sb₂O₅-content in ceramics (Fig. 3b). The electrical conduction in obtained varistor ceramics is controlled by the potential barriers at the grain boundaries. Therefore, the obtained ac data characterize the electrical properties of the grain boundaries.

The behaviour of ϵ and g (Fig. 3) can be explained in the following way: let us consider ceramic grains as the identical cubes with the edge l_g , a high-conductive volume, and the low-conductive surface depletion layer with the width $l_0/2$. In this case, the capacitance C_0 between two adjacent grains is $C_0 = \epsilon_g \epsilon_0 l_g^2 / l_0$ (here ϵ_g is the relative permittivity of SnO₂-grain), and so the total capacitance C of a ceramic sample is $C = \epsilon_g \epsilon_0 l_g S / l_0 d$, where d and S are the thickness of the sample and its

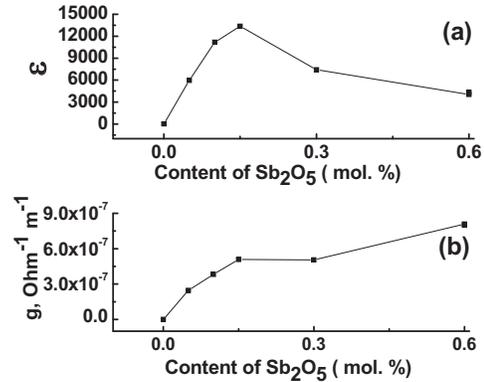


Fig. 3. The dielectric permittivity (ϵ) and the ac conductivity (g) of SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Bi₂O₃-Sb₂O₅ ceramics with different content of Sb₂O₅.

cross-section respectively. Thus, the relative permittivity of material ϵ can be presented as:

$$\epsilon = \epsilon_g \frac{l_g}{l_0} \quad (2)$$

This expression shows that the ϵ is proportional to a grain size l_g , and so ceramics with larger grains possess higher dielectric permittivity and vice versa, as is observed in Fig. 3a. The increase of ac conductivity g at increasing Sb₂O₅-content in the material (Fig. 3b) is related to the decrease of barrier height due to the increase of donor concentration near the grain boundary in SnO₂-grain. The Sb⁵⁺ ionic radius (0.60 Å) is smaller than that of Sn⁴⁺ (0.69 Å) according to [24,25] and so antimony can easily penetrate into SnO₂-grain increasing its conductivity. The uniform distribution of antimony in the volume grain and at the grain boundary is confirmed by the EDS data.

3.2. Nb-doped SnO₂ ceramics

The SEM images of the SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Bi₂O₃-Nb₂O₅ ceramics with different Nb₂O₅ content are presented in Fig. 4. According to these data, a small addition of Nb₂O₅ (0.05 mol %) has a favourable effect on grain growth and the grains in such ceramics are larger than those in material non-doped by niobium (Fig. 3a and Fig. 3b). In ceramics with 0.05 mol % of Nb₂O₅ the average grain size reaches about 8 μm and does not change substantially if the Nb₂O₅-content is increased up to 0.15 mol % (Fig. 3b-c). However, higher content of Nb₂O₅ (0.5 mol %) results in a decrease of the average grain size to 3 μm (Fig. 3e). The ceramics with 0.5 mol % of Nb₂O₅ consist of small grains which have a size about 1 μm or less together with large separate grains about 4 μm (Fig. 3e). In ceramics with 1 mol % of Nb₂O₅, the average grain size is about 2 μm, and the grains are markedly smaller than those in material undoped by Nb (Fig. 3a and Fig. 3f). In addition, the form of grains in ceramics with 1 mol % of Nb₂O₅ (Fig. 3f) is more rounded than that in ceramics without Nb₂O₅ (Fig. 3a). Thus, the morphology of grains and their size depend on the Nb₂O₅-content in SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Bi₂O₃-Nb₂O₅ ceramics.

The favourable influence of Nb-doping on grain growth in the obtained SnO₂ ceramics is very interesting, because it has been reported in the literature [26–28] that doping with Nb₂O₅ inhibits the growth of SnO₂ grains in ceramics sintered below 1350 °C. One of the reasons why this happened is because the niobium can segregate at the grain boundaries, which hinders the growth of the grains during sintering [28]. However, these results [26–28] were reported for SnO₂ materials which did not contain any liquid phase during their preparation. As in the case of Sb-doped ceramics, the favourable effect of Nb₂O₅-dopant

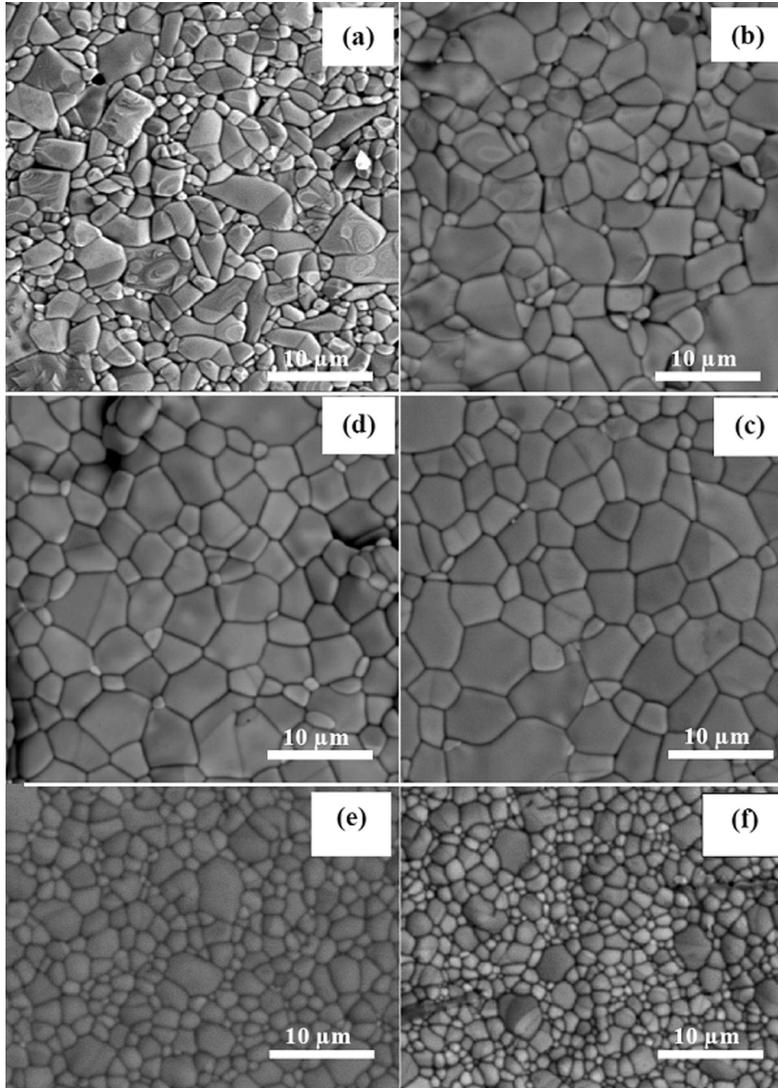


Fig. 4. SEM images of $(97.25-x) \text{ SnO}_2 - 2.5 \text{ CoO} - 0.05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 0.2 \text{ Bi}_2\text{O}_3 - x \text{ Nb}_2\text{O}_5$ ceramics where x (mol%) is 0 (a), 0.05 (b), 0.1(c), 0.15(d), 0.5(e), 1(f).

on the grain size in obtained $\text{SnO}_2\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ceramics can be caused by the existence of a liquid Bi-phase during sintering. Perhaps the appearance of the liquid phase leads to more uniform distribution of Nb_2O_5 over the grain surface, which prevents its segregation at small content of this dopant in ceramics.

In addition, the ionic radius of Nb (0.64 \AA for Nb^{5+} [24,25]) is smaller than Sn (0.69 \AA for Sn^{4+}), and due to the incorporation of niobium into SnO_2 - grains, the concentration of defects in crystal lattice of SnO_2 is increased. As a result, the Sn self-diffusion is enhanced and this improves the grain growth in ceramics with small amount of Nb_2O_5 (0.05–0.15 mol %). However, the higher content of Nb_2O_5 (0.5 and 1 mol %) leads to stronger niobium segregation at the grain boundary during sintering, and therefore grain size is decreased. In this case, the data about the secondary phases at the grain boundaries could be very useful. Unfortunately the amount of used dopants (Bi_2O_3 , Nb_2O_5 and Sb_2O_5) is too low to be reliably detected by X-ray diffraction

(XRD) analysis [16].

The $J(E)$ dependence in the obtained SnO_2 ceramics without Nb_2O_5 is lineal up to 10 kV/cm (Fig. 5, curve 1). The addition of 0.05 mol % Nb_2O_5 leads to the noticeable increase of the conductivity of ceramics in low electric fields ($\leq 100 \text{ V/cm}$), compared to the material undoped by niobium (Fig. 5, curves 1 and 2). In ceramics with 0.05 mol % Nb_2O_5 the density of the leakage current reaches $0.003 \mu\text{A/cm}^2$. The further increase of Nb_2O_5 -content to 0.1 mol % and then to 0.15 mol % has a weak influence on the conductivity of ceramics in low electric fields (Fig. 5, curve 2–5). The corresponding values of the I_L are changed weakly. However, the conductivity of ceramics in low electric fields and the density of the leakage current ($0.001 \mu\text{A/cm}^2$) are noticeably decreased if the content of Nb_2O_5 increases to 1 mol % (Fig. 5, curve 6). On the other hand, the height of potential barrier is changed weakly at increasing of Nb_2O_5 -content in ceramics from 0.05 mol % to 1 mol % as is seen from the activation energy of electrical conduction (Table 2).

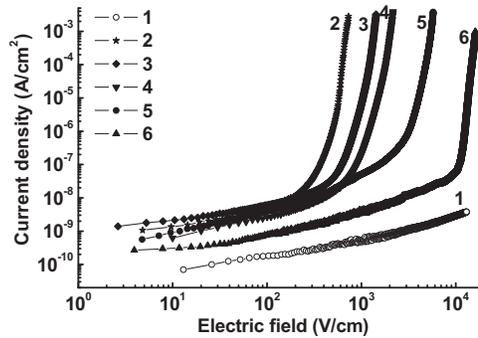


Fig. 5. Current density versus electric field in (97.25-x) SnO₂-2.5 CoO-0.05 Cr₂O₃-0.2 Bi₂O₃-x Nb₂O₅ ceramics where the amount of x (mol%) was varied: 0 (curve 1), 0.05 (curve 2), 0.1 (curve 3), 0.15 (curve 4), 0.5 (curve 5), and 1 (curve 6).

Table 2

The parameters of SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Bi₂O₃-Nb₂O₅ ceramics.

Composition	Nonlinearity coefficient β at 1 mA/cm ²	Electric field E _c (V/cm) at 1 mA/cm ²	Activation energy of electrical conduction E _a (eV)	Density (g/cm ³)
SnCoCrBi	–	–	0.8	5.16
SnCoCrBi-0.05 Nb ₂ O ₅	21.9	692.30	0.69	6.39
SnCoCrBi-0.1 Nb ₂ O ₅	22.7	1365.78	0.65	6.09
SnCoCrBi-0.15 Nb ₂ O ₅	20.4	2050	0.65	6.13
SnCoCrBi-0.5 Nb ₂ O ₅	19.5	5500	0.63	6.38
SnCoCrBi-1 Nb ₂ O ₅	24.2	16,164	0.66	6.3

These data suggest that the variation of Nb₂O₅-content in the range of 0.05–0.5 mol % does not have a strong influence on the concentration of electrons near the grain boundary in SnO₂-grains. This is possible if the penetration of niobium into SnO₂ grain occurs mostly in the grain-boundary region and the niobium segregates at the grain boundary. The segregation of Nb-dopant in the form of Nb₂O₅ in SnO₂ and its weak influence on the electrical conductivity of material has been reported in the literature [28].

The relatively high content of Nb₂O₅ (1 mol %) in the material leads to stronger segregation of niobium at grain boundary. This hinders grain growth and leads to the decrease in the electrical conductivity of material in low electric field (Fig. 5, curve 6).

The changes in conductivity of the grain-boundary region and in the grain size at Nb-doping are confirmed by the results of ac measurements. The dielectric permittivity ϵ recorded at the fixed frequency (1 kHz) increases with increasing of the grain size and decreases when grains become smaller (Fig. 6a). This behaviour of ϵ is similar to that observed in Sb-doped ceramics and is caused by the changes in the grain size. At the same time, the ac conductivity g is decreased in SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Bi₂O₃-Nb₂O₅ ceramics with increasing of the Nb₂O₅-content (Fig. 6b). This behaviour of g is probably caused by the niobium segregation at the grain boundaries.

4. Conclusions

Both antimony and niobium dopants act as donor impurities in SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Bi₂O₃ ceramics. However, these two dopants have different impact on the electrical properties of ceramics. Antimony easily penetrates into SnO₂-grain and increases the concentration of conduction electrons in the material. This leads to the decrease of the barrier height at the grain boundary and as a result to increases of the conductivity of ceramics. The Nb-dopant (0.05–0.15 mol% of Nb₂O₅)

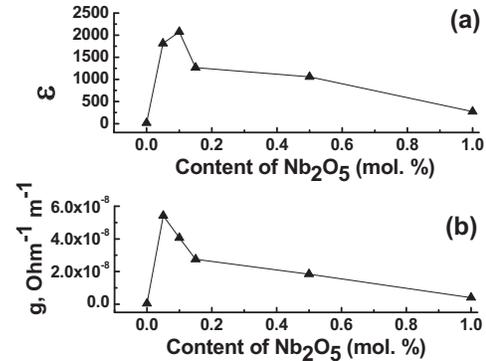


Fig. 6. The dielectric permittivity (ϵ) and the ac conductivity (g) of SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Bi₂O₃-Nb₂O₅ ceramics with different content of Nb₂O₅.

has little influence on the concentration of electrons in the volume of SnO₂-grains, doping mainly the grain boundary. The barrier height is not changed noticeably at increasing Nb-doping in SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Bi₂O₃-Nb₂O₅ ceramics. Moreover, at relatively high Nb₂O₅-content (1 mol %) niobium probably segregates at the grain boundary, and this decreases the conductivity of ceramics.

It was found that the relatively small (less 0.15 mol %) content of the Sb₂O₅ or Nb₂O₅ dopant increases the grain size in SnO₂-CoO-Cr₂O₃-Bi₂O₃ ceramics. This observed effect is associated with the presence of the liquid Bi-phase in ceramics during sintering. The appearance of the liquid phase leads to more uniform distribution of dopants over the grain surface and enhances grain growth.

The use of liquid Bi-phase to enhance grain growth in SnO₂-ceramics can be a promising method for a preparation of high-conductive and dense SnO₂-Sb-based ceramic materials, for example for electrode applications.

Acknowledgement

This work was supported by the National Science and Technology Council of Mexico (CONACYT), project #280373.

References

- [1] P.S. Kolhe, P.M. Koinkar, N. Maiti, K.M. Sonawane, Synthesis of Ag doped SnO₂ thin films for the evaluation of H₂S gas sensing properties, *Physica B* 524 (2017) 90–96.
- [2] A.A. Dakhel, Electrical, optical, and structural characterization of arsenic-tin oxidized transparent conducting films, *Sol. Energy* 86 (2012) 126–131.
- [3] Patent RU 2509751 C1.
- [4] M.R. Cassia-Santos, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 161–167.
- [5] M.G. Masteghin, R.C. Bertinotti, M.O. Orlandi, High-performance and low-voltage SnO₂-based varistors, *Ceram. Int.* 43 (2017) 13759–13764.
- [6] D.R. Clarke, Varistor ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 485–502.
- [7] M. Matsuoka, Discovery of ZnO varistors and their progress for the two decades, *Ceram. Trans.* 3 (1989) 3–9.
- [8] J.F. Yan, W.W. Rodes, Preparation and properties of TiO₂ varistors, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 536–541.
- [9] V.O. Makarov, M. Trontelj, Novel varistor material based on tungsten oxide, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 937–939.
- [10] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, A new SnO₂-based varistor system, *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 692–694.
- [11] Z. Lu, Z. Chen, J. Wu, SnO₂-based varistors capable of withstanding surge current, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 117 (2009) 851–855.
- [12] I. Skuratovsky, A. Glot, E. Di. Bartolomeo, E. Traversa, R. Polini, The effect of humidity on the voltage-current characteristic of SnO₂ based ceramic varistor, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2597–2604.
- [13] S.R. Dhage, V. Ravi, O.B. Yang, Low voltage varistor ceramics based on SnO₂, *Bull. Mater. Sci. (Indian Acad. Sci.)* 30 (2007) 583–586.
- [14] M. Cilense, M.A. Ramirez, C.R. Foschini, D.R. Leite, A.Z. Simoes, W. Bassi, E. Longo, J.A. Varela, Effect of seed addition on SnO₂-based varistors for low voltage

- application, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 524–530.
- [15] A.B. Glot, R. Bulpett, A.I. Ivon, P.M. Gallegos-Acevedo, Electrical properties of SnO₂ ceramics for low voltage varistors, *Physica B* 457 (2015) 108–112.
- [16] M.M. Shahraki, M.A. Bahrevar, S.M.S. Mirghafourian, A.B. Glot, Novel SnO₂ ceramic surge absorbers for low voltage applications, *Mater. Lett.* 145 (2015) 355–358.
- [17] S. Tominc, A. Rečnik, Z. Samardžija, G. Dražič, M. Podlogar, S. Bernik, N. Daneu, Twinning and charge compensation in Nb₂O₅-doped SnO₂-CoO ceramics, *Ceram. Int.* 44 (2018) 1603–1613.
- [18] I. Saadeddin, H.S. Hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugere, M.A. Subramanian, G. Campet, Simultaneous doping of Zn and Sb in SnO₂ ceramics: enhancement of electrical conductivity, *Solid State Sci.* 8 (2006) 7–13.
- [19] K. Rubenis, S. Populoh, Ph Thiel, S. Yoon, U. Müller, J. Loos, Thermoelectric properties of dense Sb-doped SnO₂ ceramics, *J. Alloy. Compd.* 692 (2017) 515–521.
- [20] Q.Z. Li, D.M. Zhang, G.Q. Luo, C.Z. Li, Q. Shen, L.M. Zhang, The effect of Sb content on spark plasma sintered high-density antimony-doped tin oxide ceramics, *Mater. Sci. Forum* 687 (2011) 204–208.
- [21] J. Wu, F. Chen, Q. Shen, J.M. Schoenung, L. Zhang, Spark plasma sintering and densification mechanisms of antimony-doped tin oxide nanoceramics, *J. Nanomater* 2013 (2013) 1–7.
- [22] G.E. Pike, C.H. Seager, The dc voltage dependence of semiconductor grain-boundary resistance, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 3414–3422.
- [23] E.I. Goldman, A.G. Zhdan, Electrical conduction in semiconductors with intergranular barriers, *Sov. Phys. Semicond.* 10 (1976) 1839–1845.
- [24] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst. B25* (1969) 925–946.
- [25] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005 (ISBN: 3-978-3-527-31410-2).
- [26] G. Brankovic, Z. Brankovic, M.R. Davolosa, M. Cilensea, J.A. Varela, Influence of the common varistor dopants (CoO, Cr₂O₃ and Nb₂O₅) on the structural properties of SnO₂ ceramics, *Mater. Charact.* 52 (2004) 243–251.
- [27] G.-Z. Zang, X.-F. Wang, L.-B. Li, D.-D. Wang, Role of oxygen vacancy on the electrical properties of SnO₂-Zn₂SnO₄ ceramic composites with the introduction of Nb₂O₅ oxide, *Mater. Lett.* 194 (2017) 238–241.
- [28] E. Oakton, J. Tillier, G. Siddiqi, Z. Mirkovic, O. Sereda, A. Fedorova, Ch Coperet, Structural differences between Sb- and Nb-doped tin oxides and consequences for electrical conductivity, *New J. Chem.* 40 (2016) 2655–2660.