

Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería

**Preparación y caracterización de varistores cerámicos
basados en SnO₂**

Tesis presentada por

Rodrigo Parra

Tesis presentada para optar al grado académico de

Doctor en Ciencia de Materiales

Departamento de Ingeniería en Materiales

Dirección

Dra. Miriam S. Castro

Dr. Celso M. Aldao

Marzo de 2006



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Este trabajo se llevó a cabo en los laboratorios de la División Cerámicos del INTEMA, Argentina, del IQ, UNESP, Brasil y del grupo CYTEMAC, UNICAUCA, Colombia con la financiación de CONICET y de los proyectos PROALERTA y CIAM.

Resumen

El principal objetivo de este trabajo de tesis es el de desarrollar y caracterizar varistores cerámicos basados en SnO_2 . Los varistores son materiales cerámicos con propiedades eléctricas no lineales debido a que oponen una elevada resistencia al paso de la corriente a bajos campos eléctricos y se vuelven conductores a altos campos. Este comportamiento los hace interesantes en la protección de equipos electrónicos contra los efectos de súbitos e inesperados picos de tensión.

En esta tesis se prepararon muestras a través de rutas disímiles con el fin de establecer las ventajas y las limitaciones de cada una a través de la caracterización de los dispositivos obtenidos. Por *mezcla directa de óxidos* se prepararon materiales con la adición de óxidos de Co, Nb, Fe, La, Al e Y, mientras que por el *método Pechini* o *de los precursores poliméricos* se emplearon precursores de Co, Nb, Fe y La. Los aditivos se añadieron en concentraciones que no superaron el 1% en mol.

Se pudieron correlacionar las microestructuras desarrolladas con el tipo de defectos atómicos creados por los aditivos. Se determinaron la influencia sobre la microestructura y las propiedades eléctricas de especies con radios iónicos menores y mayores al del Sn^{+4} . Se evaluaron los mecanismos que dominan la conducción eléctrica en varistores de SnO_2 , así como los fenómenos de degradación que tienen lugar debido a un campo eléctrico constante.

El análisis de los resultados demuestra que a través de la mezcla directa de óxidos es posible obtener dispositivos con coeficientes de no linealidad superiores a 20 con potenciales aplicaciones tanto en alta como en baja tensión. A través del método Pechini, se obtuvieron polvos de partículas nanométricas de SnO_2 dopado con Co, Nb y Fe o La que dieron lugar a dispositivos de propiedades similares o inferiores a los preparados por mezcla de óxidos. Se observó la formación de partículas de fases secundarias en los sistemas preparados por ambas rutas de síntesis.

Se estableció que es necesario emplear un modelo compuesto que considere las contribuciones termoiónica y túnel conjuntamente para lograr una caracterización acertada de las barreras de potencial tipo Schottky en bordes de grano que controlan la conducción eléctrica en estos dispositivos.

Se observó que el comportamiento eléctrico no lineal de los varistores basados en dióxido de estaño es modificado negativamente por la acción de la tensión aplicada y la temperatura de trabajo durante períodos prolongados. Se propone que el fenómeno de degradación ocurre debido a cambios en la distribución estadística de defectos en las proximidades de los bordes de grano.

Abstract

This thesis is focused on the development and subsequent characterization of ceramic varistors based on tin dioxide. Varistors are, essentially, dense ceramic materials with nonlinear electrical properties because they offer a high resistance at low voltages and a low resistance at high voltages. Such devices can be used to protect electrical equipment from high-voltage transients.

Throughout this work two synthesis routes were put into practice aiming to establish the advantages and limitations of each other based on the characterization of the resulting devices. SnO₂-based varistors with the addition of Co, Nb, Fe, La, Al and Y oxides were prepared through the *mixing of oxides* route, whereas only precursors for Co, Nb, Fe and La were used when the *Pechini method*, or *polymeric precursors method*, was put into practice.

The influence of species with bigger and smaller ionic radii than Sn⁺⁴ on the microstructure and on the electrical properties of the devices was determined on the basis of the atomic defects created by the additives. The electrical conduction modes as well as the degradation phenomena that occur due to a direct applied voltage at high temperature for long time periods were also addressed.

The outcomes exposed that devices with a high nonlinearity are feasible through the mixing of oxides route. These varistors may be of interest for both low and high-voltage applications. The Pechini method yielded powders of Co, Nb, Fe or La-doped SnO₂-nanoparticles that led to the production of devices with similar or inferior properties than those prepared through directly mixing the oxides. Particles of secondary crystalline phases other than tin dioxide were observed to occur no matter what synthesis route was employed.

A combined conduction mode that considers the thermionic and tunneling contributions to the total current was needed in order to achieve a satisfactory characterization of the potential barriers that control the electrical behaviour of SnO₂ varistors. The nonlinearity of the studied devices was negatively affected after being subjected to a direct voltage under high temperature conditions for periods up to 10 hours. It is proposed that the degradation phenomena occur due to changes in the distribution of atomic defects close to the grain boundary region.

Contenidos

Capítulo 1: **Introducción**

1.1. Antecedentes	1
1.1.1. Principio de acción de un varistor	3
1.1.2. Varistores de SnO ₂	4
1.1.3. Conducción eléctrica	8
1.2. Objetivos	10

Capítulo 2: **Procedimientos y técnicas empleadas**

2.1. Procedimiento para la preparación de los dispositivos	13
2.1.1. Preparación de varistores de SnO ₂ por mezcla directa de óxidos	13
2.1.2. Preparación de varistores de SnO ₂ por el método Pechini	15
2.2. Técnicas de caracterización empleadas	15
2.2.1. Dilatometría	16
2.2.2. Medidas de densidad	16
2.2.3. Medidas de área específica (ASAP)	16
2.2.4. Difracción de rayos X (DRX)	17
2.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	18
2.2.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	19
2.2.7. Microanálisis elemental (EDS)	19
2.2.8. Difracción de electrones de áreas seleccionadas (SAED)	19
2.2.9. Espectroscopía de resonancia paramagnética de electrones (EPR)	20
2.2.10. Análisis termogravimétrico (TGA)	20
2.2.11. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	21
2.2.12. Medidas de la conductividad eléctrica en función del campo eléctrico	21
2.2.13. Espectroscopía de impedancia (IS)	22

Capítulo 3: Efectos de la adición de óxidos de cinc o cobalto

3.1. Introducción	25
3.2. Selección de las condiciones de trabajo	26
3.3. Propiedades microestructurales	27
3.4. Propiedades eléctricas	32
3.5. Conclusiones	34

Capítulo 4: Efectos de la adición de óxido de niobio

4.1. Introducción	37
4.2. Propiedades microestructurales	38
4.3. Propiedades eléctricas	41
4.4. Conclusiones	43

Capítulo 5: Efectos de la adición de óxidos del tipo A_2O_3

5.1. Introducción	45
5.2. Sistema SZN-Fe_2O_3	47
5.2.1. Propiedades microestructurales	47
5.2.2. Propiedades eléctricas	50
5.3. Sistema SCN-Fe_2O_3	52
5.3.1. Propiedades microestructurales	52
5.3.2. Propiedades eléctricas	56
5.4. Sistema SCN-La_2O_3	59
5.4.1. Propiedades microestructurales	60
5.4.2. Propiedades eléctricas	62
5.5. Sistema SCN-Al_2O_3	65
5.5.1. Propiedades microestructurales	65
5.5.2. Propiedades eléctricas	69
5.6. Sistema SCN-Y_2O_3	71
5.6.1. Propiedades microestructurales	71
5.6.2. Propiedades eléctricas	75
5.7. Conclusiones	77

Capítulo 6: **Preparación de varistores por el método Pechini**

6.1. Introducción	81
6.2. Composiciones estudiadas	83
6.3. Características de los polvos	83
6.4. Características de las muestras sinterizadas	86
6.4.1. Propiedades microestructurales	86
6.4.2. Propiedades eléctricas	90
6.5. Contraste con los sistemas equivalentes obtenidos por mezcla de óxidos	91
6.6. Conclusiones	94

Capítulo 7: **Mecanismos de conducción y fenómenos de degradación**

7.1. Introducción	95
7.2. Desarrollo experimental	97
7.3. Mecanismos de conducción	98
7.4. Fenómenos de degradación	100
7.5. Conclusiones	105

Capítulo 8: Conclusiones generales	107
---	------------

Referencias	111
--------------------	------------

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Antecedentes

El término “cerámico” está confinado a aquellos materiales inorgánicos no metálicos que adquieren resistencia mecánica a través de un tratamiento térmico. Los materiales cerámicos encontraron su primera aplicación en la industria eléctrica como aislantes debido a su elevada resistividad y a su estabilidad al ser expuestos a climas extremos. Durante la primera mitad del siglo XX estas fueron las principales características que hicieron a los cerámicos útiles en aplicaciones eléctricas. El desarrollo de la electrónica y el uso masivo de radiorreceptores y aparatos telefónicos incentivó la investigación de las ferritas entre 1930 y 1950. Los cerámicos conductores como el carburo de silicio hallaron utilidad como elementos calefactores para hornos de hasta 1500 °C. Más adelante se advirtió que la resistividad de algunos materiales porosos era afectada por las propiedades de la atmósfera local. Esta sensibilidad pudo ser controlada y se inició la fabricación de detectores de gases tóxicos o inflamables. También se halló en la década del 30 que la resistividad eléctrica de los cerámicos basados en carburo de silicio y, más recientemente, en óxido de cinc era sensible al campo eléctrico aplicado. Esto condujo al desarrollo de materiales capaces de absorber excesos de energía durante incrementos súbitos de tensión en líneas de transmisión de alta tensión. A estos materiales que se caracterizan por comportarse como aislantes o como conductores según la tensión a la cual se hallan sometidos se los llamó varistores o resistores variables -*variable resistors*- (Moulson y Herbert, 1990).

Los varistores son cerámicos semiconductores de gran interés tecnológico debido a sus características tensión-corriente no lineales. Su función es la de proteger equipos

electrónicos contra posibles sobretensiones, como las que generan los rayos durante las tormentas eléctricas, dada la capacidad de los varistores de absorber grandes cantidades de energía. Pueden ser utilizados en corriente continua o en corriente alterna y en muy amplios rangos de tensión y corriente. Su gran versatilidad los ha hecho muy ventajosos en diversos sectores. La energía eléctrica es generada, transportada y distribuida en un intervalo de tensión que va desde cientos de voltios a cientos de kilovoltios. Por otro lado, para que el transporte resulte eficiente y económico, se lo lleva a cabo a altas tensiones, mientras que la utilización final de la energía se realiza entre 120 y menos de 1000 V. A todos estos niveles de tensión, sin importar cuán altos sean, el equipamiento empleado depende de la estabilidad de una tensión de operación normal ya que posee una capacidad limitada de soportar tensiones que superen ese nivel. Los sistemas de procesamiento de datos y telecomunicaciones operan con tensiones bajas, y el creciente uso de dispositivos de estado sólido los hace más susceptibles a sobretensiones. Todo incremento súbito de tensión representa una amenaza al funcionamiento normal y a la integridad del *hardware* de los equipos. Cada vez que se conecta o desconecta un circuito con capacitancia e inductancia, tiene lugar una súbita perturbación debido a que las corrientes y tensiones no alcanzan sus valores finales de manera instantánea. Los efectos de los rayos pueden ocurrir de dos maneras: contacto directo entre el curso del rayo y los conductores del sistema de interés, o por acoplamiento electromagnético debido a la radiación de una descarga cercana. Otra inevitable fuente de sobretensiones es la reflexión que ocurre al final o en discontinuidades en líneas de transmisión; incluso la descarga electrostática entre el cuerpo humano y algunos objetos puede introducir tensiones o corrientes en determinados circuitos. Por lo tanto, es necesario asegurar la supervivencia o la normal operación de los equipos eléctricos o electrónicos a través de dispositivos protectores apropiados.

Dado que los posibles excesos energéticos se deben a corrientes más que a tensiones, una opción razonable es la de permitir la división de la corriente a través de un camino alternativo. El divisor ideal debería oponer una impedancia muy baja a súbitos incrementos en la corriente pero una muy elevada frente a la corriente normal de operación del sistema. Estos requerimientos tan específicos se reconcilian en el hallazgo de dispositivos no lineales como los varistores (Levinson, 1986; Martzloff y Levinson, 1987).

1.1.1. Principio de acción de un varistor

Los varistores basados en ZnO fueron dados a conocer en el año 1969 desde Japón por Michio Matsuoka quien describió las propiedades esenciales de los varistores y despertó el interés de compañías como General Electric y Matsushita responsables de la producción en serie de estos dispositivos que continúan siendo ampliamente utilizados. El varistor presenta una alta resistencia siempre que el campo eléctrico al cual se halla sometido no supere un valor conocido como campo eléctrico de ruptura (E_r), mientras que para campos por encima de E_r , su resistencia disminuye apreciablemente. La Fig. 1.1 representa de manera cualitativa las características tensión-corriente donde se manifiestan tres regiones bien diferenciadas; la zona de pre-ruptura, la zona de ruptura y la región de disparo. En la zona llamada de pre-ruptura el varistor presenta una impedancia muy elevada; en esta región la conducción es dominada por los bordes de grano. En la región de ruptura, la relación entre la densidad de corriente y el campo eléctrico se reproduce según la expresión

$$J = kE^\alpha, \quad (1.1)$$

donde α es el coeficiente de no-linealidad cuyo valor es 1 para una resistencia óhmica e infinito para un varistor ideal y k una constante de proporcionalidad. Dado que α puede tomar valores muy altos (25-80 en varistores de ZnO comerciales y 5-50 en varistores de SnO₂), la densidad de corriente puede incrementarse varios órdenes de magnitud con pequeños cambios en la tensión aplicada. En la tercera zona, la de disparo, el dispositivo se comporta como una resistencia óhmica y la conducción se realiza a través de los granos (Clarke, 1999; Gupta, 1990; Matsuoka, 1969 y 1981). El grado de no-linealidad se determina por la verticalidad de la curva J - E en la región no-lineal o de ruptura; cuanto mayor sea la pendiente de la curva en esta región, más eficiente será el dispositivo.

Para explotar sus propiedades no-lineales, los varistores se conectan en paralelo con el equipo que se desea proteger como se muestra en la Fig. 1.2. Se debe seleccionar cuidadosamente el varistor de acuerdo con las necesidades de manera que bajo condiciones normales de operación trabaje en la zona de pre-ruptura, pasando a través de él una densidad de corriente de fuga (J_f) muy baja. De este modo, durante su funcionamiento regular, el varistor se comporta como un aislante con un consumo ínfimo de energía eléctrica. Sin embargo, cuando la tensión excede la tensión de ruptura

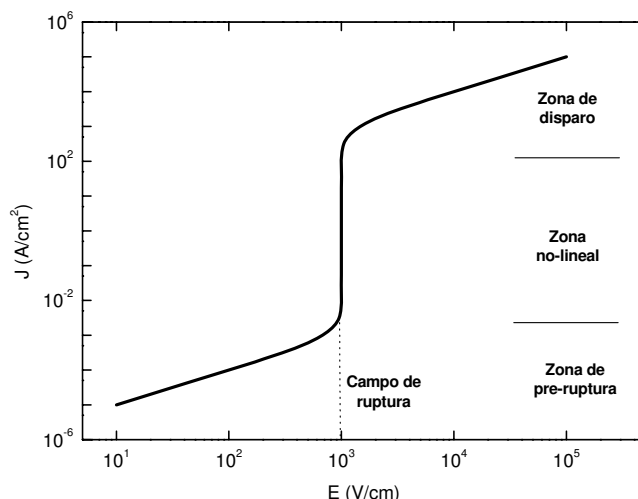


Fig. 1.1. Curva característica de densidad de corriente (J) en función del campo eléctrico aplicado (E).

nominal o de diseño, la conductividad del varistor aumenta considerablemente absorbiendo la corriente y el exceso de energía y, cuando la tensión vuelve a su valor normal, el varistor retorna a su estado altamente resistivo. Usualmente, esta vuelta al estado de baja conductividad es reversible, pero existe también la posibilidad de degradación ante una carga elevada (Gupta, 1990).

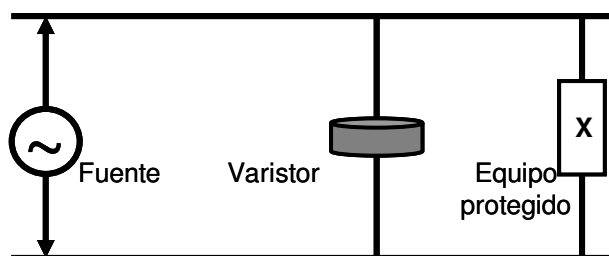


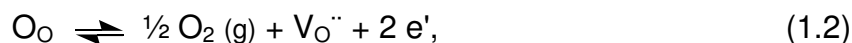
Fig. 1.2. Esquema de protección a través de un varistor.

1.1.2. Varistores de SnO₂

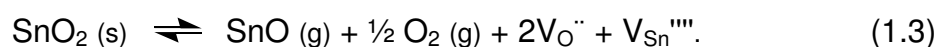
Sidnei Pianaro y colaboradores observaron por primera vez en 1995 la respuesta eléctrica no lineal de los materiales cerámicos densos basados en óxido de estaño IV (SnO₂). Así como los basados en ZnO, los varistores de SnO₂ son materiales multicomponentes de una alta complejidad, generalmente producidos mediante las técnicas usuales empleadas en cerámica, cuyo comportamiento eléctrico depende de la microestructura y de ciertos procesos que ocurren en los bordes de grano. La composición típica propuesta por Pianaro consta de 98,9% en mol de SnO₂, 1% en mol

de CoO, 0,05% en mol de Nb₂O₅, y 0,05% en mol de Cr₂O₃ (Pianaro *et al.*, 1995). La composición del material y el proceso de fabricación son los factores más importantes que influyen en las propiedades de los dispositivos electrocerámicos.

El dióxido de estaño cristaliza en una estructura tetragonal tipo rutilo -casiterita-. Es un semiconductor de amplia banda prohibida (~3,5 eV) con la banda de valencia del orbital 2p del O llena y la banda de conducción del orbital 5s del Sn vacía, por lo que el SnO₂ puro es un buen aislante a temperatura ambiente. Sin embargo, dado que tanto los cristales naturales como los sintéticos son deficientes en oxígeno, las vacancias de oxígeno son compensadas por electrones en la banda de conducción según



donde se emplea la notación de Kröger-Vink, por lo cual se clasifica al SnO₂ como un semiconductor tipo *n*. Debido al carácter covalente del enlace Sn-O, el cual inhibe la difusión en estado sólido, el dióxido de estaño no densifica por sí mismo y sólo es posible alcanzar densidades del 60% de la densidad teórica. (Hozer, 1994; Kamp *et al.*, 2001; Moulson y Herbert, 1990). Los mecanismos de transporte de materia en SnO₂ actúan por difusión superficial a temperaturas por debajo de 800 °C; por encima de esa temperatura el principal mecanismo activo es el de evaporación-condensación que no conduce a la densificación. Este mecanismo tiene lugar debido a la facilidad con que el óxido se evapora a temperaturas elevadas según la siguiente reacción:



El polvo de SnO₂ compactado no sufre una contracción masiva a menos que se aplique presión durante el tratamiento térmico, aunque otra posibilidad económicamente viable es la de añadir ciertos óxidos de metales de transición que, a través de la formación de una solución sólida a la temperatura de sinterización, crean los defectos necesarios para mejorar la densificación y el crecimiento de los granos (Bueno *et al.*, 2003; Kamp *et al.*, 2001; Leite *et al.*, 2001). La no densificación del dióxido de estaño por sí mismo, propiedad desfavorable en la síntesis de varistores, es la que lo ha convertido en un candidato ideal en el campo de los sensores de gases.

Básicamente, los varistores son producidos mediante un proceso de sinterizado que permite obtener un material con densidad próxima a la teórica y con una microestructura homogénea de granos de óxido de estaño con defectos atómicos e iones metálicos provenientes de los aditivos segregados en los bordes de grano (Bueno *et al.*, 2001). El óxido de estaño con la adición de otros óxidos de metales de transición, en concentraciones molares que no superan el 1%, son molidos y mezclados en medio alcohólico. Luego de una etapa de evaporación del alcohol y secado, se prensa el polvo en forma de cilindros del tamaño deseado. El prensado suele hacerse de dos maneras diferentes: uniaxialmente o isostáticamente. Las piezas son llevadas a un horno eléctrico a temperaturas entre 1000 y 1400 °C con el fin de obtener un material de muy alta densidad. Las características del tratamiento térmico, como temperatura, velocidades de calentamiento y de enfriamiento y atmósfera, son tan determinantes de las propiedades del dispositivo como lo es la combinación de óxidos aditivos seleccionada. Por último, se deposita una película de plata sobre ambas caras en carácter de electrodos. La microestructura final consiste de granos semiconductores de SnO₂ unidos entre sí por bordes de grano enriquecidos en algunos de los cationes provenientes de los aditivos. Contrariamente a lo que ocurre con los varistores de ZnO donde se observa la formación de partículas de estructura tipo espinela (Zn₇Sb₂O₁₂), no ha sido detectada la presencia de fases minoritarias mediante difracción de rayos X. Por otro lado, en los varistores basados en SnO₂ no se observó la presencia de una fase intergranular similar a la detectada en los varistores basados en ZnO mediante microscopía electrónica de barrido. Recientemente, mediante estudios por microscopía electrónica de transmisión asistida por análisis microelemental, se ha reportado la presencia de fases minoritarias en la microestructura de los varistores de dióxido de estaño. Si bien se hallaron partículas de Co₂SnO₄ y Pr₂Sn₂O₇ en bordes de grano, aún no se ha dado una explicación definitiva acerca de su influencia sobre las propiedades eléctricas. Simões y colaboradores han sugerido que el exceso de precipitados perjudica severamente el comportamiento no lineal debido a un incremento en la corriente de fuga como consecuencia del secuestro de aditivos por parte de los precipitados (Oliveira *et al.*, 2003; Simões *et al.*, 2002; Varela *et al.*, 1999). La presencia de partículas en la microestructura puede inhibir el crecimiento de los granos al bloquear el movimiento de los bordes de grano y así modificar indirectamente las propiedades eléctricas del material realmente deseado.

En los últimos años se han estudiado sistemáticamente diversas composiciones que incluyen óxidos de cinc, cobalto, manganeso, tántalo, bismuto, lantano, cerio, hierro y praseodimio, entre otros, en concentraciones molares que no superan el 1% (Antunes *et al.*, 1998 y 2002; Bueno *et al.*, 2002; Menegotto *et al.*, 2002; Oliveira *et al.*, 2002; Pianaro *et al.*, 1997). Existe una marcada tendencia a que los iones de gran tamaño segreguen en los bordes de grano, mientras que aquellos de tamaño similar al del ion Sn^{+4} difundan dentro del grano ocupando sitios sustitucionales en la red. Se ha comprobado que óxidos tales como MnO_2 , Co_3O_4 , CoO y ZnO estimulan la sinterización y el crecimiento de grano en el SnO_2 mediante la creación de vacancias de oxígeno (V_{O}) que permiten el transporte de materia a través de la red, mientras que el CuO favorece la sinterización por la formación de una fase líquida (Bonnet *et al.*, 1996; Castro y Aldao, 1998; Dolet *et al.*, 1995; Gouvêa *et al.*, 1998; Lalande *et al.*, 2000; Varela *et al.*, 1988 y 1999). A través de mediciones por dilatometría y espectroscopía de impedancias durante el sinterizado se pudo establecer que son las vacancias de oxígeno creadas por la disolución de iones cobalto en la red del SnO_2 las especies que controlan la velocidad de densificación del material (Muccillo *et al.*, 1997). Por otro lado, el incremento en el contenido de óxidos como Nb_2O_5 y Ta_2O_5 lleva a una disminución en el tamaño de los granos. Estos óxidos, cuyos cationes se encuentran en estado de oxidación superior al del Sn^{+4} , actúan como donores de electrones a la banda de conducción del SnO_2 y reducen la resistividad global, mientras que se ha propuesto que son los cationes que superan en gran medida el radio iónico del Sn^{+4} los principales responsables de la formación de la barrera de potencial entre granos. Estos cationes provienen de óxidos como La_2O_3 , Pr_2O_3 y Bi_2O_3 , entre otros (Antunes *et al.*, 1998 y 2000; Brito *et al.*, 1993; Oliveira *et al.*, 2002; Pianaro *et al.*, 1997; Varela *et al.*, 1998). En conclusión, los aditivos o dopantes pueden agruparse en tres grupos; unos solubles en la red que estimulan la densificación del dióxido de estaño, otros también solubles que afectan la resistividad de los granos y otros que proveen iones voluminosos insolubles que segregan en bordes de grano y confieren al material propiedades eléctricas no lineales.

La distribución de defectos en los bordes de grano está determinada por la naturaleza de los aditivos y por las características del tratamiento térmico; temperatura y velocidad de enfriamiento. Asimismo, la atmósfera en la cual se lleva a cabo el tratamiento tiene una notable influencia sobre las propiedades eléctricas. Se alcanzaron valores de α muy altos por sinterizado en corriente de aire u oxígeno. Se

determinó que la reducción en la presión parcial de oxígeno lleva a un aumento de la corriente de fuga y a una reducción del coeficiente de no linealidad (Bueno *et al.*; 2001, Cássia-Santos *et al.*, 2001). Debido a que la tensión de ruptura y el coeficiente de no linealidad dependen del tipo y del contenido total de óxidos aditivos así como del tratamiento térmico seleccionado, es posible ejercer un control sobre las propiedades del dispositivo ajustando convenientemente estos parámetros para producir varistores de SnO₂ apropiados para diversas aplicaciones. Este nuevo sistema presenta algunas ventajas frente al exitoso varistor de ZnO; una de ellas es la posibilidad de diseñar dispositivos de menor tamaño para aplicaciones en alta tensión. Esta no es una ventaja menor si se consideran las dificultades que se presentan durante la conformación de piezas cilíndricas homogéneas y densas a partir de polvos cerámicos.

1.1.3. Conducción eléctrica

Las primeras observaciones que hicieron pensar en que el comportamiento no lineal de los varistores de ZnO estaba asociado con las características de los bordes de grano fueron que el campo eléctrico de ruptura aumentaba linealmente con el espesor del dispositivo y que, por el contrario, disminuía linealmente a medida que se incrementaba el tamaño de los granos. Se pudo establecer que la conductividad estaba determinada por las particularidades de las barreras de potencial formadas entre los granos de la matriz, las cuales reducen la conductividad eléctrica del material (Hozer, 1994).

Las propiedades eléctricas del sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅.Cr₂O₃ propuesto por Pianaro fueron explicadas en base a la formación de barreras de potencial tipo Schottky en bordes de grano tal como ocurre en los varistores de ZnO. Los granos de SnO₂ son semiconductores tipo *n* mientras que la región de borde de grano presenta una alta concentración de defectos, intrínsecos y extrínsecos, que agotan de portadores el interior del semiconductor a ambos lados del borde de grano y llevan a la formación de una doble barrera de potencial tipo Schottky (Gupta, 1990; Pianaro *et al.*, 1995). Un mecanismo probable de formación de las barreras de potencial involucra la presencia de iones de metales de transición en las proximidades del borde de grano. Debido a que generalmente estas especies poseen varios estados de oxidación disponibles, facilitan el enriquecimiento en oxígeno del borde de grano; incluso durante el sinterizado en atmósfera de O₂ estos iones alcanzarían sus estados de oxidación más altos favoreciendo en mayor extensión la captura de oxígeno por parte de la unión entre

granos. De esta manera, los electrones se localizarían en la superficie de los granos dando lugar a una superficie de carga negativa. Para mantener la neutralidad eléctrica local, los estados superficiales deben ser compensados con defectos positivos (donores) a ambos lados del borde de grano, lo que da origen a zonas de agotamiento de electrones y a la conformación de una barrera de potencial tipo Schottky como la representada en la Fig. 1.3 (Bueno *et al.*, 2001; Clarke, 1999).

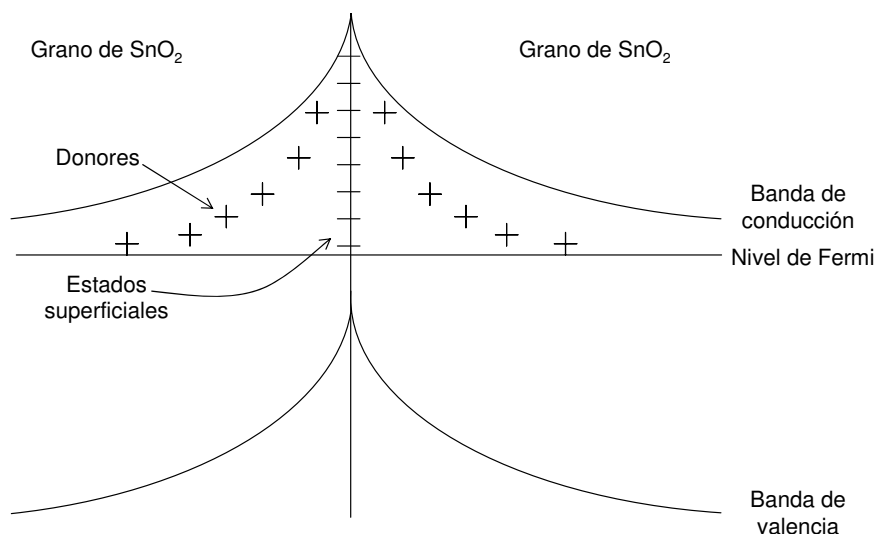


Fig. 1.3. Estructura electrónica entre granos semiconductores.

Cuando se aplica un campo eléctrico entre ambas caras del dispositivo, la situación cambia como se ve en la Fig. 1.4. Se ha sugerido que para campos bajos los electrones pueden *saltar* la barrera si el campo la baja lo suficiente como para que éstos sean activados térmicamente a través de ella. En cambio, a campos altos, debido a que disminuye la resistividad del material, los electrones pueden atravesar la barrera hacia la zona de agotamiento por efecto túnel (Moulson y Herbert, 1990).

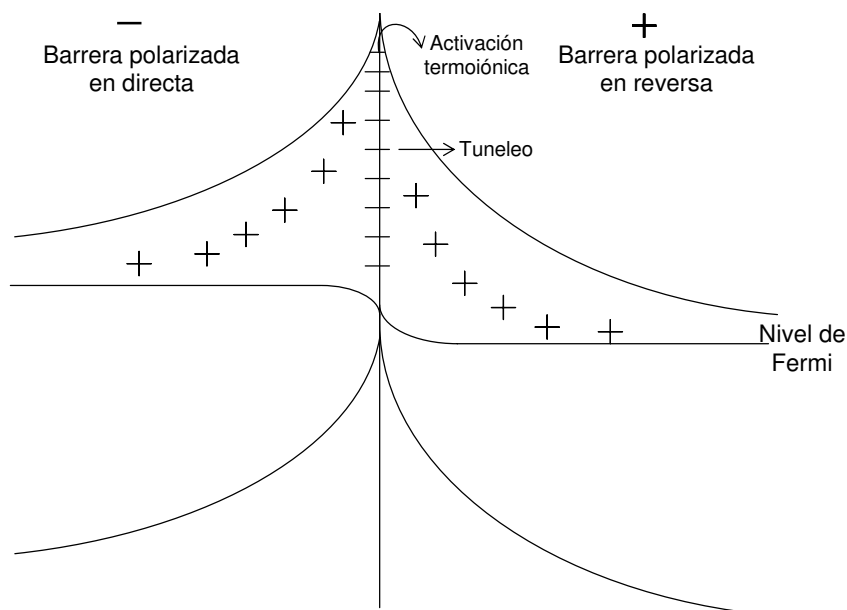


Fig. 1.4. Estructura electrónica entre granos semiconductores con un campo eléctrico aplicado.

Al presente, los mecanismos de conducción y de degradación de los varistores de SnO_2 no están perfectamente establecidos. Probablemente la conducción involucre una combinación de mecanismos y, de acuerdo con las condiciones del medio, temperatura y campo eléctrico aplicado, sea uno de ellos el que predomine. Algunos investigadores aceptan que a bajas tensiones, en la zona de pre-ruptura, el mecanismo responsable de la conducción es la excitación térmica sobre la barrera (Gupta, 1990; Leite *et al.*, 1999). Otros, consideran que la conducción por efecto túnel es el mecanismo dominante (Castro y Aldao, 1993 y 1997). Sólo a través de sistemáticos y extensos estudios podrá emerger la completa comprensión del problema y el acuerdo entre las diferentes hipótesis.

1.2. Objetivos

El objetivo central de este trabajo de tesis es el de desarrollar y caracterizar varistores cerámicos basados en SnO_2 con la adición de diversos óxidos metálicos. Los objetivos particulares son:

- Correlacionar la microestructura desarrollada con el tipo de defectos atómicos creados por los óxidos empleados como aditivos y verificar la formación o no de solución sólida.

- Determinar la influencia sobre la microestructura y las propiedades eléctricas de especies con radios iónicos menores y mayores al del Sn^{+4} con el fin de obtener dispositivos diseñados de acuerdo con necesidades específicas.

- Estudiar dos de las distintas rutas empleadas en la obtención de varistores de SnO_2 (mezcla directa de óxidos y método Pechini) y establecer las ventajas y las limitaciones de cada una a través de la caracterización de los dispositivos obtenidos.

- Evaluar los mecanismos que dominan la conducción eléctrica en varistores de SnO_2 así como los fenómenos de degradación debidos a la aplicación de un campo eléctrico constante.

CAPÍTULO 2

Procedimientos y técnicas empleadas

2.1. Procedimiento para la preparación de los dispositivos

En esta tesis se utilizaron dos procedimientos distintos para la preparación de varistores de SnO₂. Por un lado se utilizó la mezcla directa de óxidos partiendo de SnO₂ comercial con la incorporación de los óxidos aditivos de interés. Por otro lado se implementó el método de síntesis Pechini para la obtención del SnO₂ dopado.

2.1.1. Preparación de varistores de SnO₂ por mezcla directa de óxidos

Los sistemas estudiados en este trabajo fueron preparados a partir de óxidos de grado analítico de elevada pureza (Tabla 2.1). El dióxido de estaño utilizado presenta una gran homogeneidad en el tamaño de sus partículas como se observa en la Fig. 2.1. Luego de pesar los óxidos en las proporciones deseadas para cada composición y de homogeneizar mediante molienda en mortero de ágata, se los dispersó en 500 ml de 2-propanol (Raudo) agitando durante 5 minutos a 6000 rpm. Las dispersiones se secaron en estufa a 65 °C durante 48 h y los polvos resultantes fueron tamizados a través de una malla de 43 μm. Posteriormente, se prensaron pastillas de 12 mm de diámetro y de 1 mm de espesor aproximadamente aplicando presión uniaxial. Se seleccionó la máxima presión (150 Kg.cm⁻²) que permitió obtener pastillas sin defectos superficiales como grietas o delaminaciones. También se realizó un estudio comparativo entre los métodos de prensado uniaxial e isostático, seleccionándose el primero debido a que no se observaron diferencias sustanciales en la microestructura de las muestras sinterizadas. Por último, las pastillas fueron sinterizadas en un horno Carbolite RHF17/6S a 1300 °C durante 2 h en atmósfera estática de aire con

velocidades de calentamiento y enfriamiento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La Fig. 2.2 resume el procedimiento experimental puesto en práctica.

Tabla 2.1. Características de los óxidos precursores empleados.

	Pureza (%)	Tamaño medio de partícula (μm)
SnO_2 (Aldrich)	99,9	<0,2
ZnO (Mallinkdrot)	>99	-
CoO (Aldrich)	99,9	-
Co_3O_4 (Merk)	>98	-
Nb_2O_5 (Fluka AG)	99,9	-
Fe_2O_3 (Baker)	>98	-
La_2O_3 (Anedra)	99,99	-
Al_2O_3 (Riedel)	N/d	-
Y_2O_3 (Sigma)	99,9	-

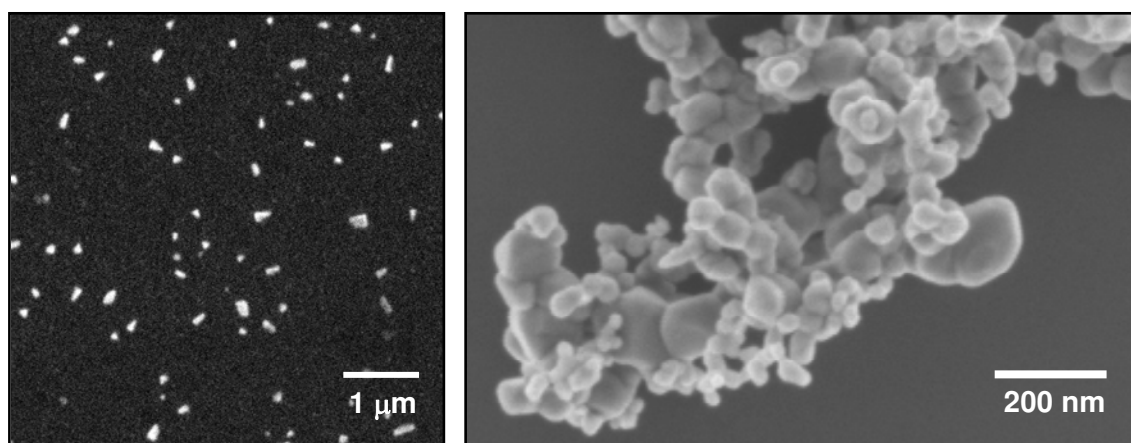


Fig. 2.1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del SnO_2 Aldrich utilizado como precursor.

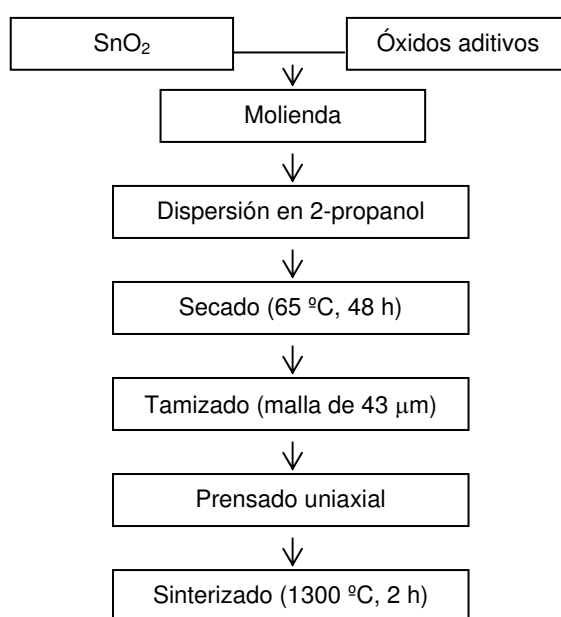


Fig. 2.2. Ruta de obtención de varistores por mezcla directa de óxidos.

2.1.2. Preparación de varistores de SnO₂ por el método Pechini

Se empleó SnCl₂·2H₂O (Baker, >98%) como fuente de estaño y Co(OCOCH₃)₂·4H₂O (Acros Organics, 97%), La(OCOCH₃)₃·xH₂O (Aldrich, 99,9%) y Fe(NO₃)₃·9H₂O (Sigma, >98%) como fuentes de Co, La y Fe, respectivamente, mientras que el niobio fue adicionado directamente como óxido (Nb₂O₅, Fluka AG, 99,9%).

El dióxido de estaño se preparó mediante la adición de hidróxido de amonio (NH₄OH) a una solución ácida (HNO₃) de cloruro de estaño II (SnCl₂). El SnO₂ precipitó a pH próximo a 6,25. Dado que la presencia de iones cloruro (Cl⁻) en las mezclas afecta de manera adversa la sinterabilidad de los polvos resultantes, se llevó a cabo una serie de lavados con solución acuosa de dietilamina 0,01 M hasta la reacción negativa entre las aguas de lavado y una solución concentrada de nitrato de plata (AgNO₃). La dispersión obtenida de SnO₂ en agua fue adicionada a una solución de ácido cítrico en etilenglicol en una relación molar 1:4. Seguidamente, se añadieron los aditivos necesarios en forma de soluciones alcohólicas de sus sales, acetatos o nitratos. Debido a la falta de sales de niobio convenientes para esta ruta de síntesis, el Nb fue adicionado en forma de óxido. Se dejaron envejecer las mezclas durante 24 horas con agitación constante para favorecer la formación de los citratos metálicos. Luego, se adicionó gota a gota una solución concentrada de NH₄OH hasta obtener una solución cristalina. Esta es la etapa más importante del proceso ya que la disolución de los componentes asegura la homogeneidad y la composición. Luego se evaporó la solución hasta la formación de una resina negra de muy alta viscosidad. Posteriormente, la resina fue pre-calcinada a 350 °C durante 12 horas y, por último, la materia orgánica fue eliminada por calcinación a 650 °C durante 4 horas. La temperatura de calcinación fue determinada a partir de análisis termogravimétricos (ATG).

Los polvos obtenidos fueron molidos en atrición para disminuir el tamaño de las partículas y luego fueron prensados uniaxialmente a 150 Kg.cm⁻² para obtener pastillas de 12 mm de diámetro y 1 mm de espesor, aproximadamente. Las muestras fueron sinterizadas en atmósfera estática de aire a 1350 °C durante 2 h con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 3 °C.min⁻¹.

2.2. Técnicas de caracterización empleadas

En este apartado se hace una descripción general de las técnicas y métodos experimentales utilizados durante el transcurso de esta tesis.

2.2.1. Dilatometría

La técnica permite seguir las modificaciones unidimensionales (expansión o contracción) que ocurren en la muestra a lo largo de un régimen de temperatura controlado. Mediante análisis dilatométricos es posible establecer la temperatura óptima para llevar a cabo el tratamiento térmico; es decir, aquella que permita conseguir la mayor contracción posible que dará lugar a una estructura consolidada. Para este fin, se prensaron pastillas de 8 mm de diámetro y 5 mm de espesor y se sometieron a una tasa de calentamiento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera estática de aire en un dilatómetro Netzsch 402E.

2.2.2. Medidas de densidad

El método de Arquímedes permite determinar la densidad de materiales sólidos. En este método se emplea una balanza hidrostática para pesar en primera instancia el sólido en aire y, posteriormente, sumergido en un líquido de densidad conocida. El líquido empleado para medir la densidad aparente de pastillas sinterizadas fue agua destilada y la temperatura de trabajo se mantuvo en el rango de 20 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se aplicó la relación

$$\rho = \frac{P_{\text{aire}}}{P_{\text{sat.}} - P_{\text{agua}}} \rho_{\text{agua}}, \quad (2.1)$$

donde P_{aire} es el peso del sólido en aire, P_{agua} corresponde a la lectura del peso del sólido sumergido en agua, $P_{\text{sat.}}$ es el peso del sólido medido en aire luego de haber estado sumergido durante 10 minutos en agua y ρ_{agua} es la densidad del agua a la temperatura del laboratorio.

2.2.3. Medidas de área específica (ASAP)

Se determinó la superficie específica de polvos preparados por mezcla directa de óxidos y por el método Pechini. Se aplicó el método volumétrico de adsorción de gases de Brunauer, Emmett y Teller (BET) que consiste en determinar el volumen de gas necesario para recubrir completamente la superficie del sólido con una capa monomolecular de N_2 . Entre las hipótesis que asume este modelo, se puede mencionar que desprecia las heterogeneidades en la superficie del sólido, lo cual es importante en la determinación del tamaño medio de poros, y la interacción entre las

moléculas adsorbidas que modifican las isotermas a altas presiones. Por ello, el método es confiable en el intervalo de presiones relativas entre 0,05 y 0,35 (Santilli *et al.*, 1993). Se utilizó un equipo Micrometrics ASAP 2010.

2.2.4. Difracción de rayos X de polvo (DRX)

La difracción de rayos X de polvo es probablemente la técnica más comúnmente empleada en la caracterización de materiales que presentan cierto grado de cristalinidad. La posición y la intensidad de las señales permiten identificar la presencia de diferentes fases cristalinas en un sistema dado. La técnica permite estudiar la formación de soluciones sólidas a través del cálculo de los parámetros de la celda unidad de la fase de interés y observar sus variaciones en función de los aditivos empleados.

Los parámetros a y c de la red tetragonal del SnO_2 fueron calculados aplicando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.2)$$

donde d es el espaciado interplanar y h , k y l son los índices de Miller asociados a ese espaciado. Si se tienen en cuenta las señales correspondientes a los planos (110) y (101), señales de mayor intensidad en el difractograma del SnO_2 , al operar algebraicamente, se llega a que

$$a = \sqrt{2}d_{(110)} \quad (2.3)$$

y

$$c = \left(\frac{1}{d_{(101)}^2} - \frac{1}{2d_{(110)}^2} \right)^{-1/2}. \quad (2.4)$$

Finalmente, el volumen de la celda unidad V es igual a a^2c .

Entre las diferentes fuentes de error que afectan la determinación de los parámetros de red a y c , el desplazamiento vertical en el montaje de la muestra es el de mayor importancia dado que un espesor de muestra inapropiado provoca un desplazamiento asimétrico neto del patrón de difracción. La magnitud del error en la

posición de una señal ($\Delta(2\theta)$) expresada en radianes, está dada por la siguiente relación (Bish y Post, 1989):

$$\Delta(2\theta) = -\frac{2S}{R} \cos(\theta), \quad (2.5)$$

donde S es el desplazamiento de la muestra y R el radio del goniómetro, ambos expresados en unidades coherentes. Por ejemplo, para un goniómetro de radio 20 cm, un espesor de muestra de 50 μm por debajo del portamuestras introduce un desplazamiento de 0,027^o de 2θ en una hipotética señal a 35^o. No obstante, es posible minimizar el error en la determinación de la posición de un pico empacando la muestra en polvo dentro del orificio del portamuestras verificando que la superficie de la muestra esté nivelada con la superficie del portamuestras.

Las muestras sinterizadas fueron molidas en mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo finamente dividido. Los análisis se realizaron en un difractómetro Philips PW 1830/40 con radiación de CoK_{α} , ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$) y se empleó siempre el mismo portamuestras.

2.2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microestructura de las muestras sinterizadas y los polvos con los que fueron conformadas fueron estudiados con SEM empleando los microscopios Philips 505, Topcom SM-300, Jeol JSM-6460LV y Zeiss – Supra 35 equipado con una fuente de emisión por efecto túnel (*field emission gun*). Estos fueron operados en el modo de electrones secundarios (SE) mediante el cual se obtiene una resolución apropiada para el estudio morfológico de superficies cerámicas. En determinados casos se trabajó también en el modo de electrones retrodispersados (BSE) que permite, a través del contraste en la imagen, distinguir fases de distinta composición.

Las muestras en polvo fueron dispersadas en 2-propanol en un baño ultrasónico entre cinco y diez minutos. Una gota de esa dispersión fue depositada sobre un portaobjetos de microscopio y, una vez evaporado el solvente, se metalizó con una película de oro de unas pocas decenas de angstroms.

Las pastillas sinterizadas fueron pulidas con papel de SiC y pasta de diamante con tamaño medio de partícula de 3 μm . Un tratamiento térmico de 15 minutos a 50 °C por debajo de la temperatura de sinterización fue suficiente para obtener un contraste

aceptable entre las diferentes regiones presentes en las microestructuras estudiadas. También fue necesario depositar una película de oro sobre estas muestras.

Esta técnica permitió establecer una relación entre los aditivos empleados y el desarrollo de la microestructura. Se verificó la presencia de fases secundarias en muestras sinterizadas y se determinó el tamaño medio de grano a través del método de las intercepciones propuesto por Mendelson (Mendelson, 1969).

2.2.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica brinda información sobre el tamaño y la forma de las partículas que conforman la microestructura en la escala de los diámetros atómicos. Es posible detectar defectos atómicos en áreas de unos pocos nanómetros de diámetro. Pastillas sinterizadas de caras planas y paralelas fueron cortadas en discos de 3 mm de diámetro con un cortador ultrasónico y luego fueron pulidas con papel de SiC hasta un espesor de 100 μm . Posteriormente se llevó a 30 μm el espesor del centro de la pastilla mediante un afinador cóncavo. Por último, para conseguir regiones transparentes a los electrones, la muestra fue sometida a la acción abrasiva de un afinador iónico operado con una diferencia de potencial de 4 kV en cada cañón. Se utilizó un microscopio Philips CM200 y se trabajó con una aceleración del haz de 200 kV en los modos de campo claro y campo oscuro o de alta resolución (HRTEM).

2.2.7. Microanálisis elemental (EDS)

El estudio de la distribución de energía de los rayos X generados por la dispersión inelástica de electrones es de utilidad para el reconocimiento de los elementos que conforman la muestra o una región nanométrica de ella. Se emplearon equipos EDAX y PGT acoplados a los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión, respectivamente.

2.2.8. Difracción de electrones de áreas seleccionadas (SAED)

Mediante el registro de patrones de difracción de electrones se obtiene información cristalográfica acerca del arreglo de los átomos en la estructura y de su grado de orden. Los patrones permiten establecer si el material bajo estudio es amorfo, monocristalino o policristalino, permite calcular espaciados interplanares y determinar la orientación cristalográfica de una región específica.

Se registraron los patrones de difracción de electrones de áreas seleccionadas de diversas muestras. Para la determinación de los espaciados interplanares se aplicó la relación fundamental en un patrón de difracción dada por la ecuación (2.6), donde R es una distancia medida en el patrón de difracción relacionada con un dado espaciado interplanar d en el cristal y λL ($2,32 \times 10^{-12} \text{ m}^2$) es la constante del microscopio (Williams, 1996).

$$Rd = \lambda L. \quad (2.6)$$

2.2.9. Espectroscopía de resonancia paramagnética de electrones (EPR)

Se realizó la caracterización de la química de defectos en muestras sinterizadas mediante un equipo Bruker ER-200 (Banda X). Se trabajó con una frecuencia (ν) de 9,62 GHz y con un barrido de campo magnético (B) entre 550 y 6550 G. Se asumió que la señal correspondiente a las vacancias de oxígeno paramagnéticas (V_O^\cdot) aparece alrededor de $g = 1,9$ (Di Nola *et al.*, 1993), siendo

$$g = 714,45 \frac{\nu(\text{GHz})}{B(\text{G})}. \quad (2.7)$$

A partir de las intensidades doblemente integradas (DII) de las señales se halló la concentración relativa de V_O^\cdot . Las DII se calcularon según la siguiente relación (Murugaraj *et al.*, 1986):

$$DII = \frac{hw^2}{mGA\sqrt{P}}, \quad (2.8)$$

donde h y w son la altura y el ancho de la señal respectivamente, m es la masa de muestra en polvo, G es la ganancia, A la amplitud de la señal del equipo y P su potencia.

2.2.10. Análisis termogravimétrico (TGA)

Este análisis da información acerca de las pérdidas o ganancias de peso que pudieran acontecer en un dado sistema cuando se lo somete a un calentamiento controlado en

temperatura y atmósfera. Mediante este método fue posible establecer la temperatura de calcinación necesaria para asegurar la completa eliminación de la materia orgánica de las muestras preparadas por el método Pechini.

Las termogravimetrías se llevaron a cabo con un flujo de aire de $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y con rampas de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Se emplearon portamuestras de Pt y una masa de 10 mg aproximadamente. Se empleó el equipo Shimadzu TGA-50 acoplado a un analizador térmico TA-50WSI.

2.2.11. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja brinda información sobre los grupos funcionales y sobre la estructura de las especies presentes en una muestra determinada a través de la excitación de sus estados vibracionales. Esta técnica fue utilizada con el objetivo de establecer la presencia de residuos de naturaleza orgánica en los polvos calcinados obtenidos a través del método Pechini. Se utilizó un equipo Mattson modelo Génesis II con una resolución de 2 cm^{-1} .

2.2.12. Medidas de la conductividad eléctrica en función de la tensión aplicada

Las propiedades eléctricas fueron estudiadas en pastillas sinterizadas de 1 cm de diámetro y 1 mm de espesor, aproximadamente, sobre las que se depositó una película de pintura de plata sobre ambas caras a modo de electrodos. Se registraron las curvas características de densidad de corriente (J) en función del campo eléctrico aplicado (E) a temperatura ambiente empleando una fuente de tensión y medición Keithley 237. El campo eléctrico de ruptura (E_r) fue medido a $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y el coeficiente de no linealidad α se calculó según la ecuación (2.9),

$$\alpha = \left(\log \frac{E_{10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}}}{E_r} \right)^{-1}, \quad (2.9)$$

donde $E_{10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}}$ es el campo eléctrico medido a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Gupta, 1990). Dado que la tensión de ruptura para cada grano de la muestra debería ser compatible con el ancho de banda del SnO_2 de 3,5 V aproximadamente, se calculó el porcentaje de barreras eléctricamente activas (BEA) para cada muestra a partir de la ecuación (2.10).

$$\%BEA = \frac{V_b}{3,5} 100, \quad (2.10)$$

con

$$V_b = V_r \frac{d}{e}, \quad (2.11)$$

donde V_b es la tensión de ruptura por barrera, V_r es la tensión de ruptura de la muestra medida a 1 mA.cm^{-2} , e es el espesor de la muestra y d el tamaño medio de grano (Leite *et al.*, 1999).

2.2.13. Espectroscopía de impedancia (IS)

A diferencia de las técnicas de corriente continua la espectroscopía de impedancia permite obtener separadamente los valores de resistencia (R) y capacidad (C) asociados al interior del grano, a los bordes de grano y a los electrodos en materiales cerámicos. La técnica es de utilidad en la detección y caracterización de regiones semiconductoras en muestras que son, en general, eléctricamente aislantes y consiste en determinar las componentes real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia aplicando una tensión alterna de frecuencia conocida.

La caracterización de las propiedades eléctricas se complementó a través del estudio de la respuesta en frecuencia sobre pastillas de 1 cm de diámetro y 1 mm de espesor, aproximadamente, pintadas con una película de pintura de plata sobre ambas caras. Se realizaron estudios en el rango de frecuencias de 20 Hz a 1 MHz entre 20 y 180 °C con un impedancímetro HP 4284A.

Para el análisis de los resultados es conveniente disponer de un circuito equivalente que represente el comportamiento del sistema. El circuito consiste en una combinación de elementos R y C conectados en serie y/o en paralelo que permite ajustar los resultados obtenidos y representar los fenómenos de polarización y migración de cargas que ocurren en los materiales cerámicos (Sinclair *et al.*, 2000). Generalmente, los varistores cerámicos conocidos pueden ser representados con un circuito equivalente de dos elementos RC en paralelo conectados en serie como se ilustra en la Fig. 2.4. El elemento $R_g C_g$ modela la respuesta de los granos, mientras que el $R_{bg} C_{bg}$ la de los bordes de grano. En algunos casos es posible detectar la presencia de otras regiones electroactivas como por ejemplo, los contactos superficie-

electrodo, que pueden representarse por otro elemento RC conectado en serie con los de la Fig. 2.4 (Morrison *et al.*, 2001).

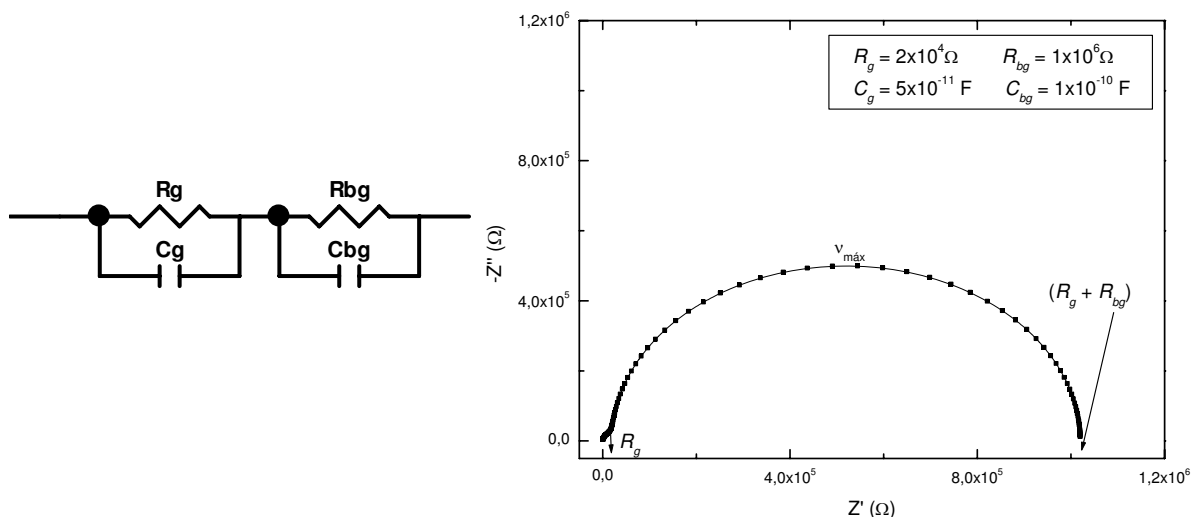


Fig. 2.4. Circuito equivalente que reproduce el comportamiento de varistores basados en SnO_2 y gráfico de $-Z''$ versus Z' simulado a partir de los parámetros indicados en el recuadro.

Cada uno de los elementos RC debe dar lugar a un semicírculo en un gráfico de las componentes real e imaginaria de la impedancia. El arco a altas frecuencias (valores de Z' bajos) corresponderá a la respuesta del elemento $R_g C_g$ y el arco a bajas frecuencias (valores de Z' altos) a la del elemento $R_{bg} C_{bg}$. Los valores de R_g y R_{bg} pueden ser extraídos de las intercepciones de cada arco con el eje de las abscisas (Z'). Dado que la resistencia de los granos ($R_g \sim 10\text{-}10^2 \Omega$) es mucho menor que la de los bordes de grano ($R_{bg} \sim 10^6 \Omega$), en las curvas de impedancia de los sistemas estudiados el arco correspondiente a los granos se halla enmascarado por el correspondiente a los bordes de grano. Por otro lado, la frecuencia del máximo del semicírculo es aquella para la cual $2\pi\nu_{máx}RC$ iguala a la unidad, relación comúnmente empleada para calcular el valor de C de un elemento particular. Los datos experimentales fueron analizados con el programa *Z-View 2.8*.

CAPÍTULO 3

Efectos de la adición de óxidos de cinc o cobalto

3.1. Introducción

El dióxido de estaño, con una estructura cristalina tipo rutilo, es un semiconductor tipo *n* debido a que es deficiente en oxígeno. Los principales defectos existentes en el SnO₂ puro son las vacancias de oxígeno que se hallan eléctricamente compensadas con electrones de conducción (Kamp *et al.*, 2001). El uso de cerámicas de SnO₂ se encuentra limitado por su baja densificación durante el sinterizado ya que el transporte de masa está dominado por mecanismos no densificantes como el de difusión superficial o evaporación-condensación. Por otro lado, el dióxido de estaño posee una elevada presión de vapor a altas temperaturas (Varela *et al.*, 1999), motivo por el cual se han empleado diversos procesos para obtener materiales cerámicos densos basados en SnO₂. A través del prensado isostático en caliente es posible reducir la evaporación del material y obtener materiales altamente densos. Un tratamiento a 1400 °C y 150 MPa durante 12 h en ausencia de aditivos permitió conseguir densidades del 97% de la densidad teórica del SnO₂ (Park *et al.*, 1984). Otra vía que contempla condiciones menos energéticas y un equipamiento relativamente modesto, consiste en la introducción de dopantes con posibilidad de formar una solución sólida dando lugar a defectos puntuales que promueven la difusión de especies a través de la red. Dopantes en estado de oxidación II, como el cobalto y el cinc (CoO y ZnO), estimulan la densificación debido a la creación de vacancias de oxígeno que activan los mecanismos de difusión en estado sólido (Fayat y Castro, 2003; Pianaro *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2000). Se han reportado también los efectos del CuO sobre la sinterización del dióxido de estaño. La adición de 3% en mol de CuO promueve

notablemente la densificación del SnO₂ por la formación de un líquido no reactivo que permite reacomodamientos durante las primeras etapas del sinterizado y por la formación de defectos atómicos que favorecen el transporte de materia a través de la red (Duvigneaud *et al.*, 1980; Lalande, 2000).

En este capítulo se describen los efectos de los óxidos de cobalto y cinc sobre las propiedades del SnO₂. Según el procedimiento detallado en el Capítulo 2.1.1 se prepararon las muestras cuyas composiciones aparecen en la Tabla 3.1. Las composiciones iniciales fueron escogidas en base a bibliografía relevante sobre el tema (Fayat y Castro, 2003; Pianaro *et al.*, 1995). Para el conformado de las pastillas se optó por la técnica de prensado uniaxial frente a la de prensado isostático por motivos que serán tratados más adelante.

Tabla 3.1. Composiciones estudiadas (% mol)

Muestra	SnO ₂	ZnO	Co ₃ O ₄	CoO
S	100	-	-	-
SZ	99,0	1,0	-	-
SC1	99,67	-	0,33	-
SC2	99,0	-	1,0	-
SC3	99,0	-	-	1,0

3.2. Selección de las condiciones de trabajo

En la Fig. 3.1 se observa que la presencia de Zn o Co disminuye notablemente la temperatura a la cual comienza la densificación del SnO₂. A su vez, la muestra con Co₃O₄ mostró una velocidad de contracción mayor que la muestra con ZnO y una mayor contracción neta al final del ensayo. De acuerdo con las curvas obtenidas por dilatometría, la temperatura de sinterizado para los sistemas estudiados en esta tesis se fijó en 1300 °C.

En la Fig. 3.2 no se observan diferencias microestructurales sobresalientes entre las muestras prensadas uniaxialmente y aquellas prensadas isostáticamente. El prensado isostático permitió obtener una distribución de tamaños de grano más homogénea; sin embargo, el tamaño de grano medio es de 5 μm, aproximadamente, en ambos casos y no hay diferencias en la porosidad remanente en las muestras. Consecuentemente, se optó por prensar uniaxialmente y aplicar la máxima presión que permitiera obtener pastillas sin defectos superficiales como delaminaciones o grietas.

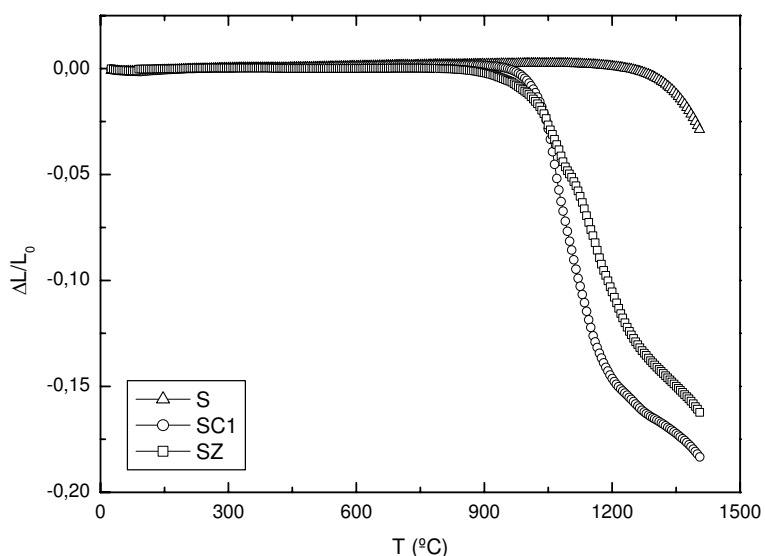


Fig. 3.1. Curvas de contracción longitudinal en función de la temperatura.

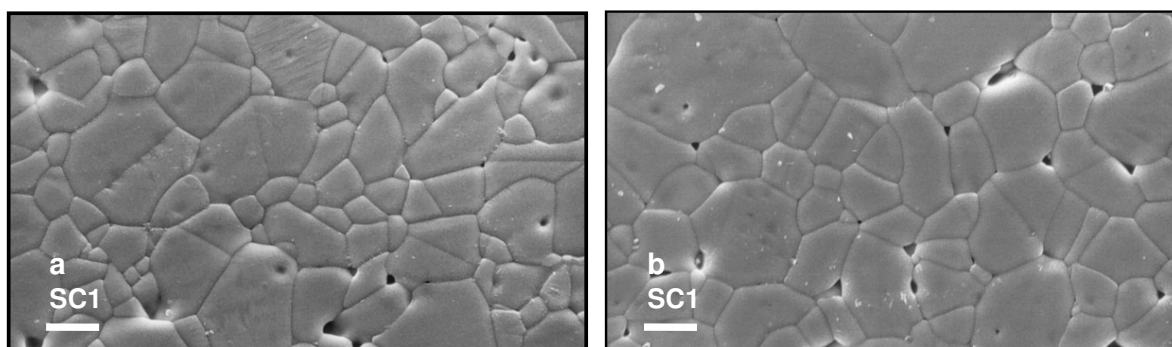


Fig. 3.2. Micrografías correspondientes a pastillas preparadas por prensado (a) uniaxial e (b) isostático. Barra = 5 μm.

3.3. Propiedades microestructurales

La Fig. 3.3 corresponde a los patrones de DRX de polvo de las muestras sinterizadas donde se reconoce al SnO_2 como única fase presente en todos los sistemas de acuerdo con la ficha JCPDS 41-1445. Las señales destacadas con asteriscos corresponden a la difracción de los planos (110), (101) y (211) originada por la radiación K_β del Co de longitud de onda 1,6207 Å.

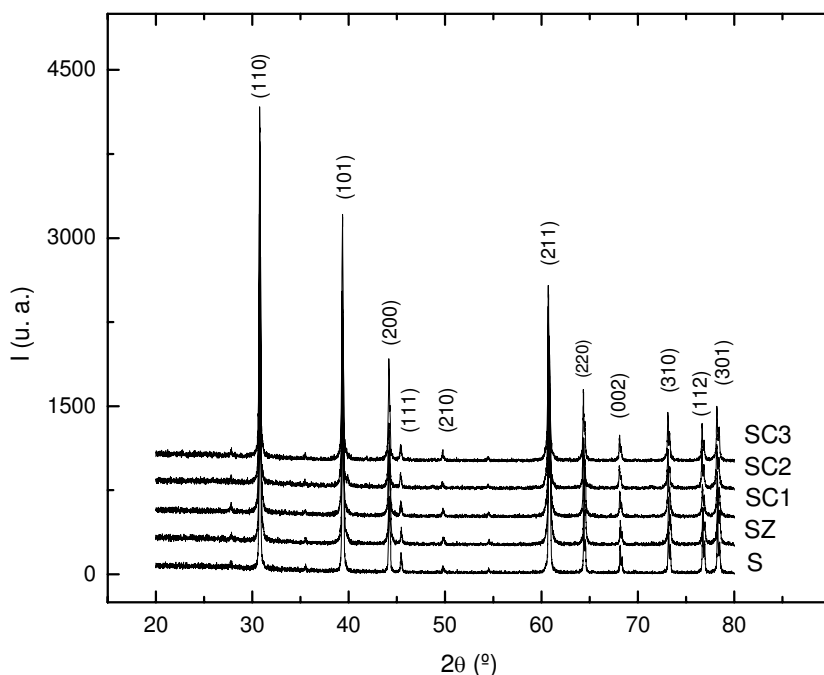


Fig. 3.3. Patrones de DRX de las muestras sinterizadas.

En la Tabla 3.2 se exponen los valores de densidad aparente, tamaño de grano medio y volumen de celda unidad, mientras que la Fig. 3.4 muestra las micrografías registradas por SEM de las muestras prensadas uniaxialmente, sinterizadas y pulidas en las que se observan los efectos de los aditivos sobre el tamaño y la morfología de los granos. Evidentemente, tanto el óxido de Zn como los de Co favorecen la densificación del SnO₂ y el crecimiento de los granos. Sin embargo, estos efectos son más intensos con la adición de Co₃O₄, especialmente con la adición de 0,33% en mol de éste óxido.

Tabla 3.2. Densidad aparente (ρ), porcentaje de densidad teórica ($\% \rho_t$), tamaño medio de grano (d) y volumen de celda unidad (V) de las muestras sinterizadas.

Muestra	ρ (g/cm ³)	$\% \rho_t$	d (μ m)	V (Å^3)
S	4,10	59	0,9	71,44
SZ	6,75	97	4,0	71,52
SC1	6,80	98	5,1	71,56
SC2	6,75	97	4,0	71,51
SC3	6,80	98	2,5	71,45

Densidad teórica del SnO₂ (Aldrich): 6,95 g.cm⁻³.

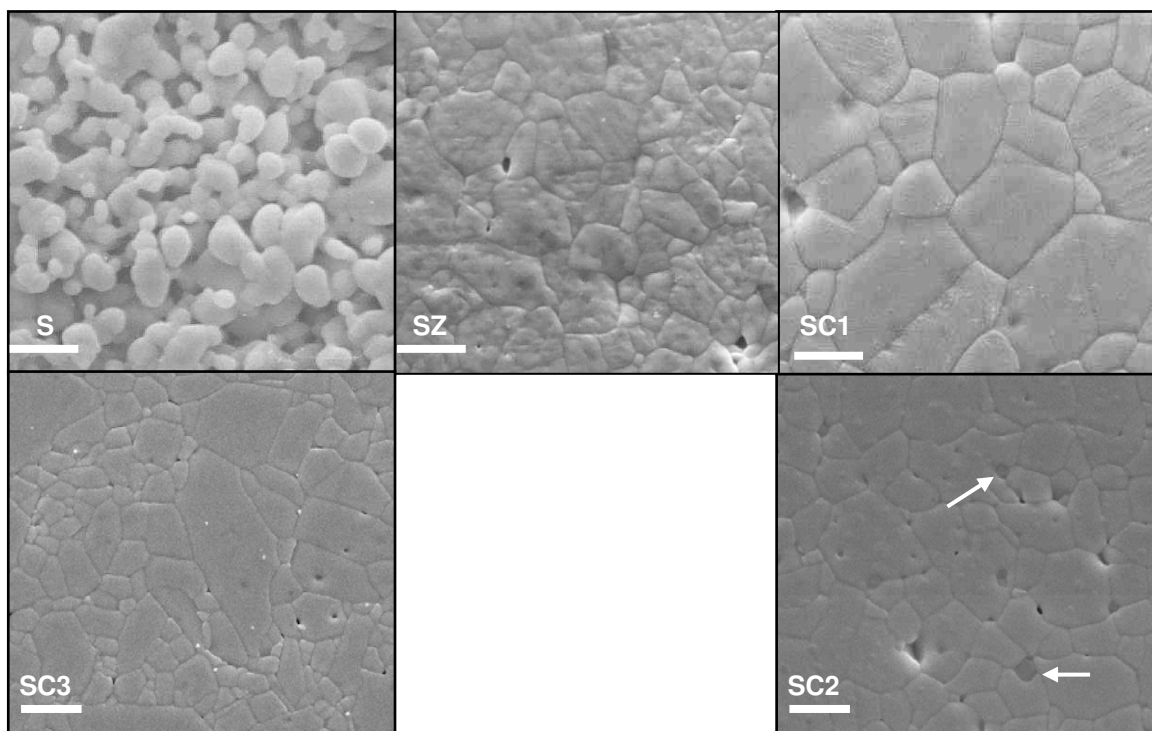


Fig. 3.4. Micrografías de muestras sinterizadas. Las flechas señalan la presencia de fases secundarias compuestas por Sn, Co y O. Barra = 5 μm .

Por medio de la adición de ZnO , CoO o Co_3O_4 se consiguieron densidades superiores al 97% de la densidad teórica del SnO_2 . La muestra SZ mostró una amplia distribución de tamaños de grano respecto de las muestras con Co_3O_4 . La muestra SC1 presentó los más altos valores de densidad y tamaño de grano medio, mientras que en la muestra SC2 se observa una disminución en ambos parámetros atribuible a un exceso de Co_3O_4 . De hecho, se observó la presencia de fases secundarias compuestas por Sn, Co y O en bordes de grano y dentro de los granos de la muestra SC2; al igual que en el resto de las muestras, el patrón de difracción de rayos X sólo evidenció la presencia de la fase correspondiente a SnO_2 . Estas partículas poseen un efecto de anclaje que inhibe el crecimiento de los granos a la vez que retienen parte del cobalto necesario para alcanzar densidades próximas a la teórica. La muestra con 1% en mol de CoO (SC3) exhibió una elevada densidad pero el menor tamaño de grano medio con una gran dispersión de tamaños en su microestructura.

Estas observaciones pueden explicarse en términos de ecuaciones de posibles sustituciones en la red del SnO_2 en las que se empleará la notación Kröger-Vink (Moulson y Herbert, 1990). Al llevarse a cabo la sustitución de especies Sn^{+4} por Zn^{+2} a la temperatura de sinterización se crean vacancias de oxígeno ($\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$) según las

ecuaciones (3.1) y (3.2) en las que se conserva la electroneutralidad del sistema. Las vacancias de oxígeno diamagnéticas pueden asociarse a un electrón transformándose en paramagnéticas tal como lo representa la ecuación (3.3):

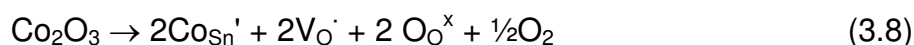
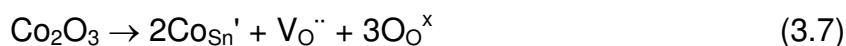
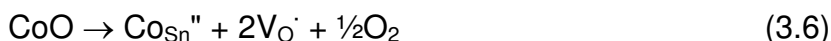


El incremento en la concentración de este tipo de defectos va seguido de una mayor velocidad de sinterización del material por la activación de mecanismos de transporte de materia y difusión en estado sólido que conducen a la densificación y al crecimiento de los granos.

El óxido mixto de cobalto presenta los siguientes equilibrios e introduce en el sistema las especies Co^{+2} y Co^{+3} ,



luego,



Al igual que con la adición de ZnO, la sustitución de Sn^{+4} por Co^{+2} o Co^{+3} genera V_{O}'' y V_{O}' , defectos indispensables para la densificación del material.

Ya que los iones dopantes poseen radios iónicos diferentes de aquel del Sn^{+4} (0,71 Å), la formación de una solución sólida va acompañada de distorsiones en la tetragonalidad y en los parámetros de la red de SnO_2 . Según la Tabla 3.2, con la adición de ZnO la red de óxido de estaño sufrió una expansión debido a que el radio iónico del Zn^{+2} (0,74 Å) es mayor que el del Sn^{+4} . Con la incorporación de Co_3O_4 existe

la posibilidad de reemplazos por Co^{+2} (0,72 Å) o Co^{+3} (0,63 Å) como se vio en las ecuaciones anteriores. El volumen de la celda se incrementó con la adición de 0,33% en mol Co_3O_4 y se mantuvo por encima del de la muestra sin aditivos en la muestra con 1% en mol de Co_3O_4 . El aumento observado en los parámetros de red indica que es más favorable la estabilización del cobalto como Co^{+2} frente a Co^{+3} ; de ser el Co^{+3} la especie dominante, se habría registrado una leve disminución en los parámetros de la celda unidad. En el caso de la adición de CoO las variaciones resultaron ser insignificantes y no se registró una contracción o expansión de la red. Aparentemente, empleando CoO la sustitución de iones estaño por iones cobalto no es tan efectiva como lo es empleando Co_3O_4 , lo que se confirma en el tamaño de grano medio y en el volumen de la celda unidad medidos para el sistema SC3.

La Tabla 3.3 lista las intensidades doblemente integradas (*DII*) de las vacancias de oxígeno paramagnéticas referidas a aquellas de la muestra S. Dado que en ambas muestras se adicionó un 1% en mol de iones Co o Zn, la mayor concentración de $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$ registrada en la muestra SC1 indica una mayor efectividad en el reemplazo de Sn^{+4} por Co^{+2} o Co^{+3} que por Zn^{+2} . Esta observación está de acuerdo con los valores de densidad y con los tamaños de grano medio sentados en la Tabla 3.1. Por otro lado, las reacciones (3.6), (3.8) y (3.9) podrían estar ocurriendo más rápidamente que las (3.2) y (3.3) lo que origina una mayor concentración de especies $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$ en las muestras con cobalto. Esto podría explicar, como se verá más adelante, la resistividad y la tensión de ruptura mayores del sistema SC1 frente al SZ ya que la reacción (3.9) involucra electrones que dejan de estar disponibles para la conducción de la corriente eléctrica.

Tabla 3.3. *DII* de las $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$ referidas a aquellas del sistema S.

	<i>DII</i> / <i>DII_S</i>
S	1,0
SZ	2,3
SC1	5,3

3.4. Propiedades eléctricas

La Fig. 3.5 muestra las curvas características de densidad de corriente en función del campo eléctrico de los sistemas estudiados y en la Tabla 3.4 se exhiben los valores de campo eléctrico de ruptura (E_r), porcentaje de barreras eléctricamente activas (% BEA), densidad de corriente de fuga (J_f) medida al 75% de E_r y coeficiente de no-linealidad (α) obtenidos a partir de estas curvas. Ya que las propiedades eléctricas de un material de grano pequeño y extremadamente poroso como lo es el óxido de estaño sin aditivos tratado a 1300 °C no presentan ningún interés en el marco de esta tesis, no se exhiben datos del sistema S en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas.

	E_r (V/cm)	%BEA	J_f (A/cm ²)	α	R_{bg} (Ω)	C_{bg} (F)
SZ	2280	26	5×10^{-4}	5	$1,9 \times 10^6$	$1,5 \times 10^{-11}$
SC1	6460	94	4×10^{-5}	7	$7,5 \times 10^6$	$9,4 \times 10^{-11}$
SC2	6710	77	2×10^{-7}	15	$>10^7$	-
SC3	9170	66	1×10^{-7}	17	$>10^7$	-

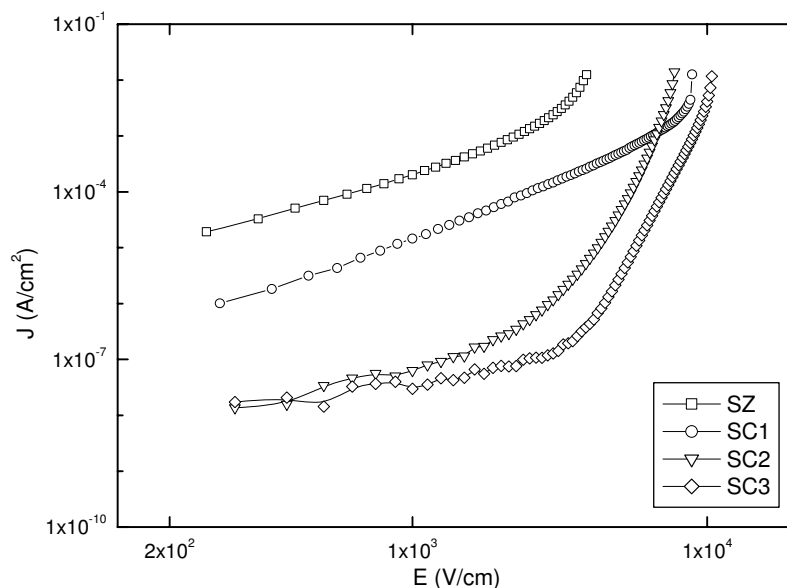


Fig. 3.5. Curvas características de densidad de corriente (J) en función del campo eléctrico (E) registradas a 20 °C.

La muestra SZ posee una corriente de fuga diez veces mayor que la de la muestra SC1, sin embargo los coeficientes de no-linealidad son igualmente bajos. Contrariamente a lo que podría pensarse en base a los tamaños de grano medio, la muestra SZ mostró un campo de ruptura muy inferior al de la muestra SC1 y el menor

porcentaje de barreras efectivas. La muestra SZ posee un tamaño de grano medio menor en un 30% que la muestra SC1, lo que usualmente daría lugar a un mayor número de barreras de potencial y a una tensión de ruptura mayor para el primer sistema. Por otro lado, entre las muestras con cobalto, el campo de ruptura varía de manera inversamente proporcional con el tamaño de grano medio; sin embargo, es la muestra SC1 la que presenta el mayor porcentaje de barreras eléctricamente activas.

Es destacable la baja densidad de corriente de fuga de las muestras SC2 y SC3 así como también sus altos coeficientes de no linealidad. No obstante en la microestructura de la muestra SC2 se detectaron partículas de una fase secundaria debido al exceso de Co_3O_4 que podrían ser responsables de una baja reproducibilidad de las propiedades eléctricas. Por otro lado, el sistema SC3 posee un E_r muy elevado debido al pequeño tamaño medio de sus granos, lo que determina el bajo porcentaje calculado de barreras eléctricamente activas. El sistema SC3 tendría aplicación en alta tensión.

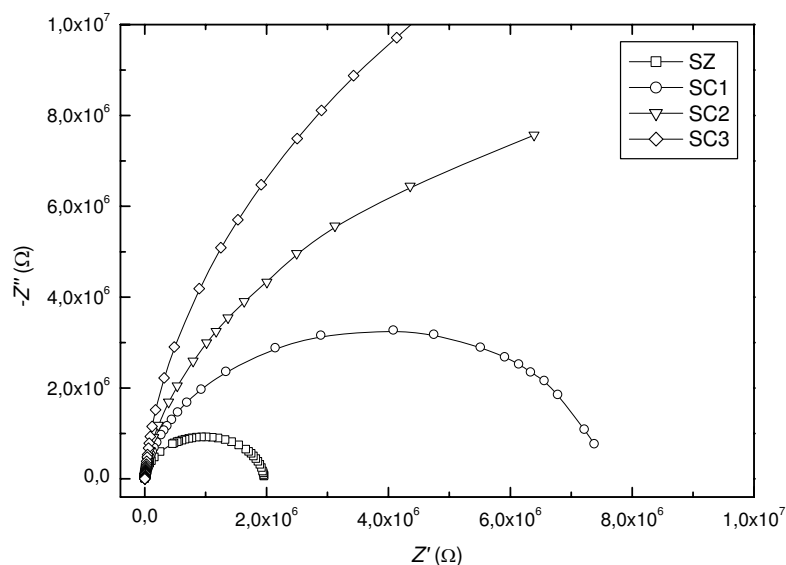


Fig. 3.6. Diagramas de impedancia registrados a 120 °C.

En la Fig. 3.6 se presentan las curvas de la componente imaginaria de la impedancia ($-Z''$) en función de su componente real (Z'). Estas curvas fueron registradas a 120 °C con el fin de obtener semicírculos completos en el rango de frecuencias que permitan un análisis comparativo. De la intersección de los semicírculos con el eje de las abscisas en la zona de bajas frecuencias es posible estimar las resistencias del borde de grano (R_{bg}) de cada sistema las cuales se

muestran en la Tabla 3.4. La muestra SC1 posee una R_{bg} muy superior a la de la muestra SZ; esto la hace globalmente más resistiva y determina las diferencias observadas en los valores de E_r . Los sistemas SC2 y SC3 poseen resistencias de borde de grano superiores a 20 M Ω , lo que impidió registrar arcos completos en el rango de 20 Hz a 1 MHz a 120 °C y estimar sus R_{bg} y C_{bg} .

Evidentemente, existe una diferencia en la distribución y en la naturaleza de los defectos atómicos creados por cada óxido aditivo que origina barreras de potencial en los bordes de grano de características muy diferentes. A partir de los resultados de EPR, se determinó un mayor grado de sustitución de Sn⁺⁴ por Co⁺³ o Co⁺² que por Zn⁺², lo que está relacionado con la creación de defectos atómicos que dan origen a las barreras de potencial entre granos. Los valores de C_{bg} pueden relacionarse con la altura de la barrera de potencial (ϕ) y la concentración de donores (n) por medio de la relación

$$C_{bg} \propto \left(\frac{n}{\phi} \right)^{1/2}. \quad (3.10)$$

De esta manera, la menor capacidad de la muestra SZ respecto de la SC1 sería causada por una menor concentración de donores, por una mayor altura de la barrera de potencial o por ambos fenómenos simultáneamente. Por otro lado, se vio que el mayor número de barreras eléctricamente activas corresponde al sistema SC1, lo cual es compatible con un reemplazo más efectivo en la red del SnO₂.

3.5. Conclusiones

A través del prensado uniaxial a 150 Kg.cm⁻² y del posterior sinterizado de las pastillas a 1300 °C durante 2 h, fue posible alcanzar densidades superiores al 97% de la densidad teórica del SnO₂. Tanto los óxidos de Co como el de Zn estimulan la densificación del óxido de estaño por medio de la creación de vacancias de oxígeno que a su vez permiten la difusión en estado sólido y el transporte de materia. La introducción de vacancias de oxígeno (paramagnéticas) al sistema por parte de los aditivos o a través de reacciones entre los defectos por estos generados fue puesta en evidencia por EPR.

Al incorporar Co_3O_4 en un 0,33% en mol se obtuvo el material con los mayores valores de densidad y tamaño de grano medio. Este sistema presentó una microestructura homogénea y no se observó mediante SEM la presencia de fases secundarias. Al emplear una concentración molar del 1% en mol de Co_3O_4 , se observó la aparición de partículas compuestas por Sn, Co y O. La formación de estos precipitados se debe a un exceso de aditivo y su presencia impide el crecimiento de los granos.

Los sistemas estudiados exhibieron propiedades eléctricas favorables para la obtención de varistores de SnO_2 . Los coeficientes de no linealidad de las muestras SZ y SC1 resultaron ser bajos y sus tensiones de ruptura menores que las de las muestras SC2 y SC3. El sistema SC1 mostró un porcentaje de barreras eléctricamente activas superior al 90%. Aunque la muestra SC3 posee un atractivo valor de J_f y el mayor valor de α , mostró un E_r demasiado elevado debido a que su microestructura está conformada, principalmente, por granos muy pequeños. Las diferencias en las propiedades eléctricas pueden ser atribuidas a la distribución de defectos atómicos creados por cada óxido aditivo.

CAPÍTULO 4

Efectos de la adición de óxido de niobio

4.1. Introducción

La influencia del óxido de niobio sobre las propiedades de los varistores de SnO_2 ha sido estudiada en profundidad en los últimos años y los nuevos resultados presentados en este capítulo confirman el conocimiento alcanzado sobre los efectos de este óxido. El niobio presenta algunas ventajas que lo convierten en un aditivo fundamental en estos sistemas; su estado de oxidación más frecuente es superior al del Sn^{+4} y, por otro lado, el radio del catión Nb^{+5} es levemente menor que el de su par de estaño. Esto determina que el Nb_2O_5 actúe como donador de electrones a la banda de conducción del SnO_2 al sustituir al Sn^{+4} en la red a la temperatura de sinterización (Pianaro *et al.*, 1995; Varela *et al.*, 1998). La formación de una solución sólida sustitucional de Nb_2O_5 en SnO_2 ha sido estudiada y verificada a través de técnicas novedosas como EXAFS (Briois *et al.*, 2001). Se ha establecido que la presencia de Nb_2O_5 en la composición de varistores basados en SnO_2 no mejora la densificación del material (Varela *et al.*, 1998), sino que afecta negativamente el sinterizado. Alternativamente, se ha empleado el óxido de tántalo (Ta_2O_5) con resultados similares (Antunes *et al.*, 1998; Cássia-Santos *et al.*, 2001).

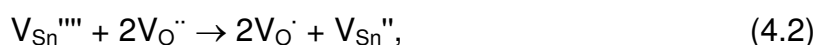
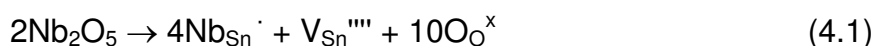
En este capítulo se estudia la influencia de la adición de Nb_2O_5 sobre las propiedades de los sistemas $\text{SnO}_2\cdot\text{ZnO}$ y $\text{SnO}_2\cdot\text{Co}_3\text{O}_4$. Se prepararon muestras con la adición de Nb_2O_5 a las composiciones estudiadas anteriormente con 1% mol de ZnO (SZ) y con 0,33% en mol de Co_3O_4 (SC1) según la Tabla 4.1. El sistema con cobalto se sometió a un estudio más exhaustivo ya que sus propiedades eléctricas y microestructurales resultan ser más ventajosas que las del sistema con cinc.

Tabla 4.1. Composiciones estudiadas (% mol).

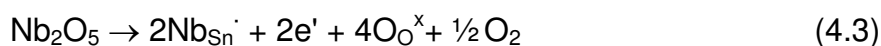
	SnO ₂	ZnO	Co ₃ O ₄	Nb ₂ O ₅
SZN	99,645	1,0	-	0,025
SCN1	99,645	-	0,33	0,025
SCN2	99,620	-	0,33	0,050
SCN3	99,570	-	0,33	0,100

4.2. Propiedades microestructurales

Los patrones de rayos X de polvo de las muestras sinterizadas revelaron la presencia de SnO₂; no se detectaron fases secundarias a través de esta técnica. Las ecuaciones (4.1) a (4.4) dan cuenta de las posibles sustituciones que pudieran ocurrir:



o



El volumen de la celda unidad del SnO₂ sufrió variaciones debido a la incorporación de la especie Nb⁺⁵; los resultados se muestran en la Tabla 4.2. Se incluyen los resultados obtenidos para los sistemas SZ y SC1 estudiados en el capítulo anterior.

Tabla 4.2. Densidad (ρ), porcentaje de densidad teórica ($\% \rho_t$), tamaño medio de grano (d) y volumen de celda unidad (V) de las muestras sinterizadas.

	ρ (g/cm ³)	$\% \rho_t$	d (μm)	V (\AA^3)
SZ	6,75	97	4,0	71,52
SZN	6,74	97	3,7	71,41
SC1	6,80	98	5,1	71,56
SCN1	6,81	98	4,5	71,30
SCN2	6,80	98	5,0	71,32
SCN3	6,76	97	5,0	71,40

Respecto de las muestras descritas en el Capítulo 3, el volumen de la celda unidad disminuyó debido al menor radio iónico del Nb^{+5} (0,69 Å) en relación con el del Sn^{+4} (0,71 Å), lo que evidencia la sustitución de Sn^{+4} por Nb^{+5} . Con la adición de Nb_2O_5 no se observó una mayor densificación de las muestras SZ y SC1 debido a que, como lo indican las ecuaciones (4.1) y (4.3), no se crean nuevas vacancias de oxígeno con la incorporación de niobio además de las creadas durante la solubilización de iones Zn o Co.

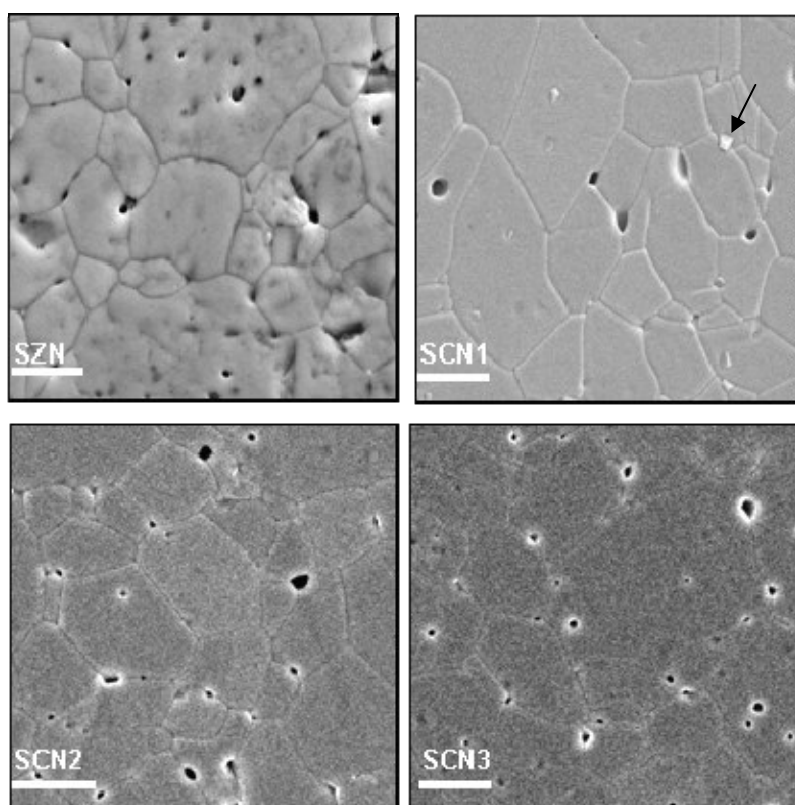


Fig. 4.1. Micrografías de las muestras sinterizadas. La flecha señala partículas compuestas por Sn, Co y O. Barra = 5 μm .

La Fig. 4.1 corresponde a las microestructuras observadas por SEM de las muestras sinterizadas. La muestra SZN posee una distribución de granos con una gran dispersión; se observan granos que superan los 10 μm frente a otros de alrededor de 1 μm . Por otro lado, las muestras con cobalto poseen distribuciones más homogéneas con un tamaño de grano medio de 5 μm aproximadamente y la mayoría de los poros se hallan ubicados en puntos triples. En la muestra SCN1 se observan partículas de 0,5 μm compuestas por Sn, Co y O como se comprobó por EDS. No se registró la

presencia de fases secundarias en las muestras SCN2 y SCN3 por medio de esta técnica.

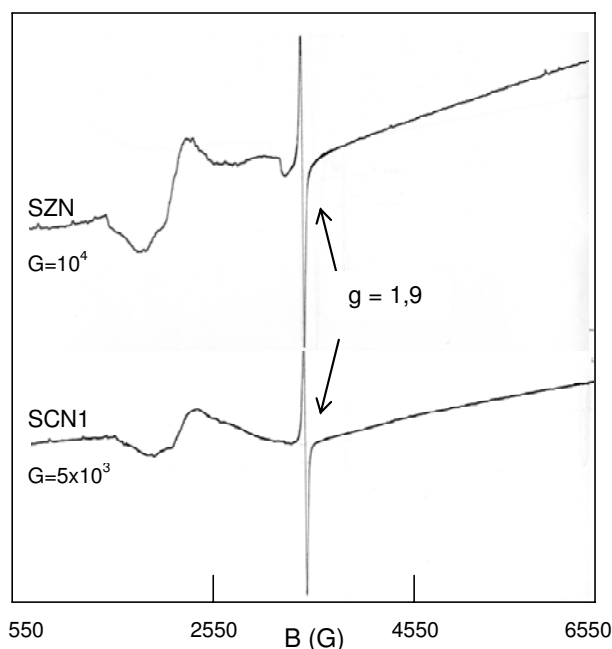


Fig. 4.2. Espectros de EPR de las muestras sinterizadas donde se indica la ubicación de la señal de las $V_{O\cdot}$ y la ganancia (G) empleada en cada caso.

La Fig. 4.2 exhibe los espectros de EPR registrados entre 550 y 6550 G y la Tabla 4.3 lista las intensidades doblemente integradas (*DII*) de las vacancias de oxígeno paramagnéticas referidas a aquellas de la muestra S sin aditivos. La concentración de $V_{O\cdot}$ se incrementó en 3 órdenes de magnitud luego de la adición de óxido de niobio a las muestras SZ y SC1; la transformación de $V_{O^{2\cdot}}$ en $V_{O\cdot}$ según las ecuaciones (4.2) y (4.4) se completan rápidamente debido a la disponibilidad de electrones aportados por la presencia de Nb^{+5} . Así como la muestra SC1 posee una mayor concentración de $V_{O\cdot}$ que la muestra SZ, lo mismo ocurre entre las muestras SCN1 y SZN. De acuerdo con la mayor densidad y el mayor tamaño de grano medio de la muestra SCN1 frente a la muestra SZN, se confirma que la adición de Co_3O_4 genera una mayor concentración de vacancias de oxígeno que el óxido de cinc.

Tabla 4.3. DII de las V_O referidas a la muestra S.

	DII / DII_S
SZ	2,3
SZN	2360
SC1	5,3
SCN1	2700

4.3. Propiedades eléctricas

La Tabla 4.4 muestra los parámetros obtenidos a partir de las curvas de las Figs. 4.3 y 4.4 registradas a 20 y a 120 °C, respectivamente. Se observa que el campo de ruptura, el porcentaje de barreras eléctricamente activas y la resistencia de borde de grano de las muestras SZ y SC1 disminuyeron notablemente luego de la adición de Nb_2O_5 . Según la ecuación (4.3) la sustitución de Sn^{+4} por Nb^{+5} se lleva a cabo junto con un aporte de electrones a la banda de conducción del dióxido de estaño, lo que provoca un aumento de la conductividad de las muestras.

Tabla 4.4. Propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas.

	E_r (V/cm)	% BEA	J_f (A/cm ²)	α	R_{bg} (Ω)	C_{bg} (F)
SZ	2280	26	5×10^{-4}	5	$1,9 \times 10^6$	$1,5 \times 10^{-11}$
SZN	1300	14	3×10^{-3}	7	$3,0 \times 10^4$	$5,4 \times 10^{-10}$
SC1	6460	94	4×10^{-5}	7	$7,5 \times 10^6$	$9,4 \times 10^{-11}$
SCN1	2100	27	5×10^{-4}	4	$1,4 \times 10^5$	$1,4 \times 10^{-9}$
SCN2	2090	30	5×10^{-5}	14	$1,8 \times 10^5$	$2,0 \times 10^{-9}$
SCN3	340	6	$> 10^{-3}$	2	$2,2 \times 10^4$	$2,1 \times 10^{-9}$

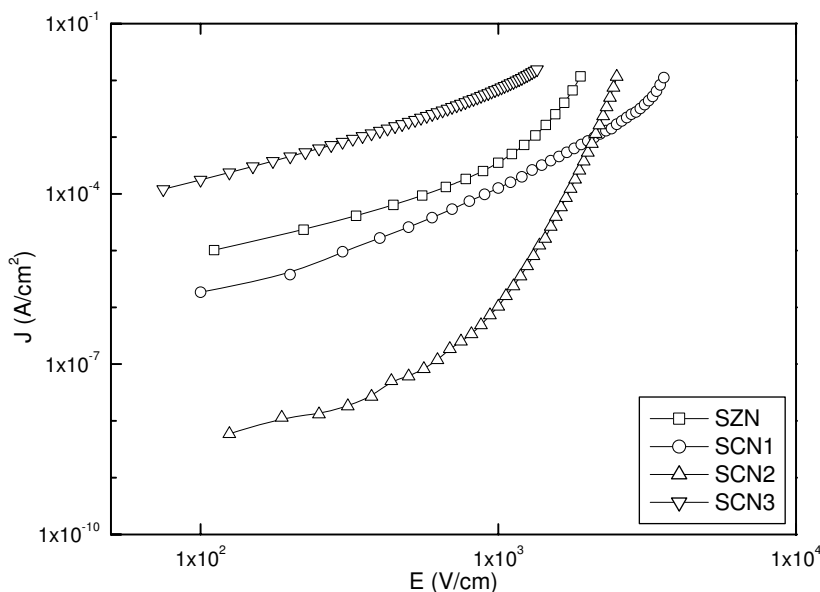


Fig. 4.3. Curvas características de densidad de corriente (J) en función del campo eléctrico (E).

Las densidades de corriente de fuga medidas al 75% de E_r se incrementaron en un orden de magnitud respecto de las muestras sin niobio, excepto para el sistema SCN2 para el cual J_f se mantuvo dentro del orden de la del sistema SC1. La muestra SZN mostró un campo eléctrico de ruptura menor que la muestra SCN1. Sin embargo, se observan diferencias interesantes al incrementar la concentración de Nb_2O_5 de la muestra SCN1. El E_r prácticamente no se modificó mientras que la corriente de fuga disminuyó en un orden de magnitud. Llevando la concentración de Nb_2O_5 hasta 1% en mol, se verifica una degradación de las propiedades eléctricas ($\alpha = 2$) debido a un intenso incremento en su conductividad; la corriente de fuga alcanzó un valor inusualmente elevado y el porcentaje de barreras eléctricamente activas disminuyó por debajo del 10%.

En los diagramas de impedancia de la Fig. 4.4 se evidencia la caída en la R_{bg} de los sistemas SZ y SC1 luego de la incorporación de Nb_2O_5 . En la Tabla 4.4 se observa la menor C_{bg} para el sistema SZN respecto del sistema SCN1. Esta variación está de acuerdo con el mayor coeficiente de no linealidad de la muestra SZN, ya que un aumento en la altura de la barrera de potencial está relacionado con la capacidad según la relación (3.10) $C_{bg} \propto (n/\phi)^{1/2}$. Dado que el Nb_2O_5 es un donador de electrones, la menor C_{bg} de la muestra SZN podría ser adjudicada a una barrera de potencial de mayor altura dado que la concentración de donores n sería aproximadamente la misma en sistemas con igual concentración de óxido de niobio.

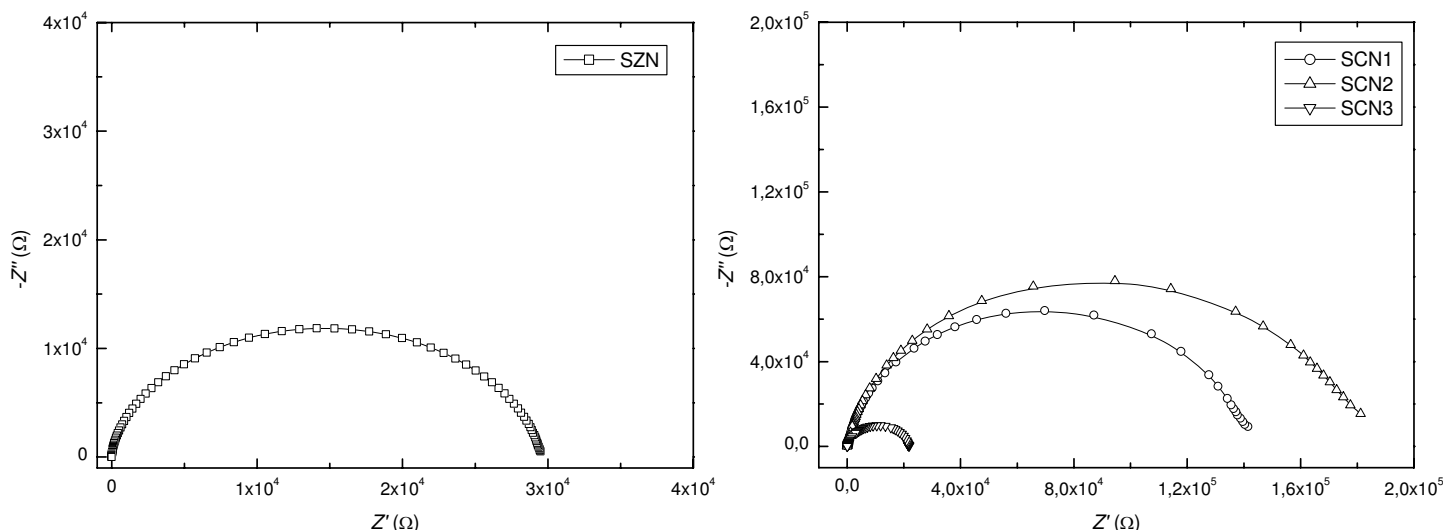


Fig. 4.4. Diagramas de impedancia registrados a 120 °C.

De igual manera, se observó un importante incremento en α con la adición de 0,05% en mol de Nb_2O_5 al sistema SC1. Aunque la C_{bg} también aumentó, este sistema mostró el mayor porcentaje de BEA y la menor J_f debido a que posee la mayor resistencia de borde de grano. El estiramiento a bajas frecuencias que se observa en los arcos de los sistemas SCN1 y SCN2 se puede atribuir a los efectos de la interfase muestra-electrodo.

4.4. Conclusiones

Por DRX y EPR se confirmó la formación de una solución sólida sustitucional de Nb_2O_5 en SnO_2 . Debido a que el Nb^{+5} posee un radio iónico menor que el Sn^{+4} , el volumen de la celda unidad de los sistemas con niobio disminuyó respecto de los sistemas SZ y SC1.

Se verificó un incremento en la concentración de vacancias de oxígeno paramagnéticas de acuerdo con la transformación de $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ en $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot}$, reacción cuya probabilidad de éxito aumenta en presencia del óxido de niobio por ser éste un donador de electrones.

No se detectaron variaciones en la densidad o en el tamaño de grano promedio respecto de los sistemas SZ y SC1; sin embargo, el efecto más evidente de la incorporación de Nb_2O_5 se observa en las propiedades eléctricas de estos sistemas. La conductividad se incrementó debido a la reducción en la resistencia de los bordes

de grano. Al incrementar el contenido en Nb_2O_5 del sistema SCN1, la R_{bg} disminuyó aún más mientras que la C_{bg} se mantuvo constante indicando que la altura de las barreras de potencial entre granos no sufrió mayores modificaciones. Por otro lado, el porcentaje de barreras efectivas se incrementó levemente y la J_f disminuyó, lo que resultó en el mayor valor de α de los sistemas reportados en este capítulo.

Mediante la adición de 0,05% en mol de Nb_2O_5 al sistema SC1 se obtuvo un material de densidad aceptable para la preparación de varistores de SnO_2 , así como también con una microestructura homogénea sin la presencia de fases secundarias bajo la magnificación del microscopio electrónico de barrido. Este sistema presentó óptimas propiedades eléctricas.

CAPÍTULO 5

Efectos de la adición de óxidos del tipo A_2O_3

5.1. Introducción

A través de la adición de óxidos de metales de transición en estado de oxidación III o superior se han conseguido mejoras notables en las propiedades no lineales de los sistemas varistores basados en SnO_2 . Los metales de transición segregados en los bordes de grano atraen el oxígeno del medio originando una superficie de carga negativa en la región intergranular. En consecuencia, para mantener la neutralidad eléctrica, se forman zonas de agotamiento de electrones a ambos lados del borde de grano que dan lugar a las barreras de potencial que controlan la conducción eléctrica. De este modo, los estados en la unión entre granos tienen un origen extrínseco debido a la presencia de iones metálicos y defectos en los bordes de grano (Bueno *et al.*, 2001).

Junto a sus colaboradores, Antunes consiguió incrementar el coeficiente de no linealidad del sistema $SnO_2.CoO.Nb_2O_5$ de 8 a 13 por adición de Fe_2O_3 (Antunes *et al.*, 2002). Un coeficiente de no linealidad superior a 40 se obtuvo por adición de Cr_2O_3 al mismo sistema (Pianaro *et al.*, 1999). Sin embargo, el óxido de lantano (La_2O_3) ha sido el empleado con mayor frecuencia. Oliveira *et al.* obtuvieron un valor de α de 16 y un campo de ruptura de 3000 V.cm^{-1} por adición de La_2O_3 mientras que Dhage *et al.* reportaron coeficientes de no linealidad entre 7 y 12 para sistemas semejantes (Oliveira *et al.*, 2001; Daghe *et al.*, 2002).

Como se comentó más arriba, el comportamiento eléctrico de los varistores es gobernado por la presencia de barreras de potencial en bordes de grano cuyas propiedades, altura y ancho, son definidas por la presencia de los diferentes aditivos

empleados en las proximidades de la unión entre granos. No obstante, las propiedades eléctricas también dependen de la microestructura del material, del tamaño de grano medio y de la presencia de otras fases cristalinas o amorfas además de la fase principal. Las fases secundarias pueden ser responsables de alteraciones en las propiedades eléctricas del dispositivo, constituyéndose en caminos alternativos para la conducción de la corriente. Son bien conocidas las fases espinelas y piroclóricas que precipitan durante el conformado de varistores de ZnO. El Sb_2O_3 es adicionado al sistema ZnO. Bi_2O_3 para controlar el tamaño de grano a través de la formación de la espinela $Zn_7Sb_2O_{12}$ (Hng *et al.*, 1999 y 2000). También compuestos como $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ y diferentes fases ricas en bismuto se encuentran normalmente distribuidos en los bordes de grano de varistores de ZnO. Estas fases minoritarias contribuyen a la formación de granos pequeños y modifican las propiedades eléctricas del varistor (Pianaro *et al.*, 1997). El interés en los varistores de SnO_2 se debe en parte a su sencilla microestructura conformada aparentemente por una única fase cristalina (Pianaro *et al.*, 1999). Sin embargo, recientemente, a través de microscopía electrónica de transmisión, se ha revelado la presencia de fases secundarias en su microestructura. Las propiedades eléctricas de los sistemas $SnO_2.CoO.Nb_2O_5.La_2O_3$ y $SnO_2.CoO.Nb_2O_5.Pr_2O_3$ fueron influenciadas negativamente por la presencia de partículas de Co_2SnO_4 y $Pr_2Sn_2O_7$, respectivamente. Se ha propuesto que la formación de fases secundarias es acompañada por la formación de regiones adyacentes en bordes de grano con una baja concentración de cationes metálicos lo que da lugar a barreras de potencial inactivas y, en consecuencia, a caminos alternativos para la corriente de fuga (Oliveira *et al.*, 2003; Simões *et al.*, 2002).

En este capítulo se analizan los resultados de la incorporación de óxidos de hierro (Fe_2O_3), lantano (La_2O_3), aluminio (Al_2O_3) o ytrio (Y_2O_3) en algunas de las muestras estudiadas en capítulos precedentes. Se estudió el efecto del ión Al^{+3} proveniente de dos fuentes diferentes, Al_2O_3 y $AlO(OH)$. Si bien se han reportado excelentes propiedades no lineales mediante el empleo de Cr_2O_3 , sus vapores son extermadamente nocivos y se ha optado por evitar su uso en el desarrollo de esta tesis.

Los óxidos seleccionados aportan metales de transición en un amplio espectro de radios iónicos. El hierro puede presentarse como Fe^{+2} o Fe^{+3} , especies con radios iónicos levemente mayor y menor, respectivamente, que el Sn^{+4} . El La^{+3} y el Y^{+3} poseen radios iónicos que exceden en más de un 50% al del Sn^{+4} , mientras que el del

Al^{+3} es menor en un 30%, aproximadamente. Se estudian por separado las muestras con ZnO de las muestras con Co_3O_4 dado que las últimas presentaron propiedades eléctricas superiores.

5.2. Sistema SZN- Fe_2O_3

Se prepararon las composiciones de la Tabla 5.1 por mezcla directa de óxidos según el procedimiento detallado en el Capítulo 2.

Tabla 5.1. Composiciones con Fe_2O_3 (% mol).

	SnO ₂	ZnO	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
SZNF1	98,950	1,0	0,025	0,025
SZNF2	99,925	1,0	0,025	0,050

5.2.1. Propiedades microestructurales

La sustitución de Sn^{+4} por Fe^{+2} o Fe^{+3} va acompañada de la creación de vacancias de oxígeno que estimulan la difusión en estado sólido por lo que se espera una buena densificación de las muestras al incluir Fe_2O_3 en su composición. Las posibles ecuaciones de reemplazo se muestran seguidamente:

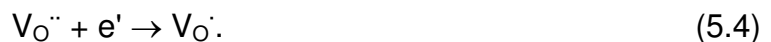
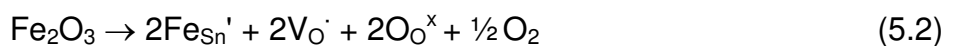


Tabla 5.2. Densidad (ρ), porcentaje de densidad teórica ($\% \rho_t$), tamaño medio de grano (d) y volumen de celda unidad (V) de las muestras sinterizadas.

	ρ (g/cm ³)	$\% \rho_t$	d (μ m)	V (\AA^3)
SZN	6,74	97	3,7	71,41
SZNF1	6,74	97	3,9	71,38
SZNF2	6,81	98	3,9	71,37

Los patrones de difracción de rayos X de polvo de las muestras sinterizadas no mostraron la presencia de fases diferentes a la del óxido de estaño IV. En la Tabla 5.2 se presentan los valores de densidad, tamaño de grano medio y volumen de la celda unidad y la Fig. 5.1 muestra las microestructuras observadas por SEM de las muestras sinterizadas y pulidas.

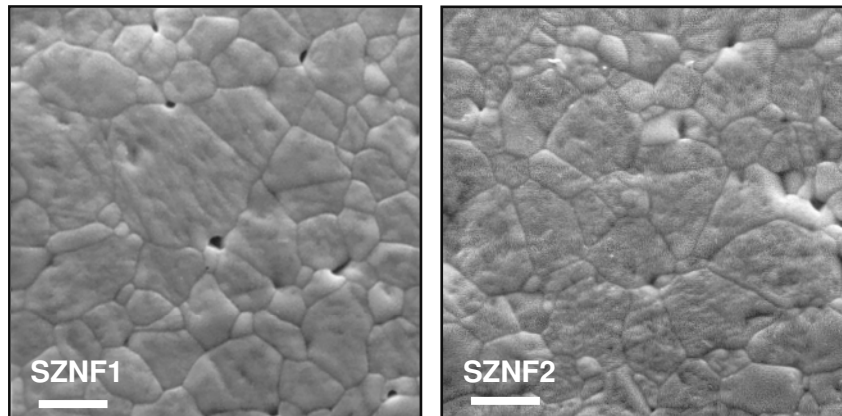


Fig. 5.1. Imágenes obtenidas por SEM de las muestras sinterizadas. Barra = 5 μ m.

La microestructura de estos sistemas posee una morfología semejante a la de los sistemas SZ y SZN vistos en los Capítulos 3 y 4. La densidad no se modificó apreciablemente, sin embargo, el tamaño de grano medio sufrió un pequeño aumento y el volumen de la celda disminuyó luego de la adición de óxido de hierro III al sistema SZN. Estas variaciones se deben al aporte de vacancias de oxígeno que acompaña a la sustitución de Sn^{+4} por Fe^{+3} como lo indican las ecuaciones de reemplazo (5.1) a (5.3). La disminución en el volumen de la celda indica el reemplazo de Sn^{+4} por Fe^{+3} (0,64 Å) de menor radio iónico que Fe^{+2} (0,74 Å) y que Sn^{+4} (0,71 Å).

El estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del sistema SZNF2 reveló la presencia de partículas compuestas por Sn, Zn, Fe y O como se muestra en el espectro obtenido por EDS de la Fig. 5.2c. El análisis elemental del interior de un grano (Fig. 5.2b) mostró la presencia de Sn y O; el Zn se halla muy diluido en la matriz de SnO_2 como para ser detectado por el instrumento empleado. Los patrones de difracción de electrones de áreas seleccionadas (SAED) permitieron identificar al SnO_2 (JCPDS 41-1445) como la fase que conforma la matriz y el sistema cúbico Zn_2SnO_4 (JCPDS 24-1470) con $a = 8,6574$ Å como la fase predominante en los precipitados vistos. En este patrón se reconoce la presencia de más de una fase cristalina y, posiblemente, efectos de difracción doble.

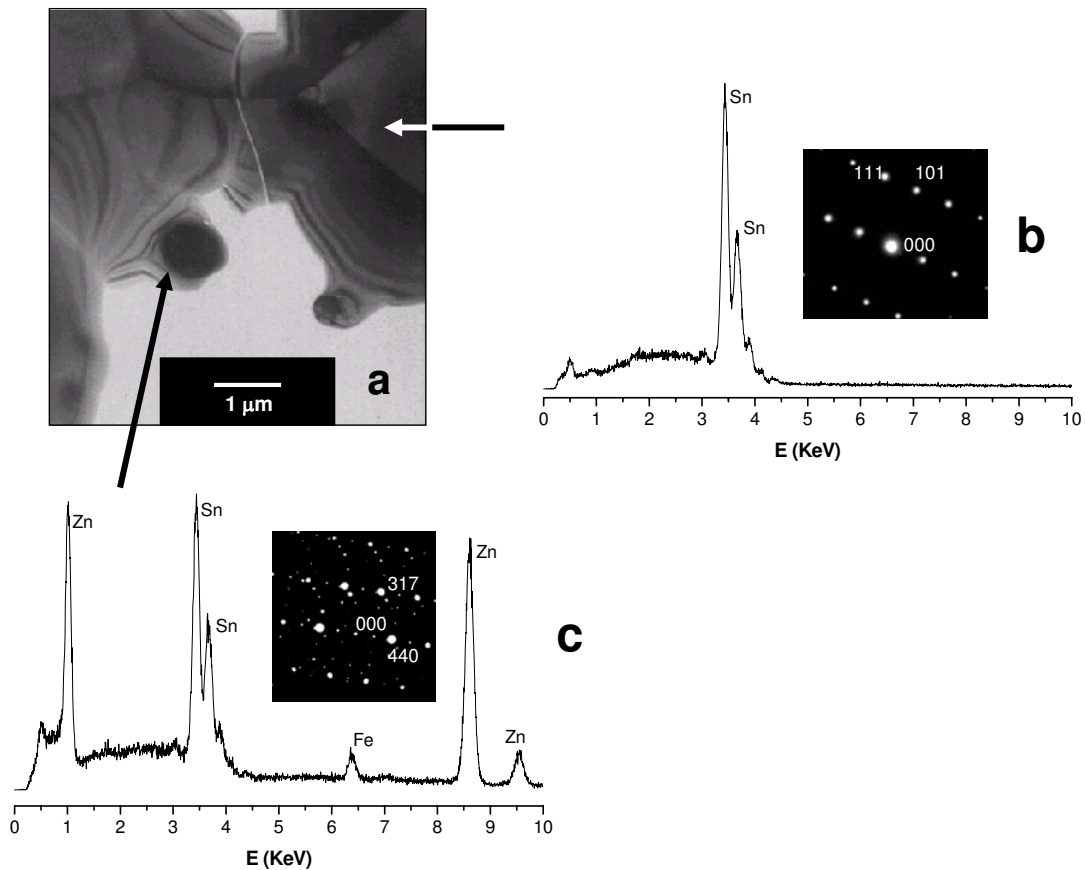


Fig. 5.2. (a) Imagen de TEM junto con los análisis de EDS y patrones de SAED del (b) interior de un grano y (c) de una partícula de fase secundaria en el sistema SZNF2.

Las intensidades doblemente integradas (*DII*) de las vacancias de oxígeno paramagnéticas referidas a aquellas de la muestra S sin aditivos fueron obtenidas de las curvas en la Fig. 5.3 y se listan en la Tabla 5.3. Con la adición de Fe_2O_3 la concentración de $V_{O^{\cdot}}$ disminuyó notablemente respecto de lo observado con la muestra SZN. Este es un hecho aparentemente extraño, ya que al ocupar el Fe^{+3} un sitio en la red se generan $V_{O^{\cdot}}$, por lo que se esperaría un aumento en la intensidad de la señal de $V_{O^{\cdot}}$ debido a las ecuaciones (5.2) y/o (5.4), o que al menos se mantuviera razonablemente constante en el valor medido para la muestra SZN. Probablemente, la disminución en la concentración de vacancias de oxígeno paramagnéticas encuentre su explicación en la diferencia entre los radios iónicos de Fe^{+3} (0,64 Å) y Nb^{+5} (0,69 Å); aunque esta diferencia sea mínima, es posible que la formación de una solución sólida sustitucional esté energéticamente favorecida para el Fe^{+3} . De esta manera, parte del Nb^{+5} adicionado quedaría segregado en bordes de grano sin haber tenido éxito en la ocupación de sitios sustitucionales y, por lo tanto, no se favorecería el paso de vacancias de oxígeno diamagnéticas a paramagnéticas.

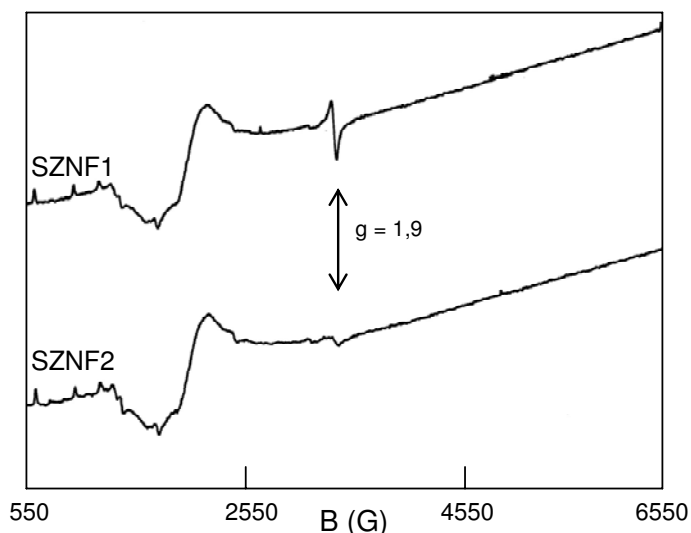


Fig. 5.3. Curvas de EPR de las muestras sinterizadas. La flecha indica la señal correspondiente a la especie V_O^\cdot . Ganancia = 1×10^4 .

Tabla 5.3. DII de las V_O^\cdot referidas a la muestra S.

	DII / DII_S
SZN	2360
SZNF1	445
SZNF2	90

5.2.2. Propiedades eléctricas

La adición de Fe_2O_3 al sistema SZN elevó sustancialmente el campo eléctrico de ruptura, mientras que el coeficiente de no linealidad y la densidad de corriente de fuga sufrieron ligeras mejoras como se ve en la Tabla 5.4 y en la Fig. 5.4. En las curvas de impedancia de la Fig. 5.5 se aprecia el aumento en la resistencia del borde de grano de las muestras con Fe_2O_3 respecto de la muestra SZN.

Tabla 5.4. Propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas.

	E_r (V/cm)	% BEA	J_f (A/cm ²)	α	R_{bg} (Ω)	C_{bg} (F)
SZN	1300	14	$3,0 \times 10^{-3}$	7	$3,0 \times 10^4$	$5,40 \times 10^{-10}$
SZNF1	2290	26	$6,4 \times 10^{-5}$	11	$1,34 \times 10^5$	$1,75 \times 10^{-10}$
SZNF2	2430	27	$8,0 \times 10^{-5}$	9	$8,8 \times 10^5$	$1,40 \times 10^{-10}$

Los aumentos en R_{bg} y en E_r son causados por la presencia de defectos en los bordes de grano que modifican las características de la barrera de potencial. Por otro lado, existe la posibilidad de una competencia entre Fe^{+3} y Nb^{+5} por ocupar sitios en la red. Un aumento en la tensión de ruptura y en la resistencia de los bordes de grano de las muestras con Fe_2O_3 respecto de la muestra SZN estaría de acuerdo con la suposición de la mayor probabilidad para la sustitución de Sn^{+4} por Fe^{+3} . Parte del Nb^{+5} quedaría segregado en bordes de grano. La menor C_{bg} indica la presencia de barreras de potencial de mayor altura que para el sistema SZN o bien, una menor concentración de donores. La presencia de especies Fe^{+3} y Nb^{+5} en las proximidades de los bordes de grano atraen especies O' y O'' que contribuyen a la formación de la barrera de potencial. Este efecto se aprecia en la mejora del coeficiente de no linealidad al incluir al óxido de hierro III en la composición de los sistemas estudiados y en el porcentaje de barreras eléctricamente activas, valor que se duplicó respecto de la muestra SZN. Por otro lado, se observa una disminución en la C_{bg} de la muestra con 0,05% en mol de Fe_2O_3 respecto de aquella con 0,025% en mol de este mismo óxido. De acuerdo con la relación (3.10) esto está relacionado con el incremento de la altura de las barreras de potencial en bordes de grano y/o con la disminución en la concentración de donores. Dado que la presencia de hierro incrementa la concentración de vacancias de oxígeno (donores), la disminución en C_{bg} debe ser atribuida al aumento en la altura de la barrera.

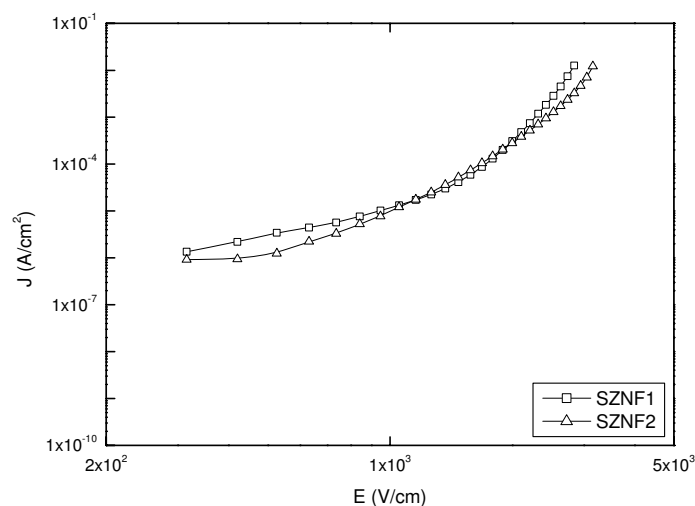


Fig. 5.4. Curvas características de densidad de corriente (J) en función del campo eléctrico (E) a 20 °C.

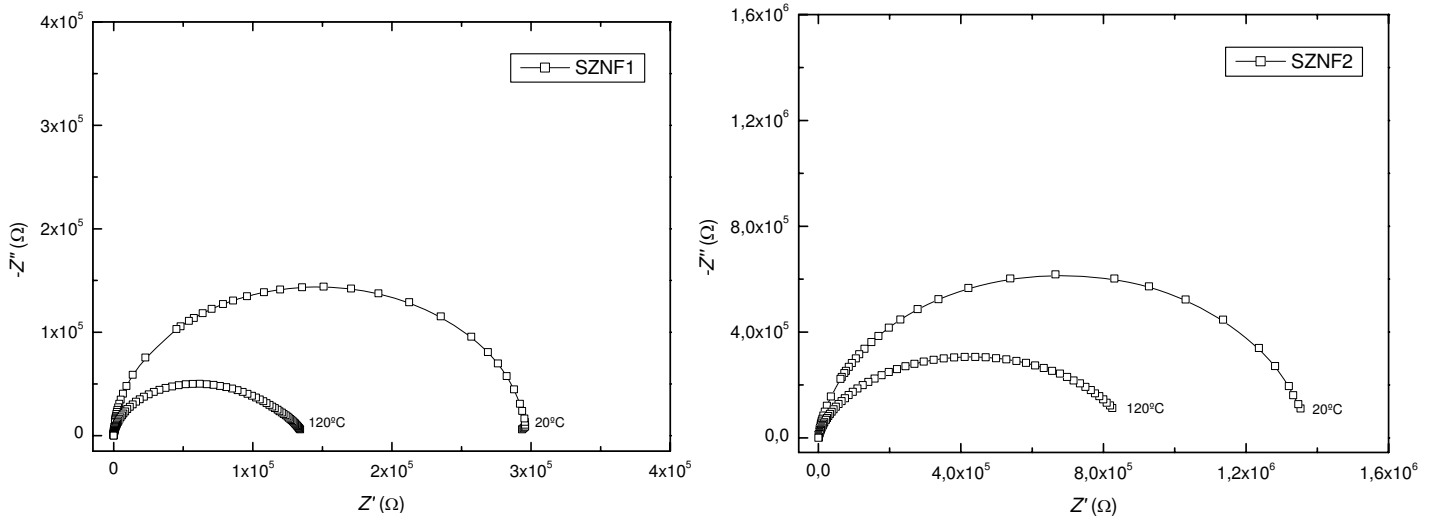


Fig. 5.5. Curvas de impedancia a 20 y a 120 °C.

5.3. Sistema SCN-Fe₂O₃

Se prepararon, por mezcla directa de óxidos, las composiciones de la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Composiciones con Fe₂O₃ (% mol).

	SnO ₂	Co ₃ O ₄	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
SCNF1	99,62	0,33	0,025	0,025
SCNF2	99,595	0,33	0,025	0,05
SCNF3	99,595	0,33	0,05	0,025
SCNF4	99,57	0,33	0,05	0,05
SCNF5	99,52	0,33	0,05	0,10
SCNF6	99,37	0,33	0,05	0,25

5.3.1. Propiedades microestructurales

Al igual que en la serie de muestras con ZnO, la sustitución de Sn⁺⁴ por Fe⁺² o Fe⁺³ va acompañada de la creación de vacancias de oxígeno. Las ecuaciones de compensación de cargas (5.1) a (5.4) son igualmente válidas para estos sistemas con Co₃O₄ en lugar de ZnO. En los patrones de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas solamente se observaron las señales correspondientes al SnO₂. La Tabla 5.6 muestra los valores de densidad, tamaño de grano promedio y volumen de celda unidad, y en la Fig. 5.6 se presentan las imágenes observadas por SEM de las muestras sinterizadas y pulidas.

Tabla 5.6. Densidad (ρ), porcentaje de densidad teórica ($\% \rho_t$), tamaño medio de grano (d) y volumen de celda unidad (V) de las muestras sinterizadas.

	ρ (g/cm ³)	$\% \rho_t$	d (μ m)	V (Å^3)
SCN1	6,81	98,0	4,5	71,25
SCNF1	6,84	98,5	4,5	71,15
SCNF2	6,84	98,5	5,1	71,20
SCN2	6,80	98,0	5,0	71,32
SCNF3	6,80	98,0	5,6	71,35
SCNF4	6,80	98,0	5,6	71,40
SCNF5	6,82	98,0	5,8	71,36
SCNF6	6,73	96,8	4,1	71,26

Respecto de la muestra SCN1 (Cap. 4), la adición de 0,025% en mol de Fe_2O_3 incrementó la densidad aparente mientras que el tamaño medio de grano no se modificó de manera apreciable. Sin embargo, con la adición de 0,05% en mol de Fe_2O_3 los granos crecieron considerablemente. Según las ecuaciones (5.1) a (5.3) se esperan incrementos en la densidad y en el tamaño de grano en presencia de Fe_2O_3 . Al comparar el tamaño de grano medio de la muestra SCN2 con los correspondientes a las muestras SCNF3 a SCNF5 se verifican los aumentos esperados debidos a los efectos del óxido de hierro III. Por otro lado, la menor densidad de las muestras del segundo grupo (SCNF3 a SCNF5) respecto de las muestras del primer grupo (SCNF1 y SCNF2) puede adjudicarse al mayor contenido en Nb_2O_5 en las muestras del segundo grupo. La muestra con 0,25% en mol de Fe_2O_3 posee el menor tamaño de grano medio; probablemente se ha superado el límite de solubilidad de hierro en SnO_2 , y al ser segregado en bordes de grano, el exceso de hierro podría inhibir el crecimiento de los granos.

De la misma manera que en las muestras con ZnO, el volumen de la celda unidad disminuyó con la adición Fe_2O_3 al sistema SCN1, lo que es consistente con la estabilización del hierro como Fe^{+3} de menor radio iónico que el Sn^{+4} . Sin embargo, el volumen aumentó con la adición de Fe_2O_3 al sistema SCN2, indicando también la presencia de iones Fe^{+2} , para comenzar a disminuir con las mayores concentraciones de óxido de hierro. Las imágenes registradas por SEM de la Fig. 5.6 revelan microestructuras homogéneas sin la presencia de fases secundarias. Se observan poros pequeños en baja densidad en concordancia con las densidades medidas.

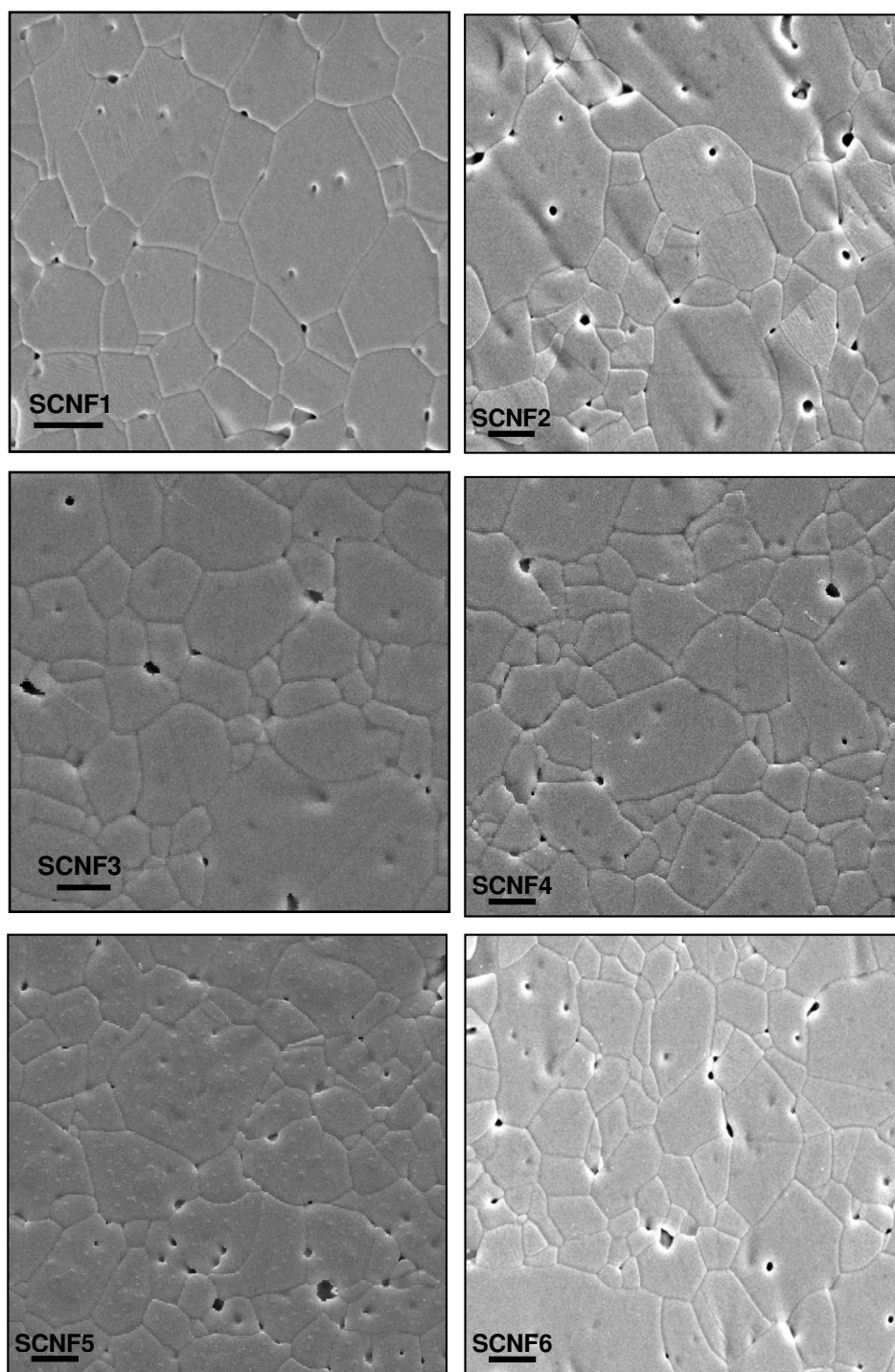


Fig. 5.6. Imágenes obtenidas por SEM de las muestras sinterizadas. Barra = 5 μm .

Por TEM se detectó la presencia de una fase secundaria en las muestras SCNF2 y SCNF5, sin embargo no se descarta la posibilidad de que partículas similares estén también presentes en los sistemas restantes. Estos precipitados están compuestos de Sn, Co, Fe y O como se observa en las Figs. 5.7 y 5.8 y sus patrones de difracción de electrones coinciden con el sistema cúbico $\text{Co}_{1,5}\text{FeSn}_{0,5}\text{O}_4$ de acuerdo con la ficha JCPDS 30-0445. El patrón de SAED de la matriz reveló una estructura tipo rutilo bien

cristalizada correspondiente a SnO_2 . A diferencia de las partículas observadas por SEM descritas en el Capítulo 4, éstas incluyen al hierro en su composición y poseen un mayor contenido en cobalto.

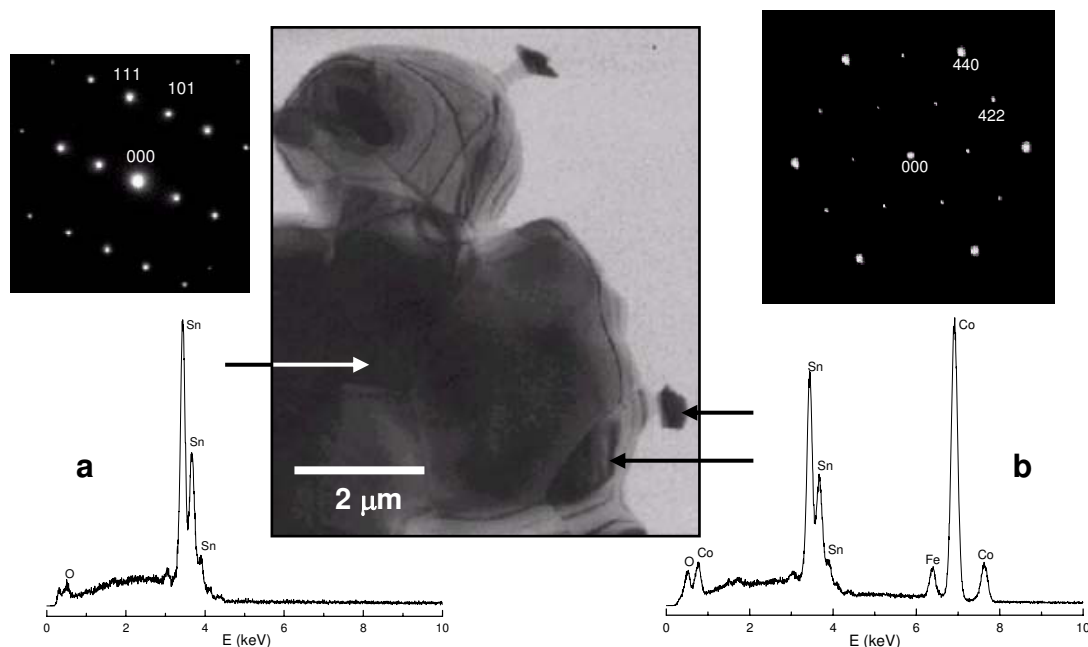


Fig. 5.7. Imagen registrada por TEM del sistema SCNF1 junto con los espectros de EDS y los patrones de difracción de electrones (a) del interior de un grano y (b) de partículas precipitadas en regiones de borde.

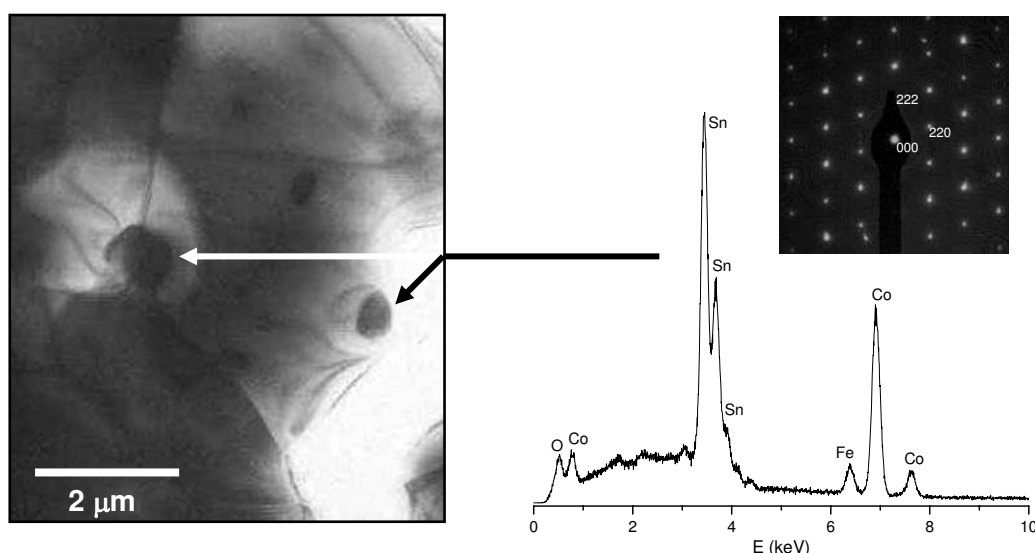


Fig. 5.8. Imagen registrada por TEM del sistema SCNF5 junto con el espectro de EDS de los precipitados observados y su patrón de difracción de electrones.

La Fig. 5.9 muestra los resultados obtenidos por EPR y la Tabla 5.7 las intensidades doblemente integradas (*DII*) para las muestras SCNF1 y SCNF2 respecto de la muestra S. Según lo visto para la muestra SCN1 en el Capítulo 4, la intensidad

de la señal de las vacancias de oxígeno paramagnéticas (V_O^\cdot) disminuyó considerablemente con la adición de Fe_2O_3 así como ocurrió con las muestras con ZnO.

Tabla 5.7. DII de las V_O^\cdot referidas a la muestra S.

	DII / DII_S
SCN1	2700
SCNF1	495
SCNF2	154

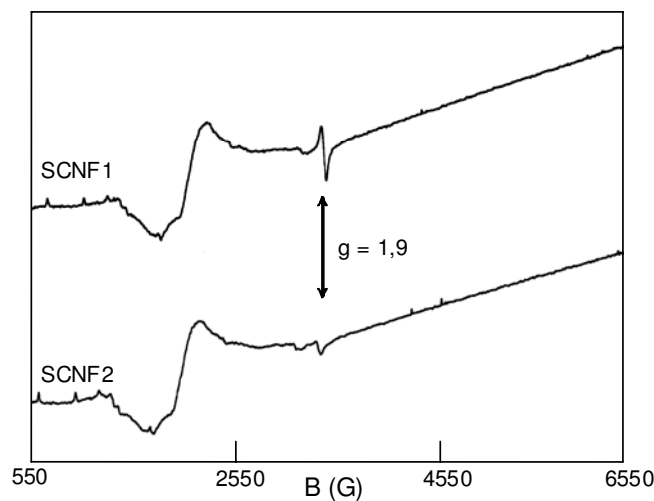


Fig. 5.9. Curvas obtenidas por EPR donde se indica la señal correspondiente a V_O^\cdot . Ganancia = 1×10^4 .

Aparentemente, tanto en las muestras con ZnO como en las muestras con Co_3O_4 , el mismo fenómeno es el responsable de la disminución en la concentración de V_O^\cdot , y en base a los resultados expuestos, éste sería causado por la diferencia entre los radios iónicos del Fe^{+3} y del Nb^{+5} . Como se propuso anteriormente, es posible que la formación de solución sólida sustitucional esté favorecida preferentemente para el Fe^{+3} frente al Nb^{+5} por lo que parte de éste último permanecería segregado en bordes de grano.

5.3.2. Propiedades eléctricas

La adición de Fe_2O_3 tuvo efectos favorables sobre las propiedades eléctricas de los sistemas SCN1 y SCN2. Los resultados que se exponen en la Tabla 5.8 incluyen los

correspondientes a las muestras SCNF1(O_2) y SCNF2(O_2) sinterizadas a 1300 °C en corriente de oxígeno.

La adición de 0,025% en mol de Fe_2O_3 mejoró las propiedades del sistema SCN1; la corriente de fuga disminuyó, el campo eléctrico de ruptura aumentó y el coeficiente de no linealidad se incrementó de 4 a 12. Esta misma tendencia se mantuvo al incrementar el contenido en Fe_2O_3 de la muestra SCNF1; se alcanzó un α de 26 con una densidad de corriente de fuga de alrededor de 10^{-8} A.cm⁻². El porcentaje de barreras eléctricamente activas también se incrementó marcadamente con la adición de Fe_2O_3 . Entre las muestras del segundo grupo, con 0,05% en mol de Nb_2O_5 , el mayor coeficiente de no linealidad fue el de la muestra SCNF5 con 0,10% en mol de Fe_2O_3 . Entre estas muestras también se observó el gradual incremento del E_r con la adición de óxido de hierro. El coeficiente α disminuyó a 12 con la adición de 0,25% en mol de Fe_2O_3 . La disminución en el número de barreras eléctricamente activas puede atribuirse a la baja densidad de esta muestra.

Tabla 5.8. Propiedades eléctricas de las muestras.

	E_r (V/cm)	% BEA	J_f (A/cm ²)	α	R_{bg} (Ω)	C_{bg} (F)
SCN1	2100	27	5×10^{-4}	4	$1,4 \times 10^5$	$1,4 \times 10^{-9}$
SCNF1	4200	54	5×10^{-5}	12	2×10^7	$2,8 \times 10^{-10}$
SCNF2	6570	96	2×10^{-8}	26	5×10^7	$1,6 \times 10^{-10}$
SCNF1(O_2)	4890	-	1×10^{-7}	23	$> 10^8$	-
SCNF2(O_2)	7260	-	1×10^{-7}	30	$> 10^8$	-
SCN2	2090	30	5×10^{-5}	14	$1,8 \times 10^5$	$2,0 \times 10^{-9}$
SCNF3	2325	37	1×10^{-4}	11	$2,3 \times 10^6$	$3,3 \times 10^{-9}$
SCNF4	2440	39	3×10^{-5}	16	$3,4 \times 10^6$	$2,2 \times 10^{-9}$
SCNF5	3440	57	3×10^{-4}	18	$4,0 \times 10^6$	$1,9 \times 10^{-9}$
SCNF6	3626	43	1×10^{-4}	12	$5,0 \times 10^6$	$1,6 \times 10^{-9}$

Evidentemente, la presencia de Fe_2O_3 modifica las características de la barrera de potencial; la presencia de especies Fe^{+3} en las proximidades del borde de grano atraen hacia esta zona defectos negativos que incrementan la altura de la barrera y mejoran el comportamiento eléctrico de los dispositivos. Esto está de acuerdo con los

resultados obtenidos para las muestras tratadas en atmósfera de oxígeno SCNF1(O_2) y SCNF2(O_2).

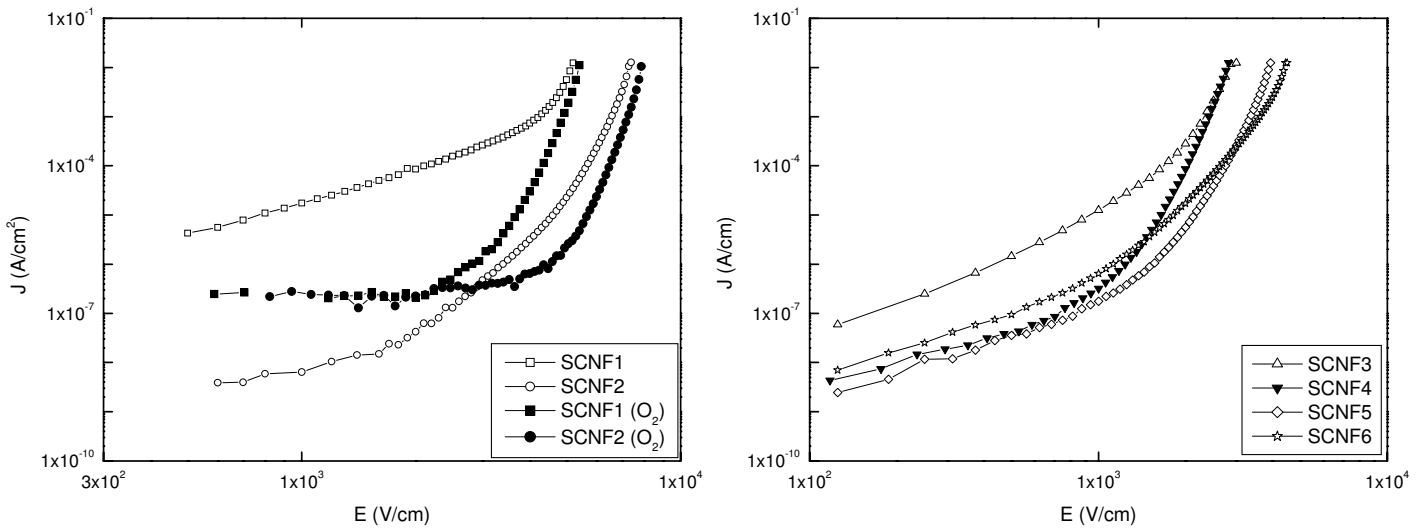
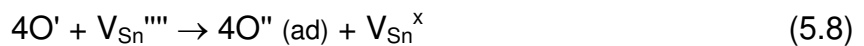
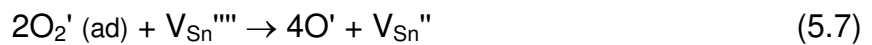
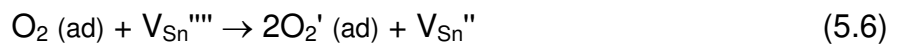
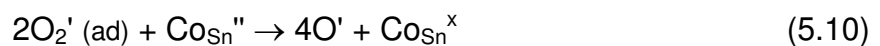


Fig. 5.10. Curvas de densidad de corriente (J) en función del campo eléctrico (E) a 20 °C para las muestras sinterizadas en atmósfera de aire y en corriente de oxígeno.

Las muestras SCNF1(O_2) y SCNF2(O_2) poseen los mayores coeficientes de no linealidad y muy bajas corrientes de fuga debido a la mayor probabilidad de adsorción de O_2 en bordes de grano que da lugar a las especies O_2' , O' y O'' , en la notación de Kröger-Vink, según las siguientes reacciones (Leite *et al.*, 1999):



o



La Fig. 5.11 muestra las curvas de impedancia de las muestras registradas a 120 °C. En ellas es evidente la mayor R_{bg} de las muestras con 0,025 frente a aquellas con 0,050% en mol de Nb_2O_5 . Se observa también que el incremento en el contenido en Fe_2O_3 provoca el aumento de la R_{bg} de acuerdo con el incremento en E_r . Las muestras con menor contenido en Nb_2O_5 presentaron la menor capacidad de borde de grano C_{bg} (Tabla 5.8) lo que indica la presencia de barreras de potencial de mayor altura que justifican la diferencia observada entre sus coeficientes de no linealidad tal como se explicó en la sección 5.2.2.

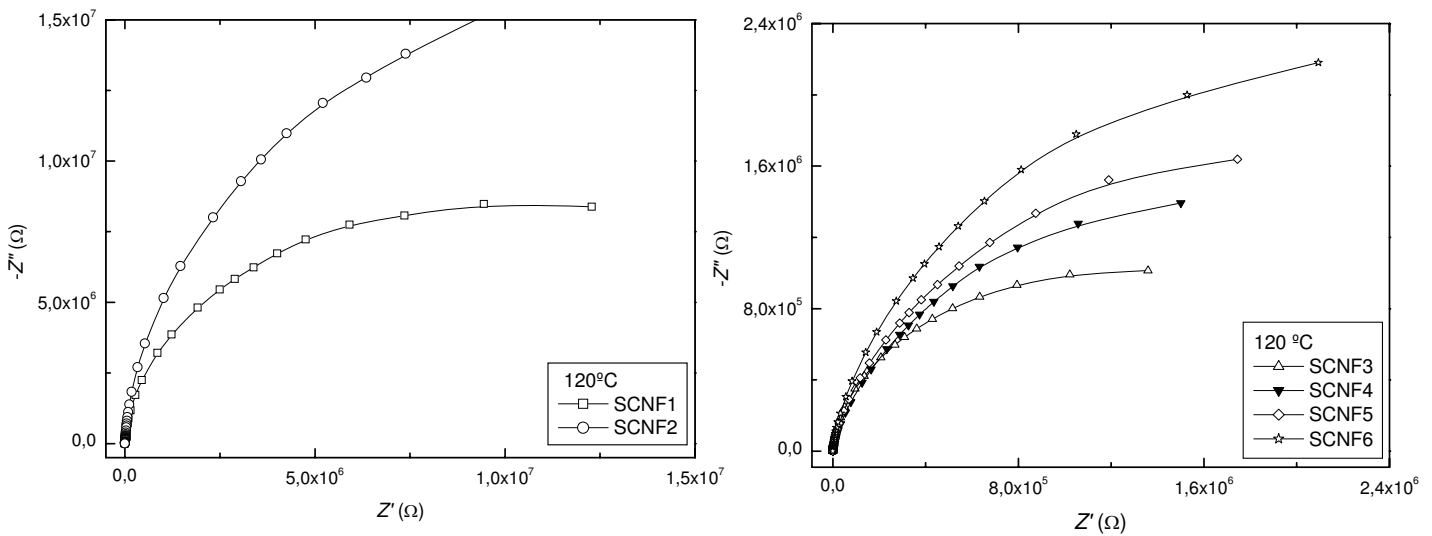


Fig. 5.11. Diagramas de impedancia para las muestras sinterizadas en atmósfera estática de aire.

5.4. Sistema SCN-La₂O₃

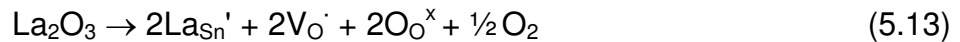
Se estudiaron las composiciones de la Tabla 5.9 preparadas por mezcla directa de óxidos. Se seleccionó el sistema SCN2 con 0,050% en mol de Nb_2O_5 como base para estudiar los efectos del óxido de lantano.

Tabla 5.9. Composiciones con La_2O_3 (% mol).

	SnO_2	Co_3O_4	Nb_2O_5	La_2O_3
SCNL1	99,57	0,33	0,05	0,05
SCNL2	99,52	0,33	0,05	0,10
SCNL3	99,37	0,33	0,05	0,25

5.4.1. Propiedades microestructurales

De tener lugar la formación de solución sólida de La_2O_3 en SnO_2 , ésta iría acompañada de la creación de vacancias de oxígeno debido a la necesidad de conservar la electroneutralidad del sistema, como indican las ecuaciones (5.12) a (5.14):



Sin embargo, la solución sólida de La_2O_3 en SnO_2 no estaría favorecida a causa de que el radio iónico del La^{+3} (1,15 Å) excede considerablemente al del Sn^{+4} (0,71 Å). La Tabla 5.10 muestra los valores de densidad, tamaño de grano promedio y volumen de celda unidad, y la Fig. 5.12 las imágenes observadas por SEM de las muestras sinterizadas y pulidas. Por medio del análisis por DRX de las muestras sinterizadas, se registraron solamente las señales correspondientes al dióxido de estaño -casiterita-.

La adición de La_2O_3 no modificó apreciablemente la densidad del sistema SCN2, sin embargo el tamaño de grano promedio se incrementó levemente con la adición de 0,05% en mol del óxido. Esto puede tener origen en un cierto grado de avance de las reacciones referidas en las ecuaciones (5.12) y (5.13). El incremento en el volumen de la celda unidad da cuenta de la incorporación del lantano a la red. No obstante, la tendencia del tamaño de grano medio a disminuir con el aumento en la concentración de La_2O_3 indica que el La^{+3} es preferentemente segregado a la región intergranular.

Tabla 5.10. Densidad (ρ), porcentaje de densidad teórica ($\% \rho_t$), tamaño medio de grano (d) y volumen de celda unidad (V) de las muestras sinterizadas.

	ρ (g/cm ³)	$\% \rho_t$	d (μ m)	V (Å ³)
SCN2	6,80	98	5,0	71,32
SCNL1	6,81	98,0	5,6	71,48
SCNL2	6,77	97,4	5,3	71,55
SCNL3	6,80	97,8	5,0	71,53

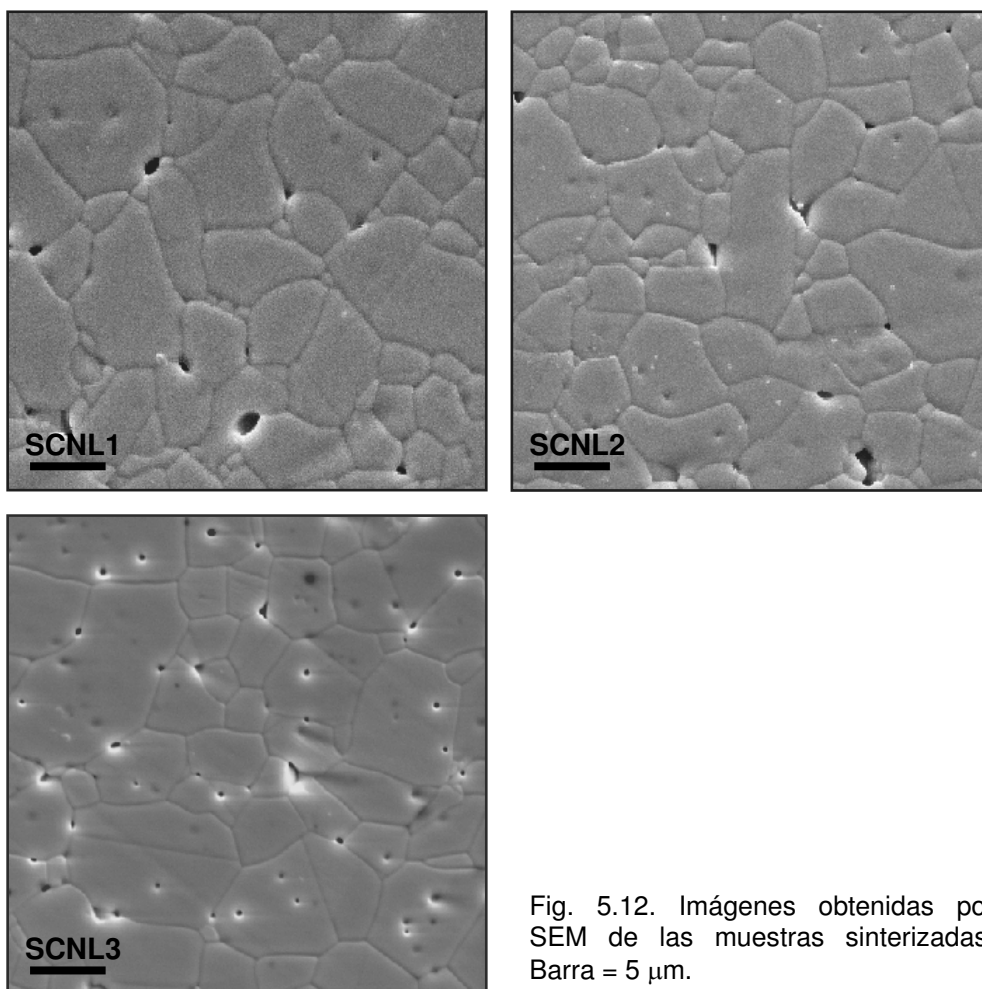


Fig. 5.12. Imágenes obtenidas por SEM de las muestras sinterizadas. Barra = 5 μm .

No se observó por SEM la presencia de fases secundarias pero sí se detectaron partículas de Co_2SnO_4 (JCPDS 29-0514) en las muestras SCNL2 y SCNL3 a través del análisis por TEM como se ve en la Fig. 5.13. Los compuestos hallados no incluyen Nb o La en su composición. Concluimos, por lo tanto, que el Nb_2O_5 y el La_2O_3 se hallan homogéneamente distribuidos en estos sistemas, ya sea en las zonas intra o intergranulares, y que sus concentraciones locales no son detectables con el equipamiento empleado.

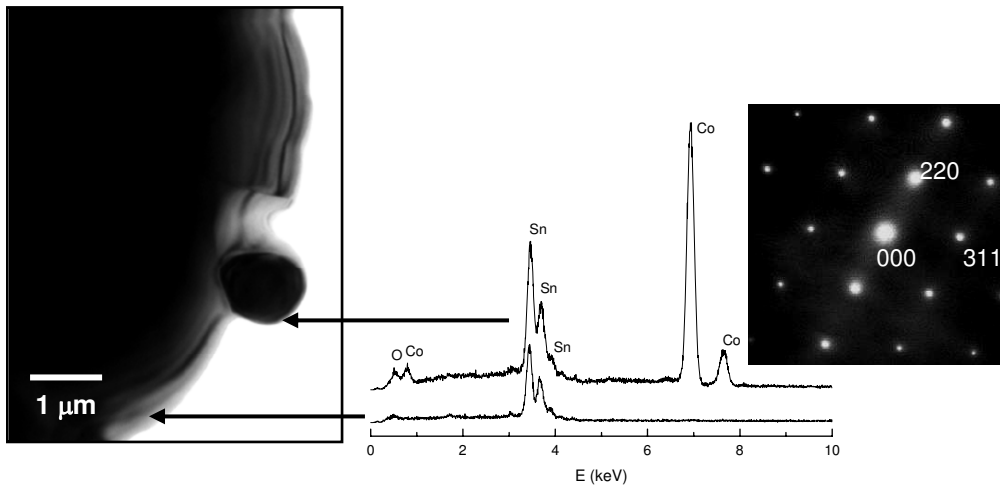


Fig. 5.13. Imagen de TEM en campo claro, espectro de EDS y patrón de SAED de una partícula precipitada en la muestra SCNL3. Se incluye también el análisis elemental de la matriz.

5.4.2. Propiedades eléctricas

La adición de La_2O_3 mejoró las propiedades eléctricas del sistema SCN2 estudiado en el Capítulo 4; disminuyó su conductividad para campos bajos, incrementó su campo eléctrico de ruptura y mejoró el coeficiente de no linealidad. En la Tabla 5.11 se observa que la muestra SCNL2 posee un coeficiente de no linealidad de 17 y una densidad de corriente de fuga de las más bajas reportadas en este trabajo, parámetros que fueron mejorados con una posterior adición de La_2O_3 a costa de un importante incremento en la tensión de ruptura. Con la adición de La_2O_3 también se incrementó sustancialmente el porcentaje de barreras eléctricamente activas de 30% para SCN2 a 52% para SCNL3.

Tabla 5.11. Propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas.

	E_r (V/cm)	%BEA	J_f (A/cm ²)	α	R_{bg} (Ω)	C_{bg} (F)
SCN2	2090	30	5×10^{-5}	14	$1,8 \times 10^5$	$2,0 \times 10^{-9}$
SCNL1	2430	39	2×10^{-5}	13	$1,1 \times 10^6$	$3,1 \times 10^{-9}$
SCNL2	2900	44	3×10^{-6}	17	$1,6 \times 10^6$	$2,1 \times 10^{-9}$
SCNL3	3650	52	7×10^{-7}	19	$2,1 \times 10^6$	$1,6 \times 10^{-9}$

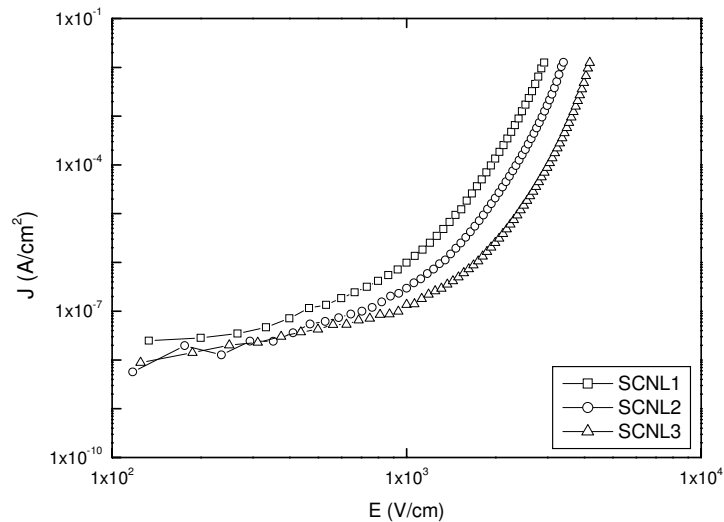


Fig. 5.14. Curvas de densidad de corriente (J) en función del campo eléctrico (E) a 20 °C.

La Fig. 5.14 ilustra el efecto del óxido de lantano sobre la corriente de fuga y sobre la tensión de ruptura de las muestras. Si bien el alto valor de E_r de la muestra SCNL3 se debe a su menor tamaño de grano medio, las mejoras introducidas por el La_2O_3 tienen su origen en la modificación de la distribución de defectos atómicos. Debido a su gran volumen, los iones La^{+3} pueden ser segregados a los bordes de grano o pasar a formar parte de fases secundarias. Por lo visto, en estas muestras el primer caso es el que predomina ya que no se detectó lantano en los análisis de los precipitados detectados por TEM. De acuerdo con las observaciones de Bueno *et al.*, las especies en altos estados de oxidación segregadas en bordes de grano atraen especies negativas (O' , O'') y estimulan el crecimiento en altura de la barrera de potencial; consecuentemente, las propiedades no lineales del dispositivo mejoran (Bueno *et al.*, 2001). Como se discutió anteriormente, la disminución en los valores de la C_{bg} que se muestran en la Tabla 5.11, obtenidos de las curvas de la Fig. 5.15, puede deberse a un incremento en la altura de la barrera de potencial y/o a una disminución en la concentración de donores. En este caso, la disminución de n luego de la sustitución de Sn^{+4} por La^{+3} no sería factible y por ello la disminución de la C_{bg} con las sucesivas adiciones de La_2O_3 da cuenta del incremento en la altura de la barrera de potencial entre granos. A partir de estos diagramas fue posible determinar también el incremento en la resistencia de los bordes de grano de cada sistema. La R_{bg} se incrementó, como se mencionó más arriba, debido a las mejoras introducidas por la adición de óxido de lantano.

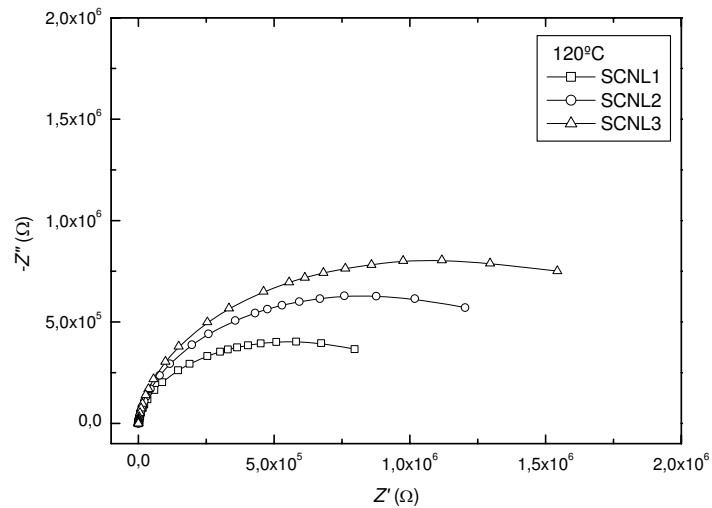


Fig. 5.15. Diagramas de impedancia para las muestras con La_2O_3 .

Para ilustrar la formación de la barrera de potencial en bordes de grano, se ha propuesto el modelo de defectos de la Fig. 5.17 en el que especies aceptoras con carga negativa (O_2'' , O' , O'' , Co_{Sn}'' , Co_{Sn}' , V_{Sn}'''' , V_{Sn}'' , La_{Sn}') se ubican en la unión entre granos y las especies donoras con carga positiva (Nb_{Sn} , V_O'' , V_O') en las zonas de agotamiento o deserción a ambos lados de tal unión. La adsorción de O_2 atrae electrones de la banda de conducción para dar lugar al intermediario O_2'' y generar así una zona de agotamiento de electrones en el interior de las superficies de los granos a ambos lados del borde. Esta separación de cargas es la responsable de la formación de barreras de potencial tipo Schottky en la unión entre granos de SnO_2 (Bueno *et al.*, 2001; Cássia-Santos *et al.*, 2005).

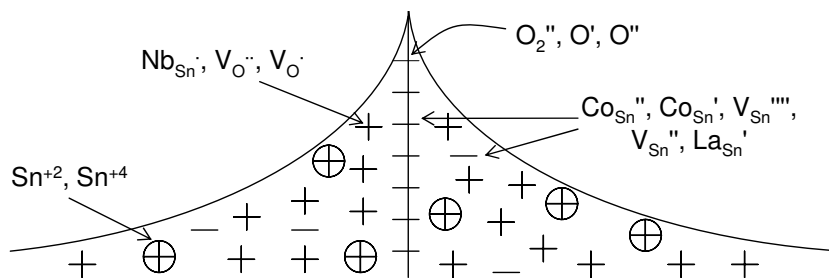


Fig. 5.17. Barrera de potencial en la unión de dos granos basada en la distribución de defectos.

5.5. Sistema SCN- Al_2O_3

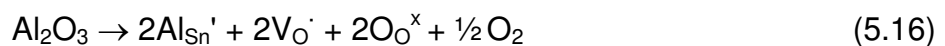
Las composiciones de la Tabla 5.12 se prepararon por mezcla directa de óxidos. También se prepararon las muestras SCNA1* y SCNA2* con porcentajes equivalentes a 0,05 y 0,10% en mol de Al_2O_3 empleando un gel preparado a partir de oxi-hidróxido de aluminio -boehmita, $AlO(OH)$ - (JCPDS 83-2384) como fuente de aluminio. Esta variante fue puesta en práctica para corroborar la influencia del Al debido a que probablemente la alta estabilidad de la alúmina a la temperatura de sinterización sea un impedimento para la formación de una solución sólida. Los efectos del aluminio sobre el sistema SCN2 con 0,05% en mol de Nb_2O_5 se reportan a continuación.

Tabla 5.12. Composiciones con Al_2O_3 (% mol).

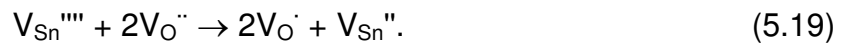
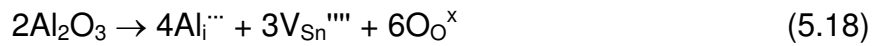
	SnO_2	Co_3O_4	Nb_2O_5	Al_2O_3
SCNA1	99,57	0,33	0,05	0,05
SCNA2	99,52	0,33	0,05	0,10
SCNA3	99,37	0,33	0,05	0,25

5.5.1. Propiedades microestructurales

También en el caso del Al_2O_3 la sustitución de Sn^{+4} por Al^{+3} iría acompañada de la creación de vacancias de oxígeno como indican las ecuaciones de reemplazo (5.15) a (5.17),



Sin embargo, se espera que la solución sólida se concrete en una baja proporción debido a que el radio iónico del Al^{+3} (0,51 Å) es un 30% menor que el del Sn^{+4} (0,71 Å) por lo que la estructura resultaría inestable. Otras ecuaciones de reemplazo donde se contempla la ocupación de sitios intersticiales por parte de la especie Al^{+3} son las siguientes:



Al igual que en los sistemas descritos anteriormente, a través de DRX sólo se registraron las señales correspondientes al SnO_2 . La Tabla 5.13 muestra los principales parámetros microestructurales para cada muestra, y la Fig. 5.17 exhibe las imágenes observadas por SEM de las muestras sinterizadas y pulidas.

Tabla 5.13. Densidad (ρ), porcentaje de densidad teórica ($\% \rho_t$), tamaño medio de grano (d) y volumen de celda unidad (V) de las muestras sinterizadas.

	ρ (g/cm ³)	$\% \rho_t$	d (μ m)	V (\AA^3)
SCN2	6,80	98,0	5,0	71,32
SCNA1	6,80	97,8	5,5	71,30
SCNA2	6,77	97,5	5,0	71,40
SCNA3	6,74	97,0	4,2	71,36
SCNA1*	6,75	97,0	4,7	71,23
SCNA2*	6,78	97,5	4,8	71,25

La adición de Al_2O_3 en concentraciones molares de hasta 0,10% prácticamente no modificó el tamaño de grano medio del sistema SCN2. Sin embargo, al emplear concentraciones de alúmina mayores disminuyó el tamaño de grano y la microestructura adquirió una apariencia menos homogénea y más porosa como se ve en la Fig. 5.18. La presencia de Al_2O_3 no favoreció la creación de vacancias de oxígeno ya que no mejoró la densificación del material; la ecuación de reemplazo en un sitio intersticial (5.18) parece prevalecer frente a las ecuaciones (5.15) a (5.17). Debido a que el volumen de la celda unidad del SnO_2 no se modificó apreciablemente, es posible que la Al_2O_3 sea segregada en bodes de grano.

Las muestra SCNA1* con la adición de boehmita también presentó valores de densidad y tamaño de grano medio menores que el sistema SCN2. No obstante, luego de duplicar el contenido en el aditivo, la densidad se incrementó ligeramente. Por otro lado, el volumen de la celda unidad sufrió una leve disminución que podría estar indicando, junto con la mayor densidad de la muestra SCNA2*, la formación de una solución sólida. Evidentemente, estas fuentes de aluminio poseen efectos diferentes.

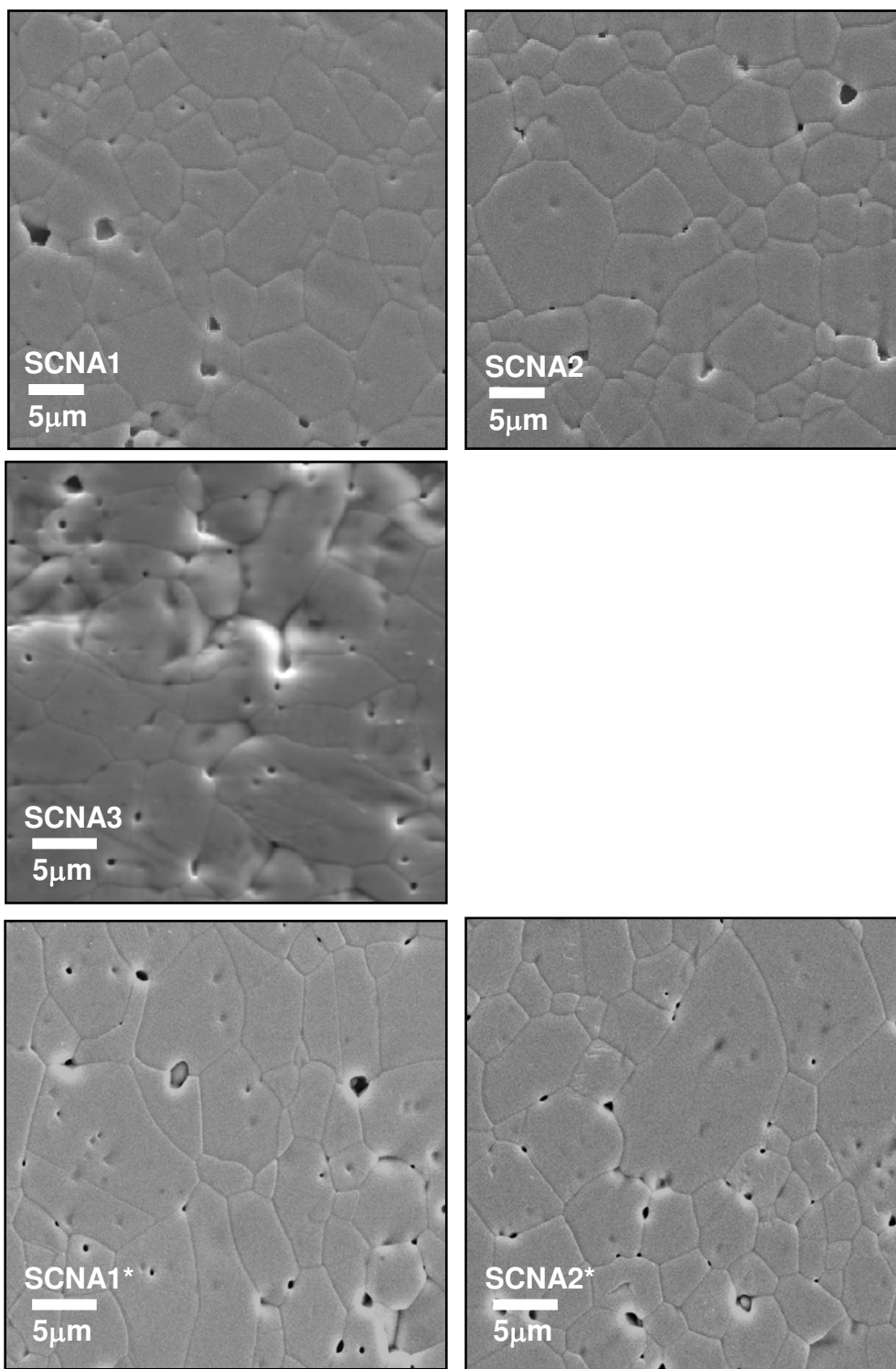


Fig. 5.18. Imágenes registradas por SEM de las muestras sinterizadas.

Estos sistemas, tanto con la adición de Al_2O_3 como de $AlO(OH)$, también presentan inclusiones de fases secundarias visibles por microscopía electrónica de transmisión. Las partículas halladas, de tamaño medio inferior a $1 \mu m$, poseen

prácticamente la misma composición en ambos casos y están compuestas de Sn, Co, Al y O. Las Figs. 5.19 y 5.20 muestran las micrografías registradas junto al análisis elemental de las fases presentes. La Fig. 5.19 incluye una imagen representativa del borde de grano registrada por HRTEM en la que se observa la diferente orientación de los planos cristalinos a un lado y al otro del borde de grano y, de mayor interés, la ausencia de una fase intergranular como la que caracteriza a los varistores basados en ZnO. Los patrones de difracción de electrones indican que tanto la matriz como el precipitado constituyen sistemas monocristalinos.

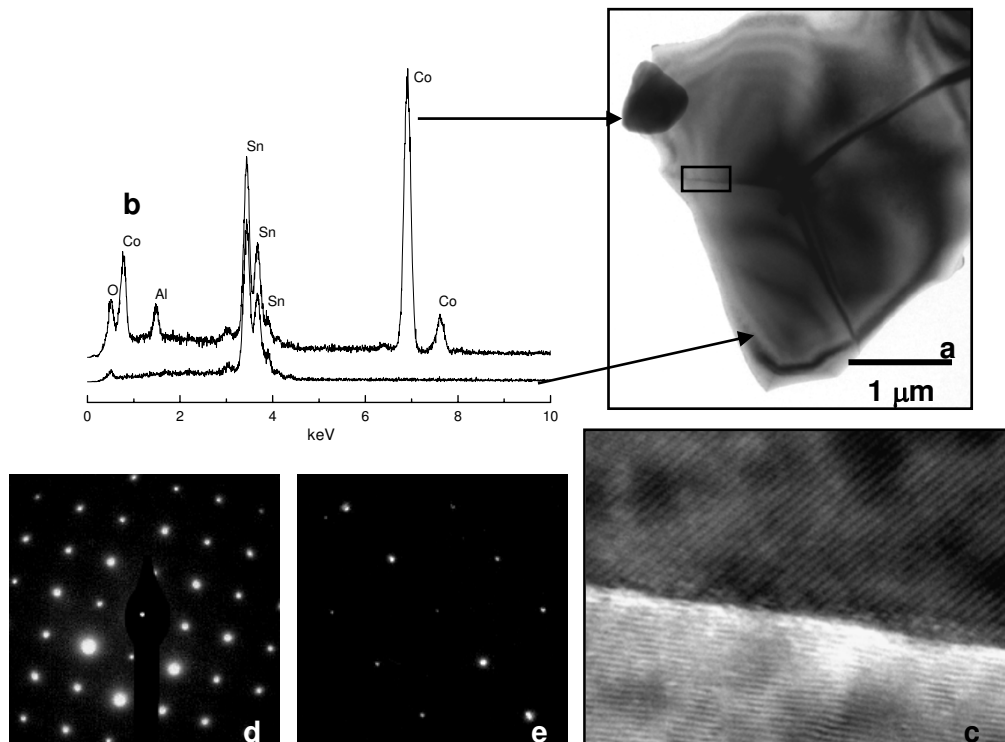


Fig. 5.19. Caracterización por TEM de la muestra SCNA2. (a) Imagen en campo claro, (b) análisis elemental de las fases presentes, (c) imagen de HRTEM del borde de grano (recuadro en (a)) que muestra la ausencia de una fase intergranular, y patrones de difracción de electrones de (d) la matriz y (e) de la partícula señalada en (a).

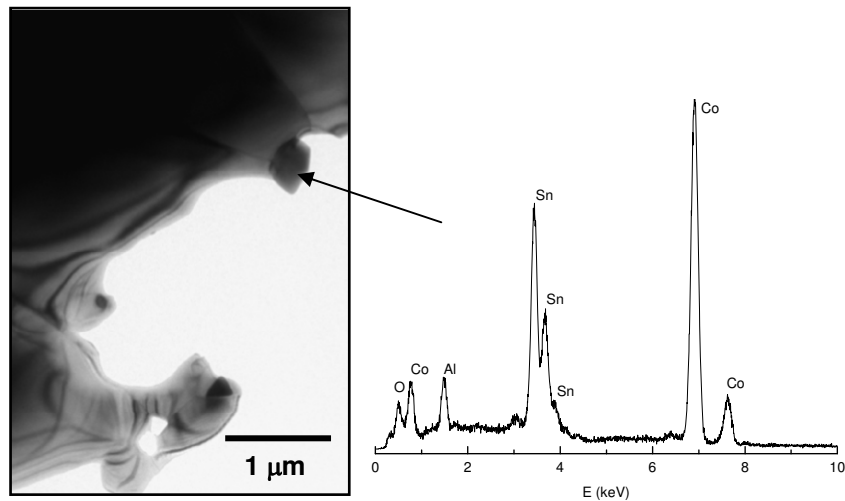


Fig. 5.20. Imagen en campo claro de la muestra SCNA2* junto al análisis elemental obtenido de fases minoritarias.

5.5.2. Propiedades eléctricas

En la Tabla 5.14 se resumen los valores de las propiedades eléctricas analizadas. Se observa que la adición de Al_2O_3 no introdujo variaciones importantes en las propiedades eléctricas del sistema SCN2. Con adiciones de 0,05 y 0,10% en mol de Al_2O_3 disminuyó el campo eléctrico de ruptura el cual retornó a su valor original de 2100 V.cm^{-1} con la adición de 0,25% en mol de óxido de aluminio. Como se ve en la Fig. 5.21a, se produjo un gradual aumento de E_r y una disminución de J_f , observaciones atribuidas a la disminución del tamaño de grano medio. Por otro lado, se puede decir que el coeficiente de no linealidad se mantuvo constante y que el porcentaje de barreras eléctricamente activas mostró una tendencia decreciente con la adición de Al_2O_3 . En los diagramas de impedancia de la Fig. 5.21b se observa la variación de la R_{bg} con la adición de Al_2O_3 . A primera vista parece haber una incongruencia entre los valores de E_r y los de R_{bg} , ya que la muestra SCNA1 con la menor tensión de ruptura presenta la mayor resistencia de borde de grano. Sin embargo, al observar detenidamente la Fig. 5.21a se ve que para valores de E bajos, la muestra SCNA1 exhibe la menor densidad de corriente.

Tabla 5.14. Propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas.

	E_r (V/cm)	% BEA	J_f (A/cm ²)	α	R_{bg} (Ω)	C_{bg} (F)
SCN2	2090	30	5×10^{-5}	14	$1,8 \times 10^5$	2×10^{-9}
SCNA1	1960	31	1×10^{-4}	13	$3,0 \times 10^6$	3×10^{-9}
SCNA2	2030	29	9×10^{-5}	13	$1,7 \times 10^6$	2×10^{-9}
SCNA3	2100	26	6×10^{-5}	13	$1,8 \times 10^6$	4×10^{-9}
SCNA1*	2430	33	5×10^{-5}	12	$4,8 \times 10^6$	2×10^{-9}
SCNA2*	3720	51	2×10^{-5}	19	$5,3 \times 10^6$	9×10^{-10}

Por otro lado, los sistemas SCNA1* y SCNA2* mostraron mejoras en el comportamiento eléctrico respecto del sistema SCN2. Luego de duplicar el contenido en AlO(OH) se incrementó el campo eléctrico de ruptura junto con la R_{bg} y el coeficiente de no linealidad. Aunque parte del aluminio se encuentre siempre conformando una fase minoritaria, las variaciones vistas tanto en las propiedades eléctricas como en las microestructurales pueden ser atribuidas a la mayor reactividad de la boehmita frente a la alúmina lo que indica que el Al^{+3} estaría distribuyéndose de manera diferente en la red de SnO_2 en función de la fuente de la cual provenga.

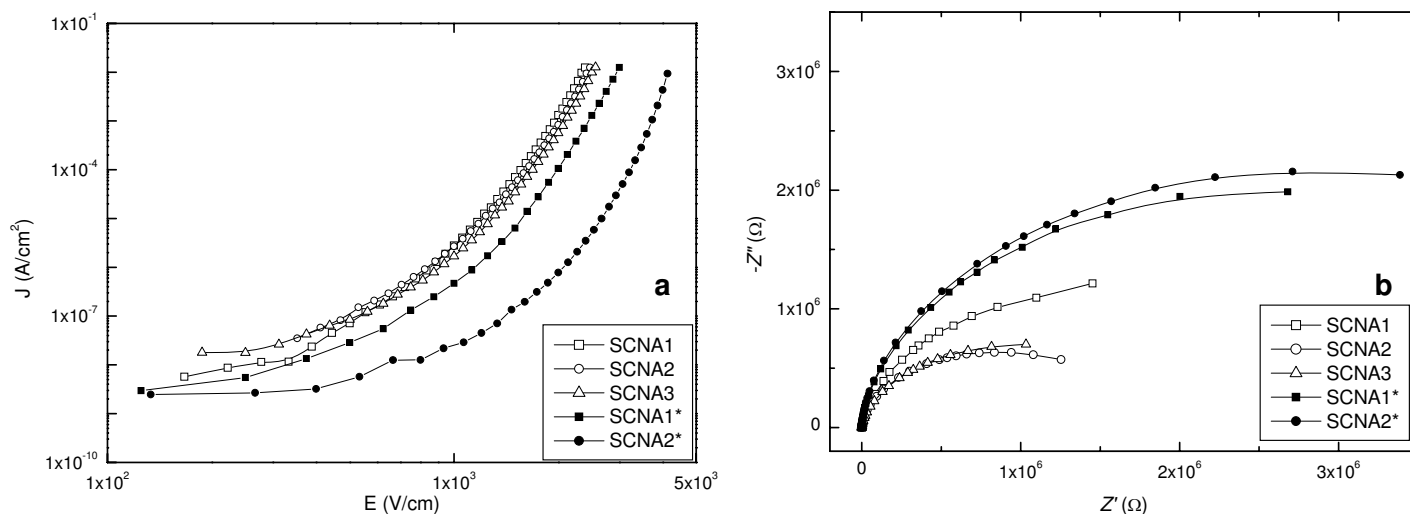


Fig. 5.21. (a) Curvas de J en función de E a 20 °C y (b) diagramas de impedancia a 120 °C.

5.6. Sistema SCN- Y_2O_3

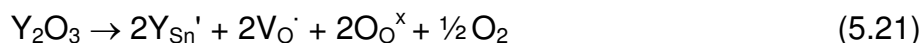
Se estudiaron las composiciones de la Tabla 5.15 con el fin de analizar los efectos del óxido de ytrio, Y_2O_3 , sobre el sistema SCN2 con 0,05% en mol Nb_2O_5 del Capítulo 4.

Tabla 5.15. Composiciones con Y_2O_3 (% mol).

	SnO ₂	Co ₃ O ₄	Nb ₂ O ₅	Y ₂ O ₃
SCNY1	99,57	0,33	0,05	0,05
SCNY2	99,52	0,33	0,05	0,10
SCNY3	99,37	0,33	0,05	0,25

5.6.1. Propiedades microestructurales

Para el Y_2O_3 , las posibles ecuaciones de reemplazo con probabilidad de ocurrir en la red del dióxido de estaño, son las siguientes:



La formación de una solución sólida de Y_2O_3 en SnO₂ incrementaría la concentración de vacancias de oxígeno en el sistema SCN2; sin embargo, si se consideran los radios de los iones Y^{+3} (0,93 Å) y Sn^{+4} (0,71 Å), es probable que la sustitución no esté energéticamente favorecida y que el Y_2O_3 sea segregado hacia los bordes de grano contribuyendo de esta manera a la mejora de las propiedades eléctricas del material. Por otro lado, la afinidad del ytrio por el estaño para dar lugar a estannatos piroclóricos del tipo $Ln_2Sn_2O_7$, donde $Ln = Y, La-Lu$, ha sido estudiada y reportada en la literatura (Kennedy *et al.*, 1997; Lu *et al.*, 2004).

La Tabla 5.16 muestra los valores de densidad, tamaño de grano promedio y volumen de celda unidad. Se observa la disminución en la densidad y en el tamaño medio de grano de las muestras al incrementar el contenido en Y_2O_3 . Si bien esta observación está de acuerdo con la no formación de una solución sólida en estos sistemas, el volumen de la celda unidad sufrió un leve incremento de acuerdo con cierto grado de reemplazo de Sn^{+4} por Y^{+3} en sitios sustitucionales.

Tabla 5.16. Densidad (ρ), porcentaje de densidad teórica ($\% \rho_t$), tamaño medio de grano (d) y volumen de celda unidad (V) de las muestras sinterizadas.

	ρ (g/cm ³)	$\% \rho_t$	d (μm)	V (\AA^3)
SCN2	6,80	98,0	5,0	71,32
SCNY1	6,76	97,3	5,2	71,40
SCNY2	6,74	97,0	4,7	71,40
SCNY3	6.71	96,8	4,6	71,45

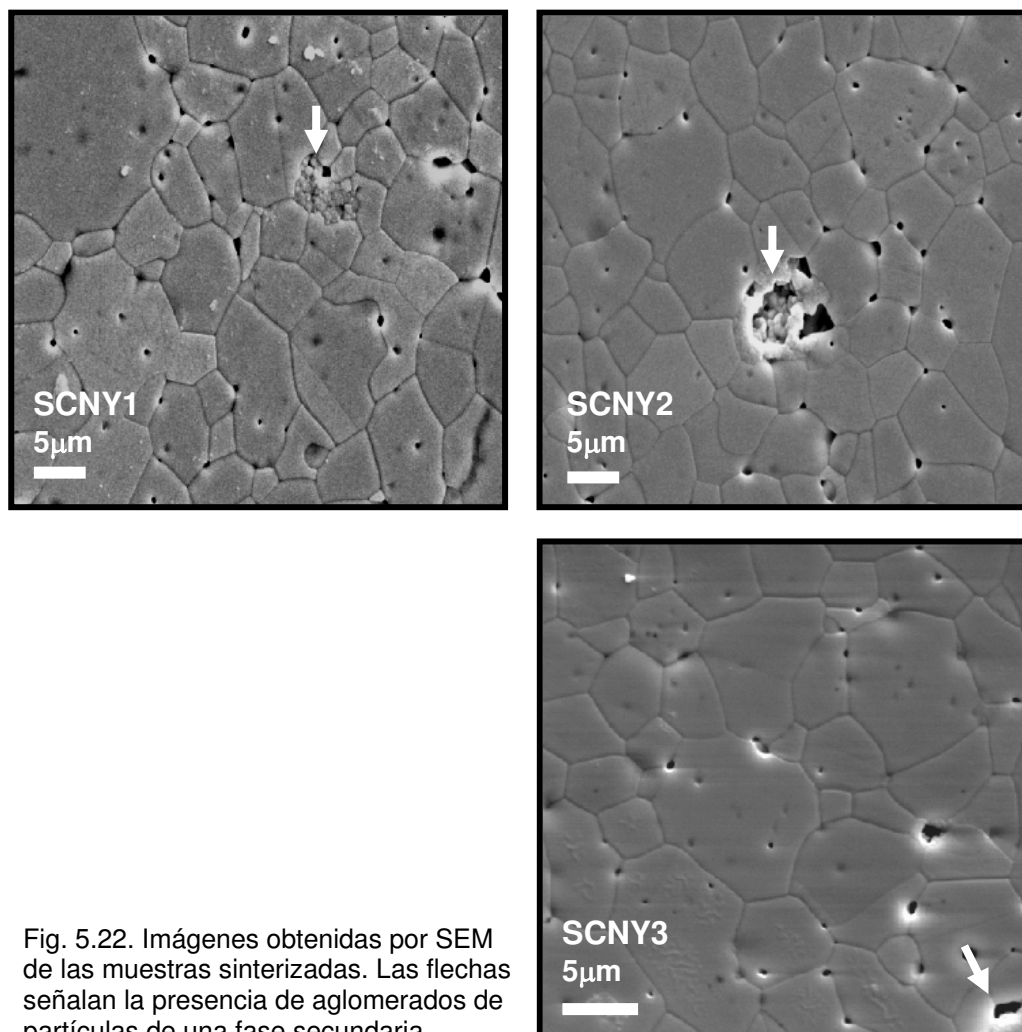


Fig. 5.22. Imágenes obtenidas por SEM de las muestras sinterizadas. Las flechas señalan la presencia de aglomerados de partículas de una fase secundaria.

El análisis microestructural realizado con SEM permitió observar la presencia de grandes agregados de partículas en las tres composiciones estudiadas señalados por flechas en la Fig. 5.22. El estudio microelemental reveló que la composición de estos cristales consiste en Sn, O e Y (Fig. 5.23b). La existencia de una segunda fase que contiene ytrio está de acuerdo con la no-solubilización del aditivo en la red y explica la disminución observada en el tamaño de los granos al incrementar el porcentaje del aditivo.

No obstante, en los mapas de EDS de la Fig. 5.24 se ve que una pequeña fracción de Y_2O_3 también forma parte del seno de los granos, por lo que la sustitución de Sn^{+4} por Y^{+3} es posible. Estos mismos resultados confirman la homogénea distribución de Co en la microestructura de los sistemas estudiados en esta tesis. Por otro lado, la reactividad entre los elementos en cuestión, Sn, Y y O, más que la diferencia entre los radios de los iones Sn^{+4} e Y^{+3} , es el factor que determina la inusual aparición de grandes agregados de partículas y la baja solubilización de Y^{+3} en la red.

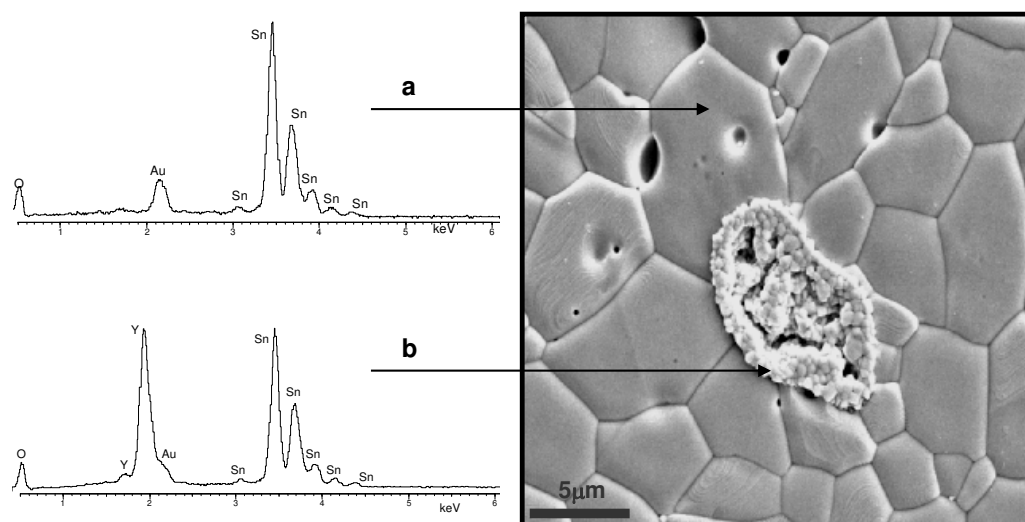


Fig. 5. 23. Imagen de SEM en la que se muestra un agregado de partículas en la muestra SCNY1 junto con los análisis de EDS (a) del interior de un grano y (b) de los cristales de fase secundaria.

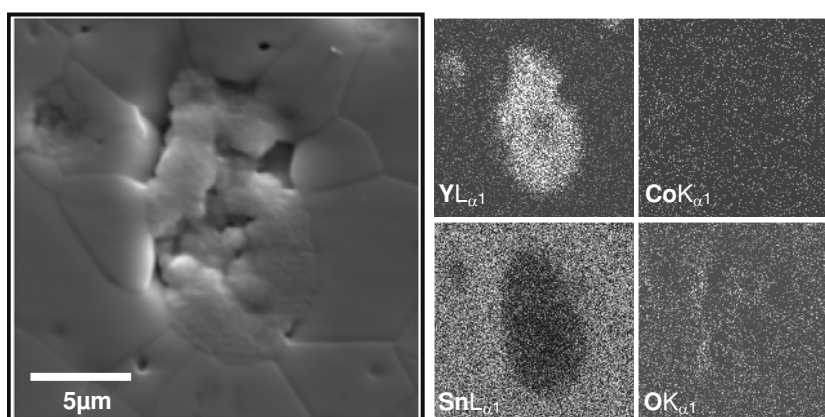


Fig. 5. 24. Imagen de SEM de un aglomerado de partículas en la muestra SCNY3 junto con los mapas de EDS correspondientes a Y, Co, Sn y O.

En los patrones de difracción rayos X de las muestras con Y_2O_3 de la Fig. 5.25 se observa la señal de mayor intensidad correspondiente al plano (222) del sistema cúbico $Y_2Sn_2O_7$ ($a = 10,372 \text{ \AA}$; JCPDS 73-1684). La posibilidad de detectar la fase $Y_2Sn_2O_7$ por DRX indica que la mayor parte del Y_2O_3 adicionado reaccionó con el SnO_2 para formar los estannatos mencionados. La afinidad química entre el SnO_2 y el Y_2O_3 prevalece ante la formación de una solución sólida. Cabe aclarar que la señal de muy baja intensidad presente en todos los patrones entre 35 y 36° de 2θ corresponde a aquella del plano (101) del SnO_2 que tiene su origen en la radiación K_β del tubo de Co utilizado como fuente de radiación X.

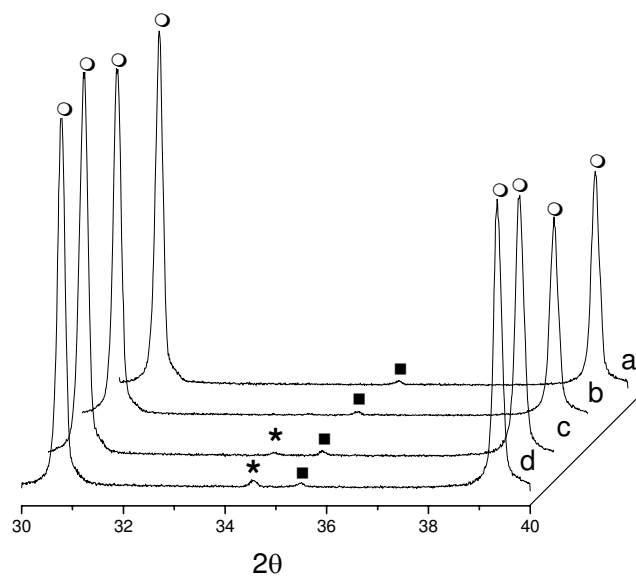


Fig. 5.25. Patrones de DRX de polvo de las muestras (a) SCN2, (b) SCNY1, (c) SCNY2 y (d) SCNY3 en la región de 30 a 40° de 2θ en los que se indican las fases identificadas: ○ y ■: SnO_2 ; *: $Y_2Sn_2O_7$.

La caracterización microestructural de estos sistemas fue complementada con análisis de TEM. Se hallaron partículas de una fase secundaria en puntos triples y en bordes de grano como muestra la Fig. 5.26. A diferencia de los *clusters* vistos con SEM, estas partículas no contienen ytrio en su composición, sino que están compuestas por Sn, Co y O. A través del espectro de EDS y del patrón de difracción de electrones de los precipitados fue posible identificar la segunda fase como el sistema de simetría cúbica Co_2SnO_4 ($a = 8,638 \text{ \AA}$; JCPDS 29-0514). Tanto los patrones de SAED como la imagen de alta resolución de los precipitados muestran que se trata de una fase cristalina y que exhibe una estructura alineada en la dirección

[111] con un espaciado interplanar de 4,95 Å. El patrón de SAED de la matriz corresponde a SnO_2 (JCPDS 41-1445).

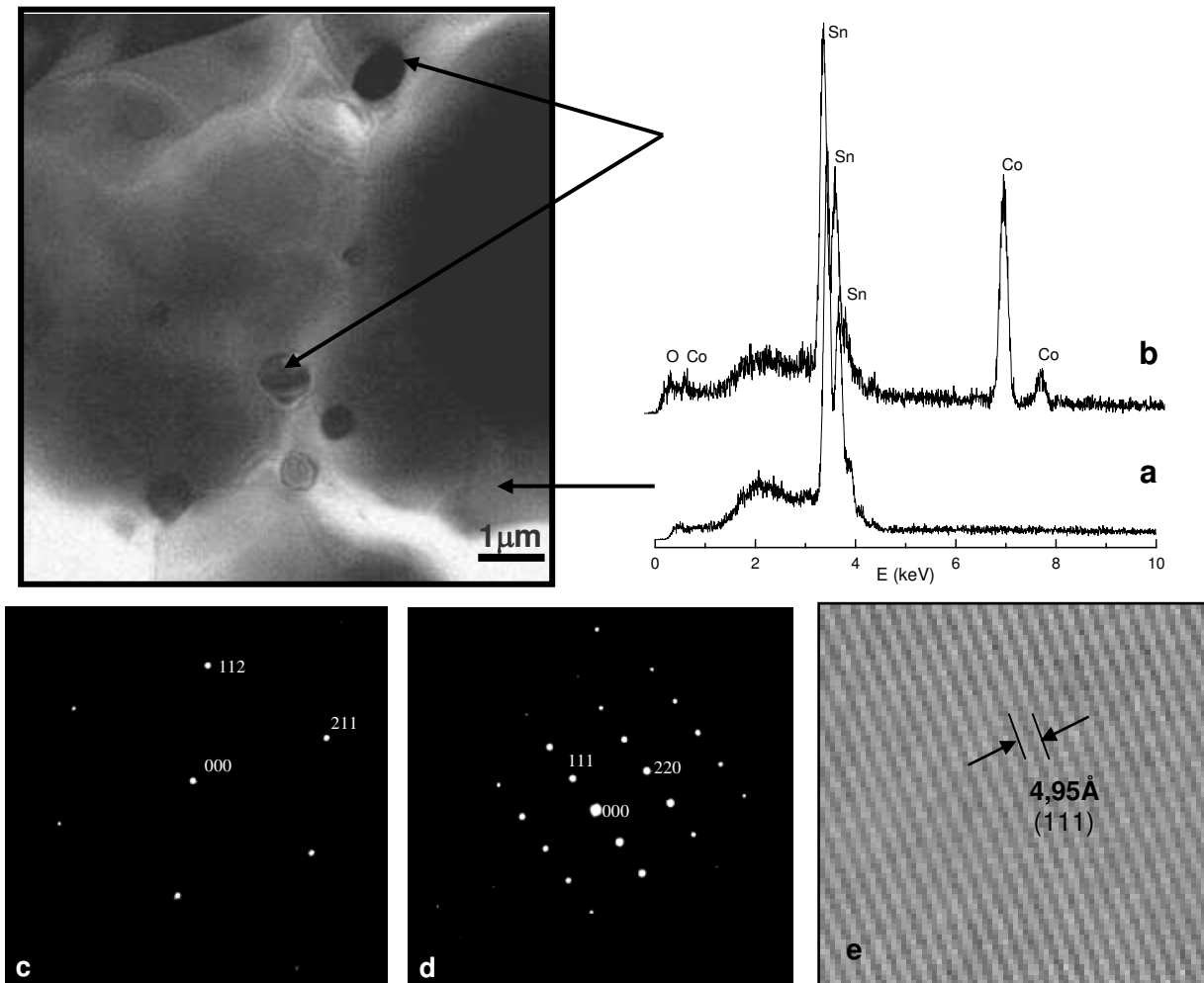


Fig. 5.26. Imagen de la muestra SCNY1 captada por TEM. Se incluyen los espectros de EDS (a) de la matriz y (b) de las partículas de la fase secundaria detectada, los patrones de SAED (c) de la matriz y (d) de una de las partículas y (e) la imagen de alta resolución de la misma partícula.

5.6.2. Propiedades eléctricas

La adición de Y_2O_3 no resultó ser beneficiosa para las propiedades eléctricas del sistema SCN2 como se observa en la Fig. 5.27a y en la Tabla 5.17. La formación de aglomerados de gran tamaño de $Y_2Sn_2O_7$ en la microestructura es responsable de las elevadas corrientes de fuga y de los pobres coeficientes de no linealidad registrados. Con la adición de 0,05% en mol de óxido de ytrio se obtuvo un dispositivo con un campo eléctrico de ruptura superior al de la muestra SCN2 lo que elevó levemente su valor de α ; sin embargo, mayores adiciones del aditivo condujeron a deterioros

radicales en las propiedades eléctricas: elevadas corrientes de fuga, muy bajos coeficientes de no linealidad y un bajo número de barreras eléctricamente activas. Contrariamente a lo esperado, la muestra SCNY2 con menor contenido en Y_2O_3 que la SCNY3 posee una J_f superior y un E_r inferior que ésta última, lo cual tendría su origen en la heterogeneidad que caracteriza la microestructura de estas muestras.

Tabla 5.17. Propiedades eléctricas de las muestras sinterizadas.

	E_r (V/cm)	% BEA	J_f (A/cm ²)	α	R_{bg} (Ω)	C_{bg} (F)
SCN2	2090	30	5×10^{-5}	14	$1,8 \times 10^5$	$2,0 \times 10^{-9}$
SCNY1	2830	42	1×10^{-5}	16	$1,4 \times 10^6$	$3,0 \times 10^{-9}$
SCNY2	1610	22	2×10^{-3}	6	$3,4 \times 10^5$	$2,0 \times 10^{-9}$
SCNY3	1830	24	5×10^{-4}	4	$8,5 \times 10^5$	$1,5 \times 10^{-9}$

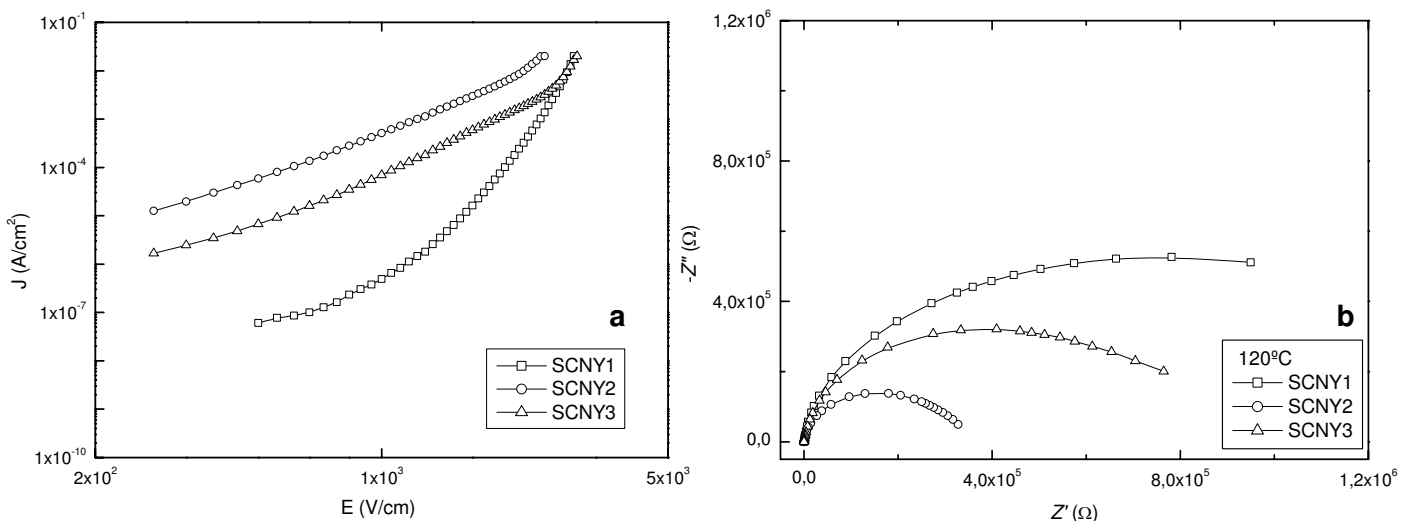


Fig. 5.27. (a) Curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico a 20 °C y (b) curvas de impedancia para las muestras con Y_2O_3 .

Mediante espectroscopía de impedancia se completó el estudio de las propiedades eléctricas; en el diagrama de la Fig. 5.27b, obtenido a 120 °C, sólo se observan los semicírculos, o fragmentos de ellos, correspondientes a la respuesta de la región del borde de grano. No se detectó la respuesta de las fases secundarias presentes. La R_{bg} disminuyó de manera notable con el incremento en la concentración de Y_2O_3 ; a mayores concentraciones su ubicación preferencial en la microestructura no es aquella de bordes de grano sino formando parte de una fase secundaria. En estas muestras no es posible asegurar que la conducción sea únicamente gobernada por la

presencia de barreras de potencial en bordes de grano. Los bordes de grano no poseen la concentración de defectos deseada debido a la presencia de un exceso de partículas de fases secundarias, lo que se traduce en pobres propiedades de barrera.

5.7. Conclusiones

La adición de Fe_2O_3 al sistema SZN introdujo mejoras en la microestructura y en las propiedades eléctricas. La sustitución de Sn^{+4} por Fe^{+3} , verificada por EPR y DRX, incrementó levemente el tamaño de grano medio debido a la creación de vacancias de oxígeno. Por TEM se confirmó la presencia de partículas de fases minoritarias que contienen Sn, Zn, Fe y O en su composición. Se identificó un estannato de cinc, Zn_2SnO_4 , como la fase dominante en dichos sistemas. El campo eléctrico de ruptura de la muestra SZN se incrementó con la adición de Fe_2O_3 y se duplicó el porcentaje de barreras eléctricamente activas; sin embargo, el coeficiente de no linealidad no sufrió mejoras apreciables.

Las propiedades eléctricas del sistema SCN mejoraron con la adición de Fe_2O_3 o de La_2O_3 . No se modificaron notablemente con la adición de Al_2O_3 pero sí se perfeccionaron con la adición de boehmita. Por otro lado, las propiedades eléctricas resultaron definitivamente degradadas por la adición de Y_2O_3 . Mediante la adición de 0,05% en mol de Fe_2O_3 al sistema SCN1 se obtuvo un excelente comportamiento no lineal ($\alpha = 26$) con un E_r de 6570 V.cm^{-1} y una J_f de $10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$. Dado que el óxido de niobio incrementa la conductividad de estos sistemas, al aumentar su contenido disminuyeron el campo eléctrico de ruptura, el número de barreras efectivas y el coeficiente de no linealidad. Se confirmó la presencia de hierro en el interior de los granos debido a los incrementos observados en el tamaño de grano medio. Por otro lado, la presencia de Fe_2O_3 en los bordes de grano provocó el crecimiento de la altura de las barreras de potencial, lo que determinó la disminución de la C_{bg} . Mediante el sinterizado en corriente de O_2 se obtuvo un material con las mejores propiedades eléctricas ($\alpha = 30$). Se detectaron partículas de fases secundarias que concentran los aditivos.

Los sistemas con la adición de La_2O_3 mostraron tendencias decrecientes en el tamaño de grano medio y en la densidad debido a que el La^{+3} es principalmente segregado en los bordes de grano, fenómeno responsable de las mejoras introducidas en las propiedades eléctricas del sistema SCN2. Con las sucesivas adiciones de La_2O_3

se incrementaron el E_r y el α y disminuyó la J_f . La disminución en la C_{bg} está de acuerdo con el incremento en la altura de las barreras de potencial. No se detectó la presencia de fases minoritarias por SEM pero sí se hallaron partículas de Co_2SnO_4 por TEM en muestras con 0,10 y 0,25% en mol de La_2O_3 . Por medio de la adición de 0,25% en mol de La_2O_3 se obtuvo un material con más de un 50% de barreras eléctricamente activas y un coeficiente de no linealidad próximo a 20.

La adición de alúmina provocó la disminución del tamaño de grano medio del sistema SCN2 pero no modificó apreciablemente sus propiedades eléctricas. Se supone que, debido a su pequeño tamaño, el ion Al^{+3} no ocupa sitios sustitucionales y por lo tanto no se generan las vacancias de oxígeno que podrían dar lugar al crecimiento de los granos de SnO_2 . Otro factor que determinó la no formación de solución sólida es la estabilidad de la alúmina a la temperatura de sinterización. Mediante el uso de $AlO(OH)$ como fuente de aluminio se observaron mejoras en las propiedades eléctricas.

El óxido de ytrio no se solubilizó en la red del óxido de estaño, sino que reaccionó para dar lugar a *clusters* de al menos un estannato de fórmula $Y_2Sn_2O_7$ detectado por SEM y DRX. La presencia de estos agregados de partículas degradó radicalmente las propiedades eléctricas del sistema SCN2. Se hallaron también partículas de Co_2SnO_4 .

La siguiente tabla resume el efecto de los óxidos del tipo A_2O_3 sobre la microestructura y las propiedades eléctricas del sistema SCN2 (0,33% Co_3O_4 ; 0,05% Nb_2O_5). Evidentemente, sólo el Fe_2O_3 es capaz de formar una solución sólida con el SnO_2 en una extensión tal como para afectar al tamaño de grano medio y, a la vez, mejorar las propiedades de la barrera de potencial incluso en mayor medida que el óxido de lantano. Por otro lado, los iones de mucho mayor o menor volumen que el Sn^{+4} encuentran barreras energéticas elevadas para la formación de una solución sólida y permanecen segregados en bordes de grano. Tanto el aluminio -proveniente de boehmita- como el lantano tuvieron efectos similares sobre la microestructura, pero fue el primero el que mejoró notablemente las propiedades eléctricas. Sin embargo, aunque ambos sistemas poseen campos de ruptura y coeficientes de no linealidad similares, el sistema con aluminio posee una corriente de fuga superior y se detectó la formación de una fase secundaria que contiene Al en su composición. Por el contrario, en base a los resultados expuestos, el Y_2O_3 debería ser descartado como aditivo en varistores basados en SnO_2 .

Porcentaje de variación de la densidad teórica (ρ_t), del tamaño de grano medio (d), del campo eléctrico de ruptura (E_r) y del coeficiente de no linealidad (α) del sistema SCN2 con respecto a la adición de 0,1% en mol de A_2O_3 . Se incluye una columna con los radios iónicos correspondientes (r_i).

A =	r_i (Å)	% ρ_t	% d	% E_r	% α
Al ⁺³	0,51	- 0,5	- 4	+ 78	+ 36
Fe ^{+3/+2}	0,64-0,74	~	+ 16	+ 64	+ 28
Y ⁺³	0,93	- 1	- 6	- 12	- 57
La ⁺³	1,15	- 0,6	- 6	+ 40	+ 21

- Sn⁺⁴: $r_i = 0,71$ Å; ~: poca o ninguna variación.

- Al⁺³ proveniente de AlO(OH).

CAPÍTULO 6

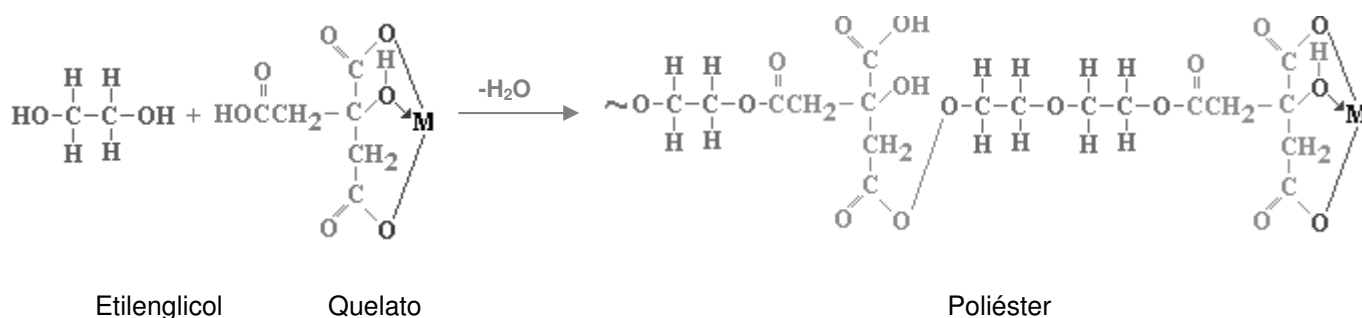
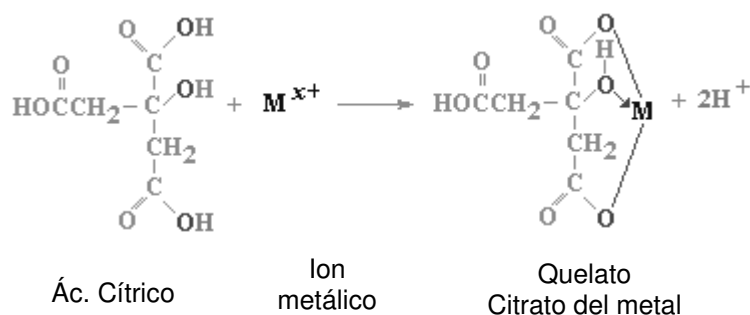
Preparación de varistores por el método Pechini

6.1. Introducción

A diferencia del método convencional de mezcla de óxidos, el proceso desarrollado y dado a conocer por Maggio Pechini en 1967 consiste en una ruta de síntesis que asegura la homogeneidad en la mezcla de los aditivos (Pechini, 1967). El proceso involucra el uso de precursores poliméricos en medio líquido para dar lugar a finas mezclas de óxidos de diferentes cationes metálicos. También persigue los objetivos de limitar la adición de contraiones como cloruros, sulfatos y nitratos que pueden modificar las propiedades superficiales de las partículas del polvo, y de evitar la lenta cristalización de partículas antes de la etapa de calcinación (Gouvêa *et al.*, 1996). A través de esta técnica sería posible sintetizar polvos cerámicos con un altísimo grado de homogeneidad en cuanto a su morfología y composición, lo que representa importantes ventajas dado que las propiedades de los materiales dependen del tamaño y de la morfología de las partículas que conforman las materias primas empleadas en su fabricación. Frecuentemente, los métodos mecánicos de mezcla de óxidos, o de carbonatos seguidos de calcinación y molienda, no resultan adecuados para aplicaciones avanzadas. La sinterización incompleta debido a la formación de grandes y densos aglomerados de polvo, la presencia de inhomogeneidades que conducen a fases no deseadas, el crecimiento de grano anormal y el impreciso control de la estequiometría son algunas de las complicaciones que suelen conducir a una baja reproducibilidad de las propiedades buscadas en el producto final (Lessing, 1989).

El método Pechini, conocido también como método de los precursores poliméricos, se basa en la propiedad de los ácidos α -hidroxicarboxílicos, como los

ácidos láctico y cítrico, de formar quelatos con determinados iones metálicos. Los quelatos son complejos estables en los cuales un catión es coordinado en dos o más puntos lo que da lugar a la formación de un anillo. Los cationes de interés pueden estar inicialmente en la forma de sales -nitratos, carbonatos o acetatos-, que son disueltas en medio acuoso para luego ser mezcladas con el ácido α -hidroxicarboxílico. Cuando el quelato es calentado en presencia de un alcohol polihidroxiado como el etilenglicol, se lleva a cabo la reacción de condensación con la formación de una molécula de agua que produce la poliesterificación del quelato. Durante el calentamiento a temperatura moderada (150 - 250 °C) se elimina lentamente el exceso de agua del medio para dar lugar a una resina polimérica cuya elevada viscosidad favorece la baja movilidad iónica necesaria para evitar que los diferentes cationes segreguen de alguna manera preferencial. Finalmente, para la obtención del polvo cerámico una gran cantidad de materia orgánica debe ser eliminada por calcinación entre 600 y 700 °C. El objetivo del proceso es el de distribuir de manera uniforme y aleatoria a los cationes dentro de la estructura polimérica. A continuación se muestran las principales reacciones químicas involucradas:



En este capítulo se estudian las propiedades microestructurales y eléctricas de los varistores basados en SnO₂ preparados por el método Pechini así como las

características de los polvos precursores con el fin de establecer diferencias frente al método tradicional de mezcla directa de óxidos.

6.2. Composiciones estudiadas

Se prepararon polvos de las composiciones mostradas en la Tabla 6.1 según la descripción técnica dada en el Capítulo 2.2.

Tabla 6.1. Composiciones estudiadas (% mol)

Muestra	SnO ₂	Co(OCOCH ₃) ₂	Nb ₂ O ₅	Fe(NO ₃) ₃	La(OCOCH ₃) ₃
SC-P	99,0	1,0	-	-	-
SCN-P	98,95	1,0	0,05	-	-
SCNF1-P	98,75	1,0	0,05	0,20	-
SCNF2-P	98,7	1,0	0,10	0,20	-
SCNL1-P	98,75	1,0	0,05	-	0,20
SCNL2-P	98,7	1,0	0,10	-	0,20

6.3. Características de los polvos

La Fig. 6.1a muestra el espectro infrarrojo del precipitado blanco obtenido luego de llevar el pH de una solución acuosa ácida de SnCl₂ a 6,25 por adición de hidróxido de amonio (NH₄OH) y luego de verificar la ausencia de iones cloruro (Cl⁻) por ensayo con una solución de nitrato de plata (AgNO₃). Este fue el material empleado como fuente de Sn para la síntesis de las distintas composiciones. La banda ancha entre 3500 y 2500 cm⁻¹ indica la presencia de enlaces de hidrógeno involucrados en las oscilaciones del grupo O-H proveniente de agua adsorbida y de grupos Sn-OH. La vibración alrededor de 550 cm⁻¹ tiene su origen en el oxígeno terminal del mismo grupo.

Se adicionó la solución alcohólica de Co a la dispersión anterior y se prosiguió con la técnica de manera de obtener el polvo de composición SC-P. El espectro de la Fig. 6.1b corresponde al espectro IR de esta muestra luego de ser calcinada a 450 °C en atmósfera de aire durante 10 h. Las principales diferencias respecto de la Fig. 6.1a son la menor intensidad en la mayoría de las señales debido a la deshidratación de la muestra y la desaparición de la banda alrededor de 550 cm⁻¹, la cual es reemplazada por la señal a 627 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de los grupos O-Sn-O.

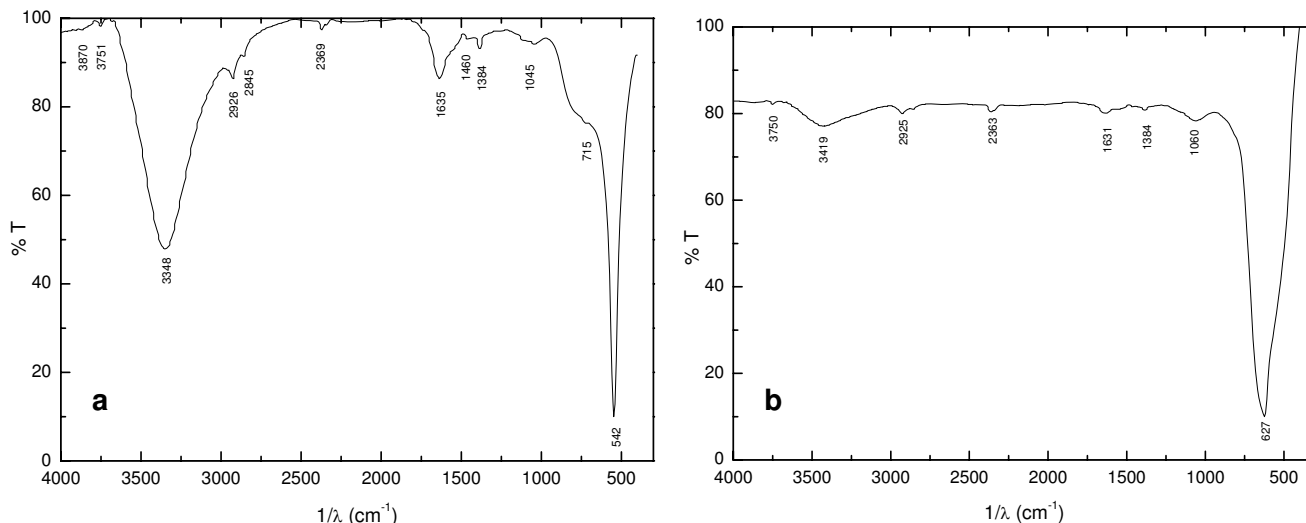


Fig. 6.1. Espectros IR (a) del precipitado obtenido a pH 6,25 de la solución de SnCl₂ y (b) de la muestra SC-P calcinada a 450 °C durante 10 h.

A partir de la curva de pérdida de masa en función de la temperatura obtenida más tarde por TGA (Fig. 6.2a) se optó por calcinar a 650 °C, y no a 450 °C, las resinas pre-calcinadas a 350 °C. En la Fig. 6.2b se muestra el patrón de difracción de rayos X del polvo de composición SC-P tratado durante 4 h a 650 °C en atmósfera estática de aire. En el patrón de DRX se identifican las señales correspondientes al SnO₂ (JCPDS 41-1445) y un alto grado de cristalinidad.

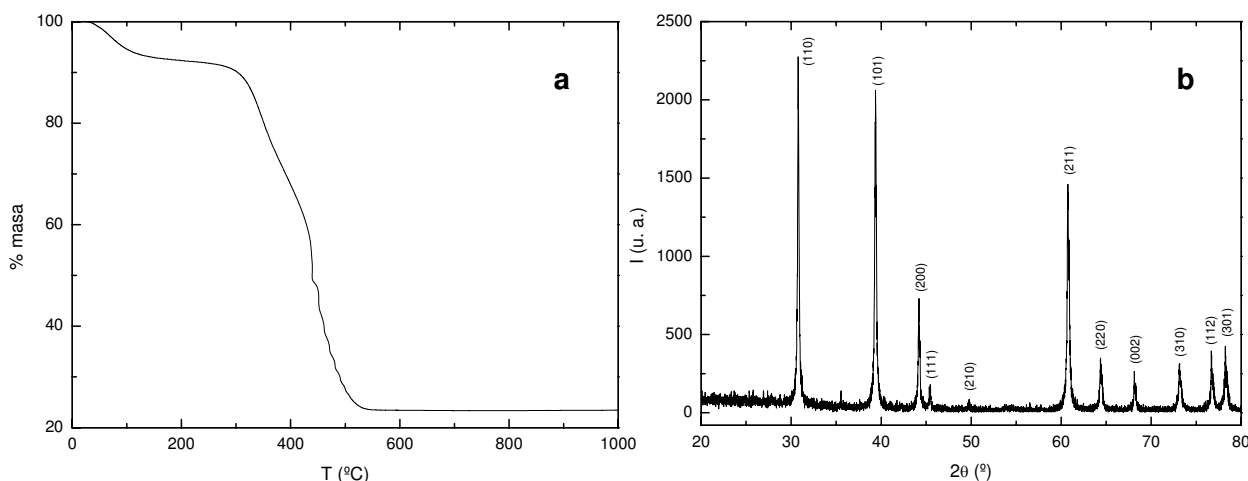


Fig. 6.2. (a) TGA del polvo de composición SC-P antes de ser calcinado y (b) patrón de DRX de la misma muestra luego de ser tratado a 650 °C durante 4 h.

La morfología de las partículas que conforman el polvo de composición SCNF2-P calcinado, antes y después de ser molido en atrición, se observa en la Fig. 6.3. Inicialmente el polvo está formado por una distribución muy poco homogénea de

partículas, con la presencia de algunos cristales de gran tamaño. Mediante ASAP se determinó que el polvo en estas condiciones posee un área superficial específica muy baja de alrededor de $9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Sin embargo, luego de la molienda en atrición, se alcanzó una distribución de tamaños relativamente homogénea con un área superficial de $25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Debido a su pequeño diámetro, las partículas se encuentran formando agregados de tamaño considerable y se observa la formación de cuellos entre algunas de ellas. Por TEM se observaron partículas dispersas con un tamaño máximo de 50 nm (Fig. 6.4); sin embargo, debido a los agregados de partículas vistos por SEM, los polvos obtenidos presentan una morfología poco favorable para obtener materiales de alta densidad luego de la etapa de sinterización.

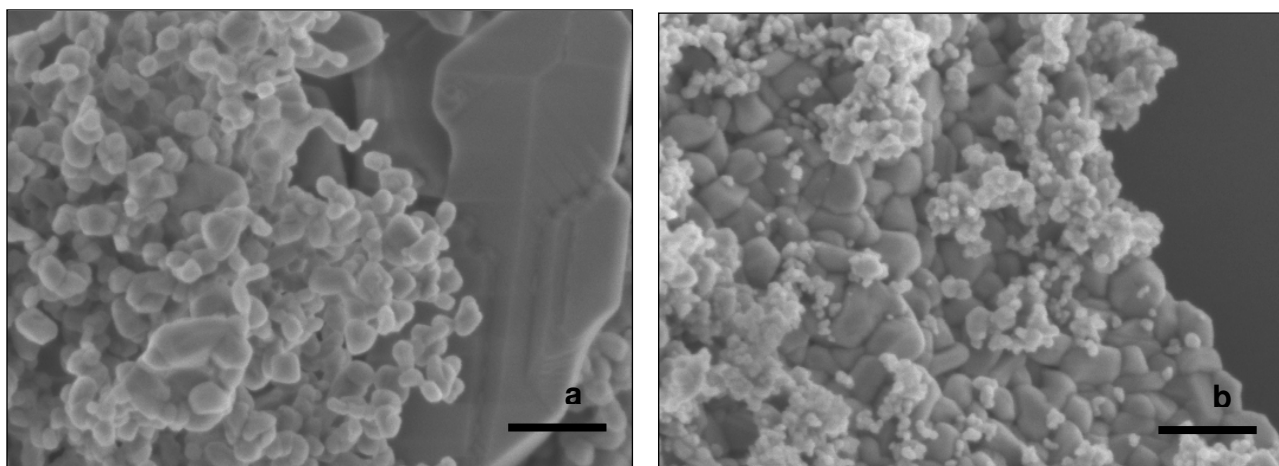


Fig. 6.3. Imágenes obtenidas por SEM del polvo de composición SCNF2-P calcinado a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h (a) antes y (b) después de la molienda en atrición. Barra = 200 nm.

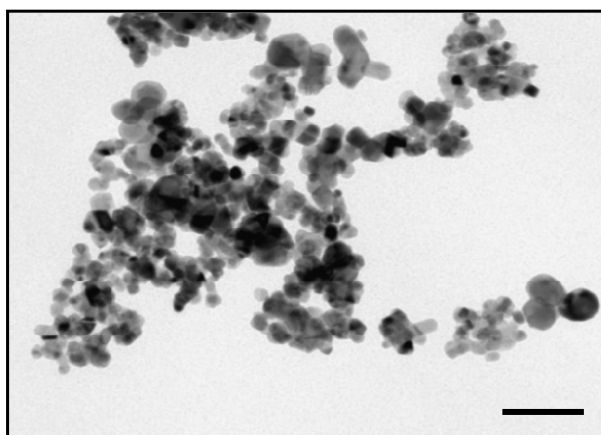


Fig. 6.4. Imagen obtenida por TEM del polvo de composición SCNF2-P calcinado a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h y molido en atrición. Barra = 100 nm.

6.4. Características de las muestras sinterizadas

6.4.1. Propiedades microestructurales

Para alcanzar densidades comparables entre las dos rutas de síntesis puestas en práctica, estos sistemas fueron sinterizados a una temperatura superior en 50 °C a la empleada durante el sinterizado de los sistemas preparados por mezcla directa de óxidos. Luego de un ensayo de sinterización preliminar a 1300 °C se determinó que la densidad aparente no alcanzaba en ningún caso el 85% de la densidad teórica del SnO₂. La Tabla 6.2 presenta los valores de densidad, tamaño de grano medio y volumen de la celda unidad de los sistemas sinterizados a 1350 °C durante 2 h y la Fig. 6.5 muestra las imágenes obtenidas por SEM de las muestras pulidas.

Tabla 6.2. Densidades relativas, tamaños de grano medio y volumen de celda unidad de las muestras sinterizadas a 1350 °C.

	ρ (g/cm ³)	% ρ_t	d (μ m)	V (\AA)
SCN-P	6,62	95,2	5,5	71,20
SCNF1-P	6,70	96,4	6,9	70,92
SCNF2-P	6,50	93,5	6,3	71,13
SCNL1-P	6,57	94,5	5,5	71,20
SCNL2-P	5,85	84,1	4,5	71,19

Se observa que los sistemas preparados por el método de los precursores poliméricos poseen densidades menores que los preparados por mezcla directa de óxidos los cuales fueron sinterizados a menor temperatura. El sistema SCN-P apenas alcanzó un 95% de la densidad teórica del dióxido de estaño. La densidad y el tamaño de grano medio se incrementaron con la adición de 0,2% en mol de Fe lo que está de acuerdo con la formación de una solución sólida y con las ecuaciones de sustitución propuestas en el Capítulo 5 que plantean la creación de vacancias de oxígeno junto con la ocupación de sitios sustitucionales por parte de los iones hierro. La disminución observada en el volumen de la celda confirma la formación de una solución sólida así como la estabilización del hierro principalmente como Fe⁺³. Tanto la densidad como el tamaño de grano medio disminuyeron al incrementar el contenido de niobio debido a que el reemplazo de Sn⁺⁴ por Nb⁺⁵ no genera vacancias de oxígeno y por lo tanto no promueve la densificación ni el crecimiento de grano. El volumen de la celda se

incrementó levemente debido al mayor radio iónico del Nb^{5+} frente a aquél del Fe^{3+} pero se mantuvo por debajo del correspondiente a la muestra SCN-P.

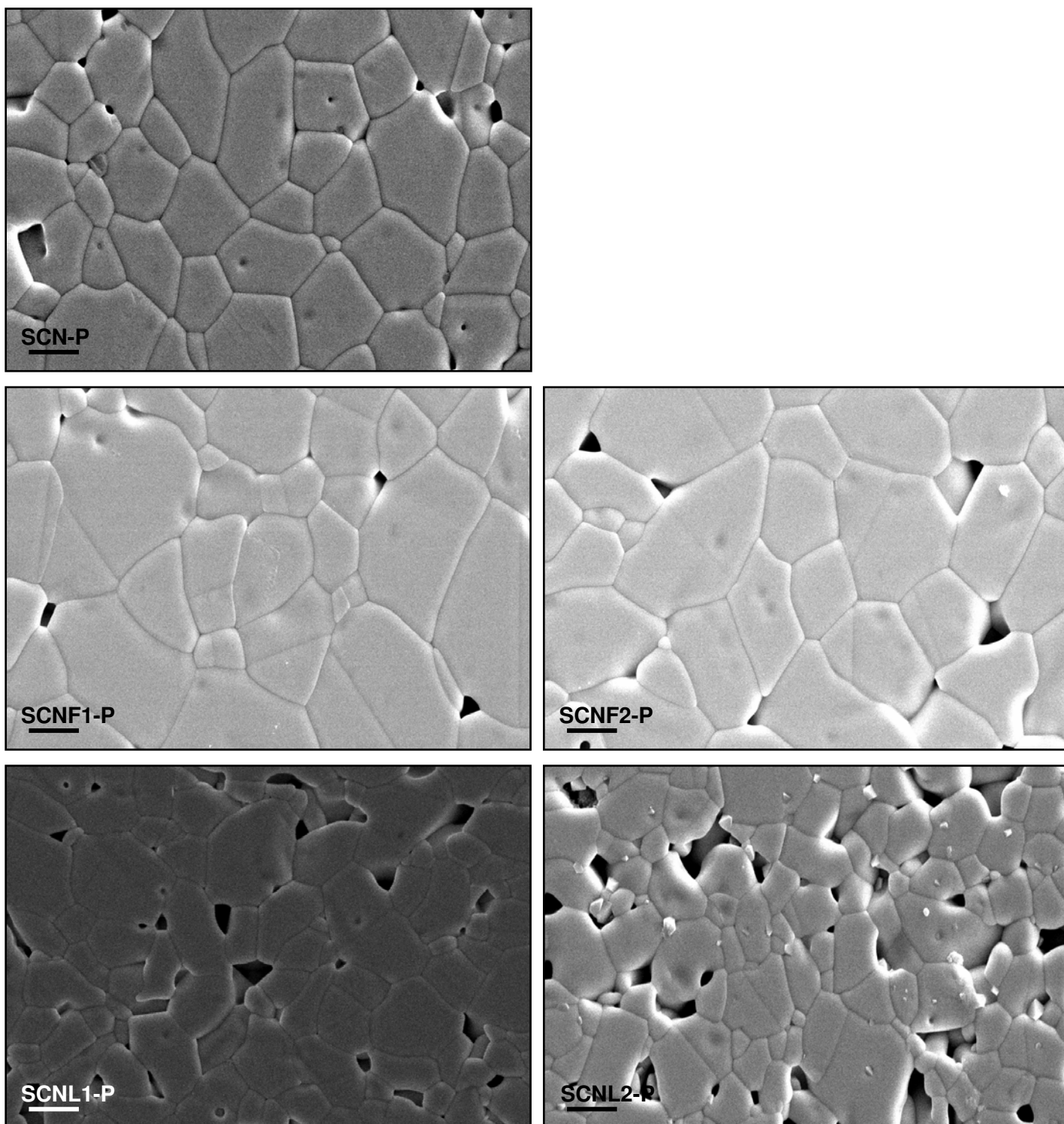


Fig. 6.5. Imágenes de SEM de las muestras sinterizadas a 1350 °C durante 2 h. Barra = 5 μm.

Las muestras con lantano mostraron un comportamiento diferente. En primer lugar, la presencia de La en el sistema SCN-P provocó una disminución de la densidad mientras que el tamaño de grano medio no sufrió variaciones relevantes. Debido a su gran volumen, el La^{+3} es segregado superficialmente por lo que dificulta el avance de los bordes de grano e inhibe el crecimiento de los granos. Al incrementar el porcentaje de Nb la densidad y el tamaño medio de grano disminuyeron notablemente; como se observa en la Fig. 6.5, la muestra SCNL2-P es extremadamente porosa. No se verificaron modificaciones en el volumen de la celda unitaria del SnO_2 luego de la adición de lantano o luego de duplicar el contenido en niobio; esto puede estar indicando, al menos, la no solubilización del La. Cabe aclarar que las partículas blancas que se ven en la imagen de la muestra SCNL2-P son partículas de alúmina provenientes de la dispersión empleada durante el pulido; no corresponden a una fase minoritaria formada durante el sinterizado.

Resulta interesante destacar que luego de incrementar el contenido de Nb, las variaciones en densidad y tamaño de grano medio fueron más intensas en el sistema con La que en el sistema con Fe. Esto puede tener su origen en la competencia por sitios sustitucionales entre Fe^{+3} y Nb^{+5} y entre La^{+3} y Nb^{+5} . Posiblemente, en los sistemas con hierro se de una menor solubilización de niobio en la red que en los sistemas con lantano debido a las relaciones que existen entre sus radios iónicos tal como se planteó en el Capítulo 5. Por otro lado, en las muestras con La la formación de una solución sólida de Nb^{+5} en SnO_2 está favorecida frente a la solubilización del La^{+3} . Por ello, a diferencia de la muestra SCNL1-P, la densidad y el tamaño de grano de la muestra SCNF1-P no disminuyeron notablemente luego de la adición de Nb_2O_5 .

Al igual que en los sistemas preparados por mezcla de óxidos, se observó por TEM la presencia de partículas bien cristalizadas de fases secundarias. Las Figs. 6.6 y 6.7 corresponden a las muestras SCNF2-P y SCNL2-P, respectivamente. En las muestras con hierro se halló sólo un tipo de partículas compuestas de Sn, Co, Fe y O mientras que las muestras con lantano contienen dos fases minoritarias diferentes, unas compuestas de Sn, Co y O y otras de mayor tamaño compuestas de Sn, Co, Nb, La y O. Se observó la menor abundancia de partículas grandes respecto de las pequeñas. La presencia de estas fases secundarias es indeseable ya que concentran a los aditivos intencionalmente añadidos para ajustar las propiedades eléctricas y microestructurales. Aparentemente, su formación es inevitable y se debe a la naturaleza química de los elementos y al exceso de energía provisto durante la

sinterización. Es evidente que el método propuesto por Pechini, si bien asegura una excelente homogeneidad en la distribución de los aditivos, no reporta ventajas respecto de la formación de partículas de fases minoritarias.

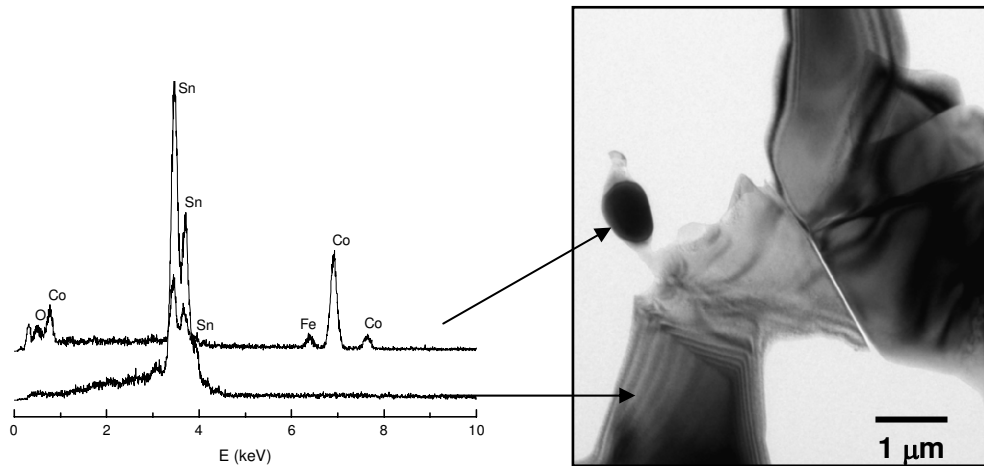


Fig. 6.6. Imagen de TEM de la muestra SCNF2-P y espectro de EDS de las fases detectadas.

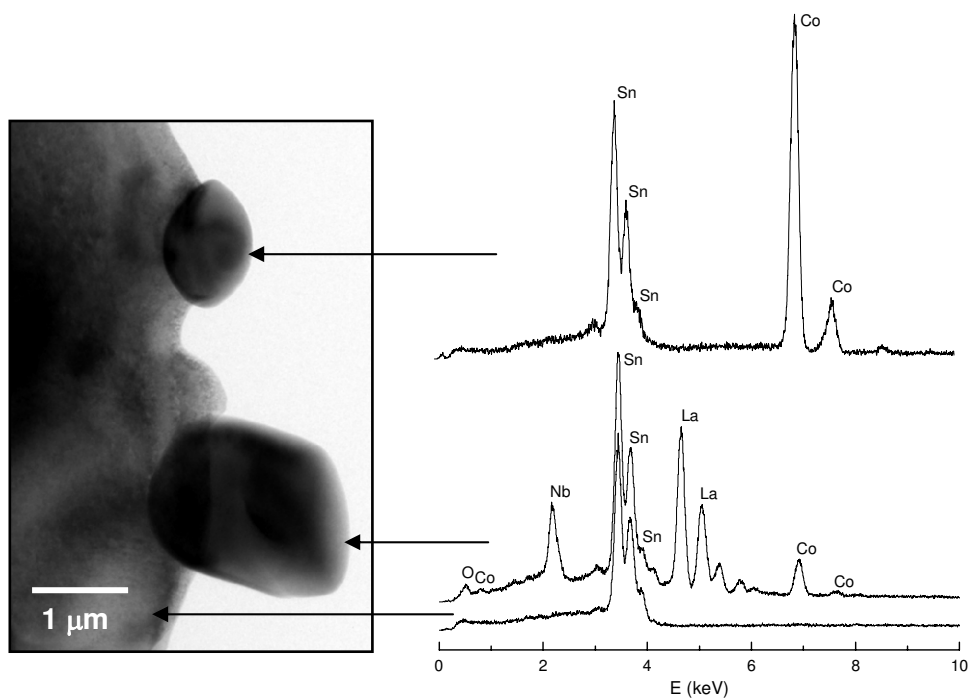


Fig. 6.7. Imagen de TEM de la muestra SCNL2-P y espectro de EDS de las tres fases detectadas.

6.4.2. Propiedades eléctricas

La muestra SCN-P mostró pobres propiedades eléctricas y la más alta densidad de corriente de fuga. Como se observa en la Fig. 6.8 y en la Tabla 6.3, su comportamiento eléctrico fue mejorado por la adición de óxido de hierro: se obtuvo un sistema con un coeficiente de no linealidad por encima de 20 y con una baja densidad de corriente de fuga. La muestra SCNF1-P posee un E_r y una R_{bg} superiores a aquellos de la muestra SCN-P a pesar de estar formada por granos de mayor tamaño. Esto confirma que parte de los aditivos añadidos se encuentra en la superficie de los granos y mejora las propiedades eléctricas del dispositivo. También disminuyó la C_{bg} , lo que indica, probablemente, un incremento en la altura de la barrera de potencial entre granos. Como era previsible, el incremento en el contenido de Nb_2O_5 tuvo como consecuencia aumentar la J_f y disminuir el campo eléctrico de ruptura y la R_{bg} según se observa en las Figs. 6.8a y b.

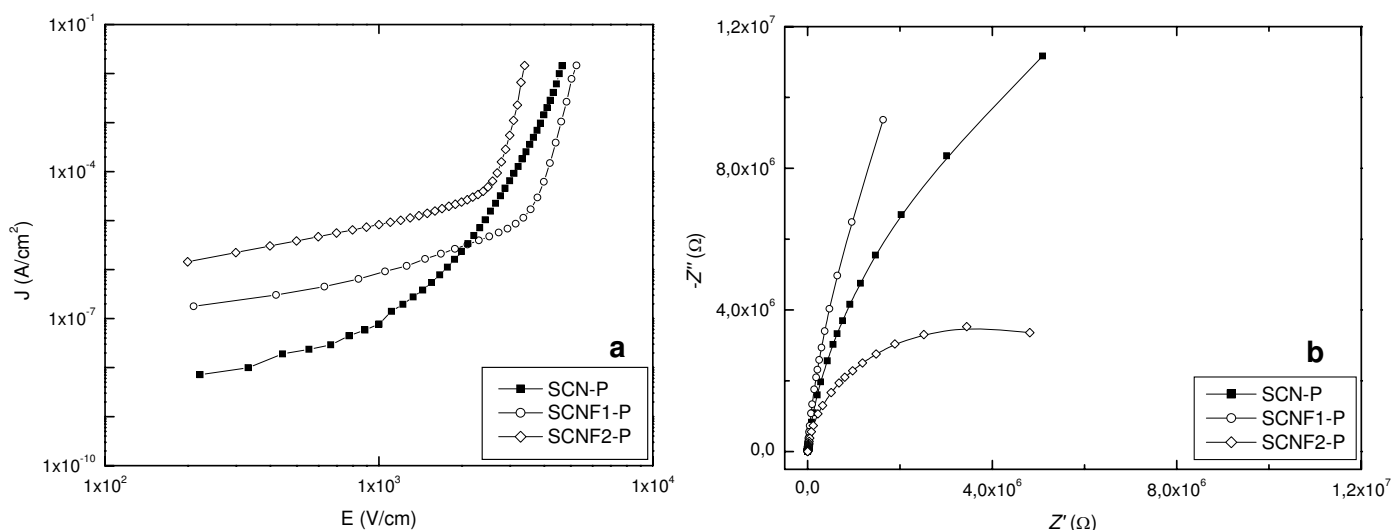


Fig. 6.8. Curvas de (a) densidad de corriente en función del campo eléctrico y (b) diagramas de impedancia a 120 °C para las muestras con hierro.

Tabla 6.3. Propiedades eléctricas de las muestras.

	E_r (V/cm)	% BEA	J_f (A/cm ²)	α	R_{bg} (Ω)	C_{bg} (F)
SCN-P	3908	58	$5,3 \times 10^{-5}$	15	$>3 \times 10^7$	$2,3 \times 10^{-10}$
SCNF1-P	4630	90	$1,4 \times 10^{-5}$	21	$>7 \times 10^7$	$1,1 \times 10^{-10}$
SCNF2-P	3100	60	$3,7 \times 10^{-5}$	29	7×10^6	$7,7 \times 10^{-10}$
SCNL1-P	3745	53	$2,9 \times 10^{-5}$	18	-	-
SCNL2-P	6614	72	$2,6 \times 10^{-5}$	24	-	-

Según la Fig. 6.9a, la adición de 0,2% en mol de La^{+3} tuvo, aparentemente, efectos muy leves sobre el comportamiento del sistema SCN-P. Los parámetros E_r , α y J_f no se modificaron sustancialmente. Sin embargo, luego de registrar las curvas de impedancia a 120 °C para tres pastillas distintas de la composición SCNL1-P (Fig. 6.9b), se observó una dispersión tan elevada entre ellas que determinar los valores de resistencia y capacidad de borde de grano carece de sentido. Esta dispersión no se observó durante el registro, a temperatura ambiente, de las curvas de J en función E . Varios factores deben ser considerados para explicar el comportamiento de estas muestras con lantano. Por un lado, la excesiva porosidad se presenta como la principal responsable de las pésimas propiedades eléctricas registradas. Se trata de los sistemas menos densos estudiados en este trabajo y ninguno de los otros sistemas mostró un comportamiento semejante. Además, la presencia de partículas de fases secundarias, algunas de gran tamaño, va en contra de los principios del método de síntesis empleado ya que no permiten asegurar la composición del sistema. Por lo tanto, debido a la baja densidad y a la presencia de fases secundarias, cada muestra posee características únicas y no es posible reproducir el mismo comportamiento en dos pastillas preparadas de igual manera.

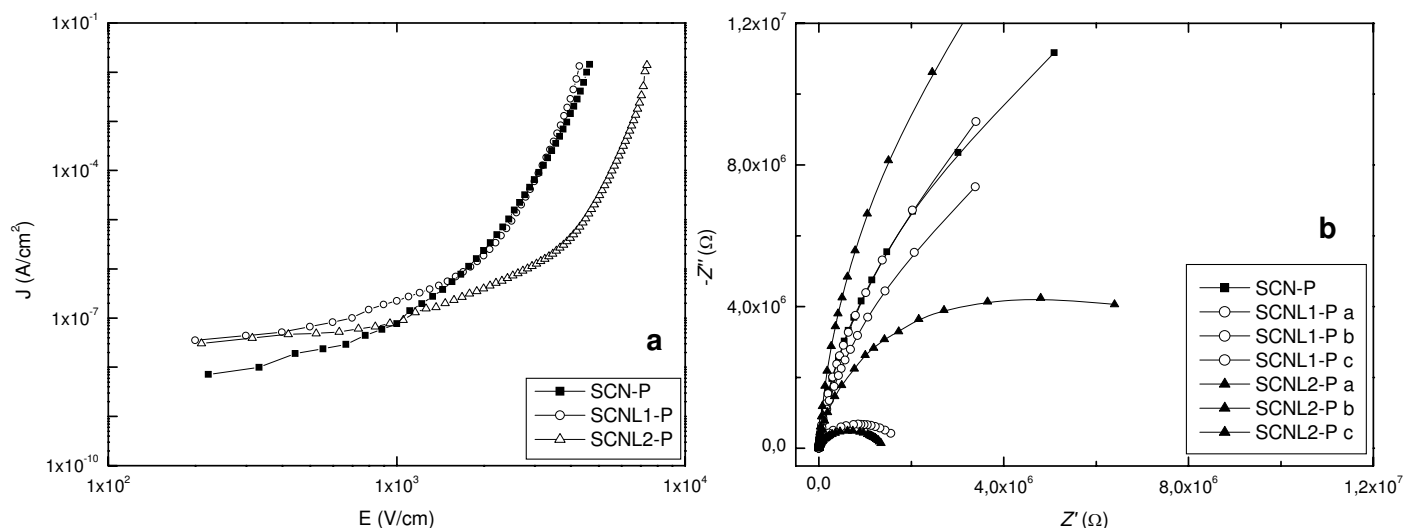


Fig. 6.9. Curvas de (a) densidad de corriente en función del campo eléctrico y (b) diagramas de impedancia a 120 °C para las muestras con lantano.

6.5. Contraste con los sistemas equivalentes obtenidos por mezcla de óxidos

La Tabla 6.4 resume las propiedades eléctricas y microestructurales de los sistemas preparados por el método Pechini y las de sus pares obtenidos por la mezcla directa

de óxidos. Los sistemas preparados por Pechini poseen densidades menores debido a la presencia de grandes agregados de partículas y de partículas consolidadas en el polvo inicial como las vistas en la Fig 6.3a. También poseen tamaños de grano medio mayores por provenir de polvos de partículas de menor diámetro (Fig. 6.10), lo que provee la fuerza impulsora primordial para el crecimiento de los granos. El mejor contacto que existe entre los aditivos facilita las reacciones de sustitución de Sn^{+4} por los diferentes iones dopantes y, por consiguiente, la formación de vacancias de oxígeno que favorecen el crecimiento de los granos. Las muestras preparadas por mezcla de óxidos provienen de polvos de mayor tamaño medio de partícula pero con la ausencia de cristales o granos de gran tamaño. Conclusiones semejantes fueron reportadas para el sistema SnMnNb , lo cual confirma importantes diferencias entre ambas rutas de síntesis (Russo Leite *et al.*, 2003).

Partículas de al menos una fase secundaria se hallan presentes en todos los sistemas independientemente de la vía de síntesis aplicada. En cuanto a las propiedades eléctricas, se observaron campos eléctricos de ruptura superiores para las muestras Pechini respecto de sus análogas de mezcla de óxidos. Sin embargo, los coeficientes de no linealidad son comparables. La muestra SCNL1-P presenta el mayor valor de α pero, como se mencionó más arriba, se trata de un sistema de propiedades eléctricas no reproducibles.

Tabla 6.4. Contraste entre sistemas equivalentes obtenidos por rutas de síntesis diferentes

		$\% \rho_t$	d (μm)	E_r (V/cm)	α	R_{bg} (Ω)
Pechini	SCN-P	95	5,5	3908	15	$>3 \times 10^7$
	SCNF1-P	96,4	6,9	4630	21	$>7 \times 10^7$
	SCNL1-P	94,5	5,5	3745	18	-
Mezcla de óxidos	SCN2	98	5,0	2090	14	$1,8 \times 10^5$
	SCNF5	98	5,8	3440	18	4×10^6
	SCNL2	97,4	5,3	2900	17	$1,6 \times 10^6$

El hecho que confirma la influencia de los aditivos sobre las propiedades integrales de los materiales cerámicos densos de SnO_2 es que se observan las mismas tendencias en las propiedades a través de ambas rutas de síntesis. Los granos crecen y la densidad aumenta en presencia de hierro mientras que ambos parámetros disminuyen con la adición de lantano. Por otro lado, se vio que ambas

especies incrementan el campo eléctrico de ruptura y mejoran las propiedades eléctricas del sistema SCN.

La ventaja sobresaliente del método de los precursores poliméricos es que permite obtener compuestos dopados homogéneamente. No obstante, el procedimiento es lento -demora entre 1 y 3 días-, el proceso de calcinación es exotérmico y la aglomeración del polvo es inevitable. Además, se trata de un método costoso ya que las pérdidas de masa superan el 70%. Por todo esto, y por lo visto a lo largo de este capítulo, es posible afirmar que, si bien el método es perfectible, no se justifica implementar el método Pechini en la preparación de varistores basados en dióxido de estaño a escala industrial. Resultados similares, incluso superiores, se obtienen a través de la mezcla directa de óxidos.

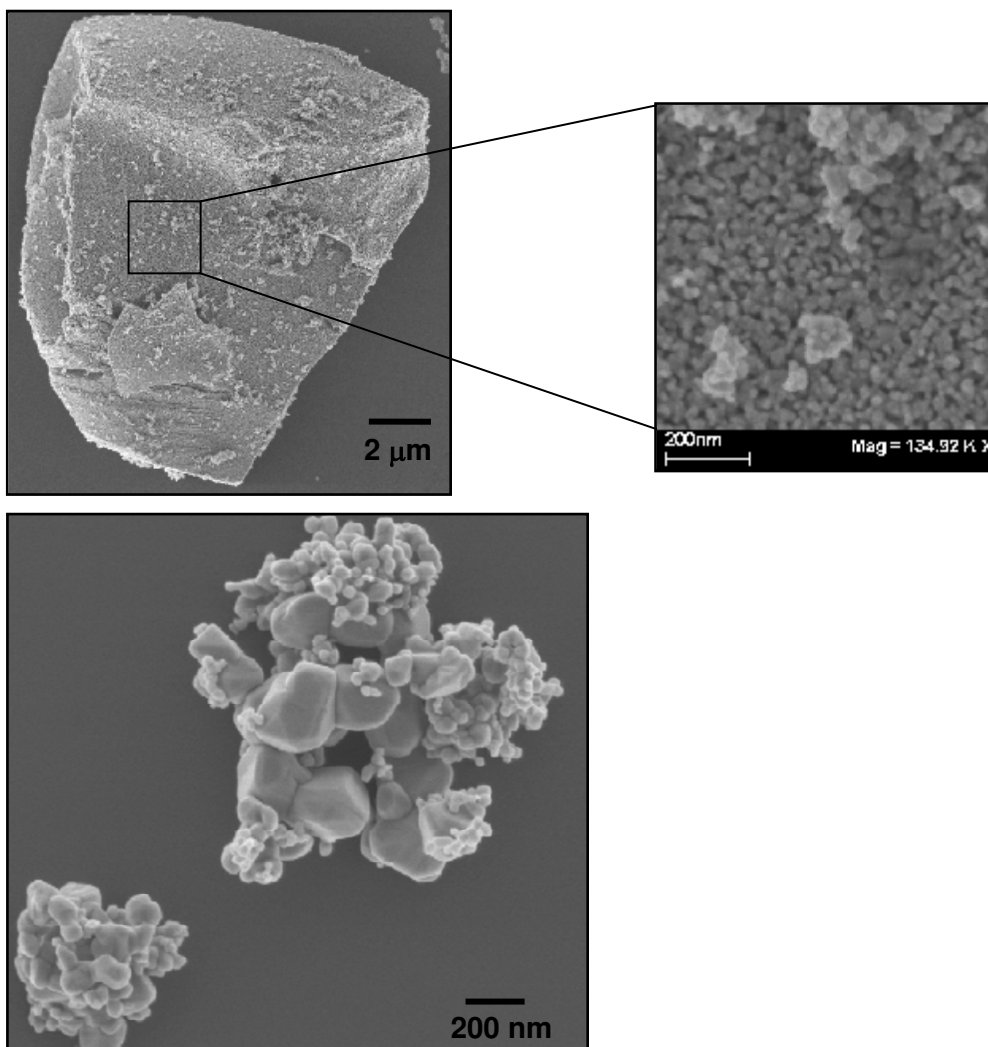


Fig. 6.10. Imágenes de SEM de los polvos dopados con hierro preparados por (a) Pechini y por (b) mezcla directa de óxidos.

6.6. Conclusiones

A través del método de síntesis de polvos cerámicos propuesto por Pechini, se obtuvieron partículas nanométricas de SnO₂ dopado con Co, Nb y Fe o La. Por TEM se determinó que el polvo calcinado y molido en atrición estaba constituido por agregados de partículas esféricas de tamaño medio inferior a 50 nm.

El sistema con la adición de 0,2% en mol de Fe⁺³ y 0,10% en mol de Nb⁺⁵ sinterizado a 1350 °C durante 2 h dio lugar a un material con densidad próxima al 96% de la densidad teórica del SnO₂ mientras que aquellos con lantano resultaron ser excesivamente porosos. El lantano permanece segregado en bordes de grano e inhibe el crecimiento de los granos y la densificación del material.

Las muestras con hierro mostraron un comportamiento eléctrico reproducible y con elevados coeficientes de no linealidad. El incremento en el contenido de niobio disminuyó los valores de E_r y de la R_{bg} debido a que actúa como un donador de electrones. Por otro lado, no es posible asegurar la reproducibilidad de las propiedades en las muestras con lantano. Se confirmó que el comportamiento eléctrico está íntimamente relacionado con la microestructura del material.

Los resultados expuestos dan cuenta de que a través de esta ruta de síntesis se consigue un mayor contacto entre los aditivos y el óxido de estaño con lo que aumenta la probabilidad de reemplazos en la red y la formación de una solución sólida. No obstante, la formación de partículas de fases secundarias no parece estar relacionada con el método de síntesis empleado, sino que obedece a la naturaleza de los elementos presentes. Un tratamiento térmico a 1350 °C provee energía suficiente para que las especies que no se han disuelto en la red reaccionen entre sí dando lugar a los compuestos de estequiometrías definidas hallados en todos los sistemas estudiados a lo largo de este trabajo.

A pesar de que el método es susceptible de mejoras, no se recomienda la implementación del método Pechini en la industria para la preparación de varistores basados en óxido de estaño. Materiales con propiedades eléctricas similares o superiores se obtienen a través de la mezcla directa de óxidos, método más sencillo, rápido y económico.

CAPÍTULO 7

Mecanismos de conducción y fenómenos de degradación

7.1. Introducción

Existen algunos aspectos de gran importancia sobre los cuales no se halla consenso en la literatura actual sobre varistores de dióxido de estaño. Uno de ellos es el de los mecanismos a través de los cuales tiene lugar la conducción de la corriente eléctrica, y tal vez la imperfecta comprensión del fenómeno no sea inesperada. El comportamiento eléctrico de los materiales cerámicos sinterizados es necesariamente descrito de manera simplificada debido a la naturaleza del material: se trata de un conjunto de uniones o bordes de grano que difieren en orientación espacial, forma y dimensiones dentro de una matriz policristalina de granos de diversos tamaños. Además cada borde de grano tiene propiedades diferentes de los demás debido a la composición química no uniforme, difícilmente los materiales cerámicos multicomponentes poseen una composición estequiométrica, precipitados de fases secundarias suelen aparecer en los bordes de grano, y la porosidad y la difusión de ciertas especies alteran las características de estas uniones durante la puesta en servicio del dispositivo. Asimismo, debido a la necesidad de incluir dopantes, la pureza de los materiales cerámicos que constituyen tanto a los varistores de ZnO como a los de SnO₂ es más pobre que la de los semiconductores monocristalinos, por consiguiente, resulta ardua la tarea de determinar las propiedades de los cristalitos.

Se ha establecido claramente que la existencia de una barrera electrostática entre los bordes de grano tiene un rol decisivo en las propiedades no lineales de los varistores. Más aún, se ha sugerido que es la barrera polarizada en reversa la que restringe y controla el paso de la corriente (Castro y Aldao, 1992). Las características

tensión-corriente de estos dispositivos sugieren que al menos dos mecanismos de transporte de cargas son relevantes; uno que predomina por debajo y otro por encima del campo eléctrico de ruptura. El comportamiento en la región de pre-ruptura se debe a una barrera aislante en los bordes de grano que rodea los granos, de mayor conductividad (Kingery, 1981). Los modelos que describen la conducción a través de cerámicas densas de SnO₂ se basan en la existencia de dobles barreras de potencial tipo Schottky o Poole-Frenkel entre granos adyacentes sin la existencia de una fase intergranular continua. En la actualidad el modelo aceptado entre los más reconocidos grupos de investigación se basa en la excitación térmica de la barrera. Fundándose en estudios realizados sobre varistores de ZnO, y luego de verificar la dependencia lineal de la corriente con la inversa de la temperatura en el intervalo de 49 a 126 °C, Leite y su grupo de colaboradores propusieron el modelo termoiónico de conducción como aquel que mejor describe el flujo de la corriente en varistores de SnO₂ (Leite *et al.*, 1999). Sin embargo, a pesar de que este modelo conduce a resultados coherentes o razonables, falla a bajas temperaturas donde predice corrientes inferiores a las medidas. Algunos autores han propuesto una contribución adicional al modelo de conducción termoiónica debida a una corriente por efecto túnel, lo que ha posibilitado dar explicaciones satisfactorias a las observaciones experimentales (Aldao *et. al.*, 1990; Castro y Aldao, 1993).

La degradación de las propiedades eléctricas de los varistores de SnO₂ es otra de las consideraciones sobre las que aún no se han reportado resultados concluyentes. En principio, un varistor en servicio se encuentra conectado en paralelo al equipo que se desea proteger y, por lo tanto, siempre está sometido a un campo eléctrico constante de magnitud inferior a su campo eléctrico de ruptura y a una muy baja corriente de fuga. La corriente de fuga constituye un parámetro esencial que debe tenerse en cuenta durante el diseño de varistores ya que determina la tensión que el dispositivo es capaz de soportar en servicio sin producir una excesiva cantidad de calor y sin convertirse en un sitio de consumo innecesario de energía. Un constante incremento en su magnitud conduciría a un aumento de la temperatura, y al no poder disipar efectivamente el calor generado, aumentaría en consecuencia la corriente y el sistema quedaría fuera de control (*thermal runaway*) conduciendo indefectiblemente a la degradación del dispositivo y generando daños, quizás irreversibles, en los equipos hasta ese momento protegidos por el varistor. Además, si se trata de proteger líneas de alta tensión para la distribución de energía, el calor disipado en el varistor

significa una importante pérdida económica. Por otro lado, luego de un cierto tiempo en servicio, el continuo transporte de cargas por parte del varistor podría conducir al empobrecimiento de sus propiedades eléctricas. En efecto, la producción en serie de dispositivos varistores confiables depende indudablemente de la comprensión de los fenómenos de degradación que puedan tener lugar. En el campo de varistores de ZnO se han realizado estudios aplicando corriente continua, alterna y en pulsos. Entre los diversos mecanismos que se han propuesto para explicar el fenómeno de degradación, como la orientación de dipolos, la migración de iones y la desorción de oxígeno, el que involucra la difusión de defectos en regiones de borde asistida por el campo eléctrico aplicado es el que ha alcanzado mayor aceptación. Esta migración de especies cargadas, especialmente iones cinc intersticiales gracias a su gran movilidad, introduce modificaciones en la configuración de las barreras de potencial por lo que las propiedades originales del varistor se ven deterioradas. El campo eléctrico aplicado induce la migración de iones cinc intersticiales desde la zona de agotamiento hacia el borde de grano donde reaccionan con especies de carga negativa para dar lugar a defectos neutros. Una condición adicional consistente con este modelo, propuesto por T. Gupta y W. Carlson, es que los bordes de grano contribuyen activamente a mantener la electroneutralidad del sistema, constituyen una suerte de camino rápido para la difusión de aniones (O^- , O^{2-}) y actúan como fuente y sumidero inagotable de vacancias neutras (Gupta y Carlson, 1985; Gupta, 1990; Bai, 1995).

A pesar de que los varistores de SnO_2 han sido estudiados por primera vez hace ya más de diez años (Pianaro *et al.*, 1995), en la actualidad poco se sabe acerca de la estabilidad de las características no lineales tensión-corriente a lo largo de su período en servicio. En este capítulo se propone un análisis comparativo de los modelos de conducción que mejor ajustan los datos experimentales y se discute el fenómeno de degradación promovido por la aplicación de un campo eléctrico.

7.2. Desarrollo experimental

Se seleccionaron los sistemas SCNF2 y SCNL1 con densidades próximas al 98% de la densidad teórica del dióxido de estaño. A estas muestras con coeficientes de no linealidad de 26 y 13, respectivamente, y densidades de corriente de fuga del orden de 10^{-5} A.cm⁻², se las sometió a un tratamiento de degradación acelerado por campo eléctrico y temperatura. Se aplicó una tensión continua entre 60 y 100 V a

temperaturas en el intervalo de 60 a 140 °C durante períodos de tiempo prolongados. A partir de las curvas de impedancia se obtuvieron los valores de R_{bg} y C_{bg} que fueron empleados para calcular los parámetros que describen la barrera de potencial, altura (ϕ) y concentración de donores (N_d), según se detalla más adelante. Se registraron los espectros de impedancia a 100 °C mediante un barrido en frecuencia entre 20 Hz y 1 MHz así como la respuesta tensión-corriente antes y después de someter a la muestra a los tratamientos de degradación.

7.3. Mecanismos de conducción

En una primera aproximación, se supondrá que la conducción en varistores de SnO₂ ocurre por un mecanismo puramente termoiónico. Por consiguiente, la densidad de corriente J estará dada por

$$J = AT^2 \exp(-\phi / kT), \quad (7.1)$$

donde A y k son las constantes de Richardson y Boltzmann, T es la temperatura absoluta y ϕ es la altura de la barrera de potencial (Gupta y Carlson, 1985). En la literatura se reportan valores de altura de barrera y concentración de donores (N_d) de alrededor de 1 eV y 10^{24} m^{-3} , respectivamente, para el sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅.Cr₂O₃ obtenidos del análisis de curvas de capacidad en función de la tensión (C-V) (Bueno *et al.*, 2000). Otro método que permite calcular ambos parámetros a partir de mediciones por espectroscopía de impedancia implica, junto con la relación (7.1), las siguientes ecuaciones,

$$J = \frac{V}{R_{bg} S}, \quad (7.2)$$

y

$$\frac{1}{C_{gb}} = 2 \left(\frac{2n^2 \phi}{q \epsilon_0 \epsilon_r N_d S^2} \right)^{1/2}, \quad (7.3)$$

donde V es la tensión continua aplicada durante el barrido en frecuencia (10 V), S es el área de los electrodos, n es el número medio de barreras en el espesor de la muestra, q es la carga del electrón, ϵ_0 la permitividad del vacío y ϵ_r la permitividad relativa del SnO₂ (Castro y Aldao, 1997). Los resultados obtenidos a partir del ajuste de los resultados obtenidos por espectroscopía de impedancia se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Propiedades eléctricas de la muestra y las correspondientes alturas de barrera (ϕ) y concentración de donores (N_d) empleadas para ajustar los valores experimentales con diferentes modelos.

R_{gb} (Ω)	C_{gb} (F)	ϕ (eV)	N_d (m ⁻³)	ϕ (eV)	N_d (m ⁻³)
		Conducción termoiónica		Cond. termoiónica + túnel	
6,1x10 ⁶	1,11x10 ⁻⁹	0,92	5,17x10 ²⁴	1,18	6,64x10 ²⁴

Si se considera que la conducción posee dos componentes, una termoiónica y otra túnel, la densidad de corriente total puede ser expresada por la adición de ambas según

$$J = \frac{AT}{k} \int_0^{\phi} f(E)P(E)dE + AT^2 \exp(-\phi / kT), \quad (7.4)$$

donde el primer término corresponde a la corriente túnel y el segundo a la contribución termoiónica. $f(E)$ es la distribución de Fermi-Dirac, $P(E)$ es la probabilidad de transmisión a través de una barrera parabólica tipo Schottky polarizada en reversa que a su vez está dada por,

$$P(E) = \exp\left[-\frac{4\pi\phi}{qh} \left(\frac{m\epsilon}{N_d}\right)^{1/2} \ln\left(1 - \frac{(1-\beta)^{1/2}}{\beta^{1/2}}\right)\right], \quad (7.5)$$

en la cual m es la masa efectiva del electrón y β es igual a E/ϕ (Castro y Aldao, 1993). Con este nuevo modelo resultan alturas de barrera y concentraciones de donores mayores que las obtenidas con el modelo termoiónico simple. Los valores de ϕ y de N_d presentados en la Tabla 7.1 fueron obtenidos por medio del ajuste de los datos de impedancia con un modelo de doble barrera en bordes de grano.

Frecuentemente, se considera que la corriente termoiónica es la dominante en varistores basados en SnO₂. Sin embargo, si se realiza el cálculo de ambas contribuciones por separado, se observará que la corriente por efecto túnel supera en varios órdenes de magnitud a la componente termoiónica. Por ejemplo, como se ve en la Tabla 7.2, para los valores iniciales de $\phi = 0,92$ eV y $N_d = 5,17 \times 10^{24}$ m⁻³ de la Tabla 7.1 resulta una densidad de corriente túnel ($J_{tun.}$) de $6,4 \times 10^{-4}$ A.cm⁻², 400 veces mayor que la termoiónica ($J_{term.}$). Además, la densidad de corriente total es demasiado elevada y no verifica la ecuación (7.2), sino que se correspondería con una R_{bg} mucho menor que la medida. En la misma tabla se presentan también los resultados obtenidos al emplear los valores de ϕ y N_d , también expuestos en la Tabla 7.1, que resultan de considerar el modelo de conducción compuesto. En este caso, la $J_{tun.}$ es cuatro órdenes de magnitud mayor que la $J_{term.}$, y la J_{total} corresponde al valor esperado.

Tabla 7.2. Densidades de corriente termoiónica ($J_{term.}$), túnel ($J_{tun.}$) y total que resultan de aplicar el modelo de conducción compuesto.

ϕ (eV)	N_d (m ⁻³)	$J_{term.}$ (A/cm ²)	$J_{tun.}$ (A/cm ²)	J_{total} (A/cm ²)
0,92	$5,17 \times 10^{24}$	$1,6 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$
1,18	$6,64 \times 10^{24}$	$5,9 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$

7.4. Fenómenos de degradación

El sistema SCNF2 de composición 0,025% en mol en Nb₂O₅ y 0,05% en mol en Fe₂O₃ posee, inicialmente, un campo eléctrico de ruptura de 6570 V.cm⁻¹ y un comportamiento varistor como se ve en la Fig. 7.1. En el diagrama de impedancias de la Fig. 7.2 se puede apreciar que la muestra presenta una R_{bg} por encima de 6 MΩ.

La muestra fue sometida a la acción de una tensión de 60 V durante 2 h a una temperatura de 100 °C. Luego de desconectar la fuente pasó un tiempo de 2 h hasta registrar el espectro de impedancias. La R_{bg} sufrió una caída del 70% y la C_{bg} se incrementó (Tabla 7.3). Se activó nuevamente la tensión y se llevó la temperatura a 140 °C. Luego de 4 h de tratamiento se desconectó la fuente, se dejó enfriar el sistema hasta 100 °C y luego de 2 h se registró nuevamente su respuesta en frecuencia. La R_{bg} disminuyó y la C_{bg} se incrementó aún más. Tal como se observa en la Fig. 7.2, luego de un período de 48 h sin aplicar tensión, la R_{bg} mostró una tendencia a recuperar su

valor original. Sin embargo, las propiedades eléctricas no lineales sufrieron un deterioro permanente: la curva *Final* en la Fig. 7.1 fue obtenida luego de las 48 h sin aplicar tensión. En ella se observa un notable descenso del campo eléctrico de ruptura de 6570 a 1500 V.cm⁻¹ (-80%). La Tabla 7.3 muestra que la densidad de corriente de fuga (J_f) se incrementó en un orden de magnitud luego del tratamiento y que el coeficiente de no linealidad sufrió una caída catastrófica.

Tabla 7.3. Propiedades eléctricas antes y después de cada tratamiento de tensión y temperatura.

Tratamiento	R_{gb} (Ω)	C_{gb} (F)	Conducción termoiónica		Cond. termoiónica + túnel	
			ϕ (eV)	N_d (m ⁻³)	ϕ (eV)	N_d (m ⁻³)
<i>Inicial</i>	6,1x10 ⁶	1,11x10 ⁻⁹	0,92	5,17x10 ²⁴	1,18	6,64x10 ²⁴
60 V 2 h 100 °C	1,7x10 ⁶	1,14x10 ⁻⁹	0,87	5,20x10 ²⁴	1,14	6,76x10 ²⁴
60 V 4 h 140 °C	7,0x10 ⁵	1,18x10 ⁻⁹	0,85	5,40x10 ²⁴	1,11	7,08x10 ²⁴
0 V 48 h (<i>Final</i>)	9,4x10 ⁵	1,18x10 ⁻⁹	0,86	5,45x10 ²⁴	1,13	7,16x10 ²⁴

Asimismo, se observa la disminución en la altura de la barrera de potencial y el gradual incremento en la concentración de donores luego de cada uno de los tratamientos realizados. Si se considera el modelo termoiónico, resulta que la variación en la altura de la barrera es más importante que la variación en la concentración de donores. Sin embargo, el modelo completo de conducción, termoiónico-túnel, indica variaciones mayores en N_d que en la altura de la barrera, la cual también disminuye luego de cada tratamiento pero en una proporción menor.

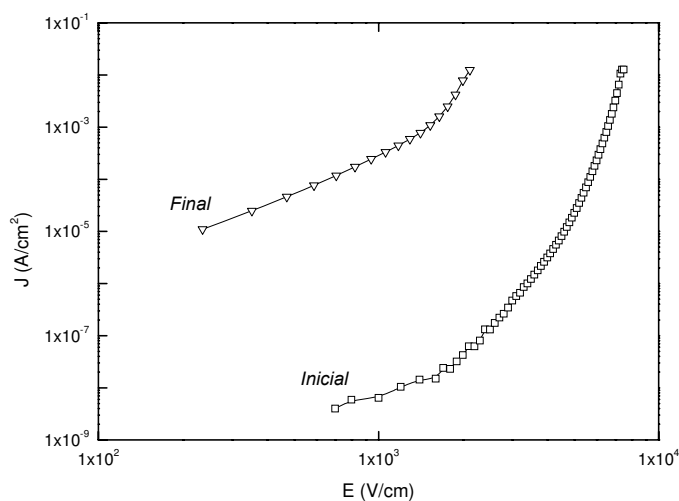


Fig. 7.1. Curva de J en función de E para el sistema SCNF2 antes y después del tratamiento de degradación por tensión y temperatura.

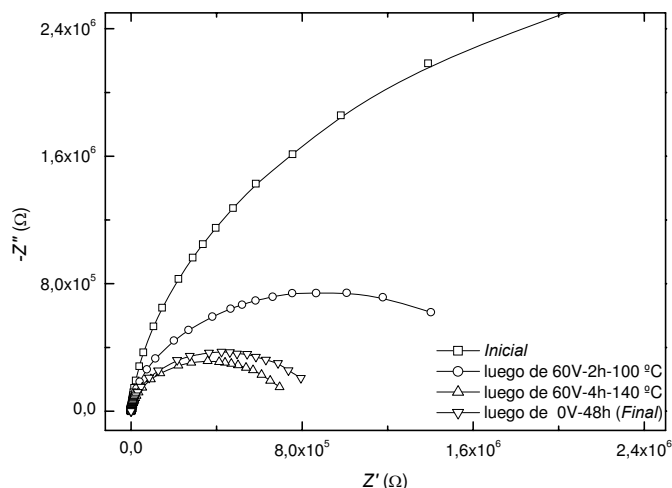


Fig. 7.2. Diagrama de impedancia para la muestra SCNF2 registrados luego de cada tratamiento.

Dado que la altura de la barrera y la concentración de donores están relacionadas con el ancho de la zona de agotamiento o deserción (w) a ambos lados del borde de grano según la relación (Leite *et al.*, 1992)

$$w^2 = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2q^2} \right) \frac{\phi}{N_d}, \tag{7.6}$$

se puede ver que, independientemente del modelo de conducción empleado, termoiónico o termoiónico-túnel, el ancho de la zona de deserción disminuyó en un 6% luego de concluido el tratamiento de degradación. El estrechamiento de la barrera junto con la caída en altura hace pensar en una nueva distribución de defectos puntuales en las regiones próximas a la unión entre granos inducida por la acción conjunta del campo eléctrico y de la temperatura.

Un tratamiento semejante de degradación acelerada se llevó a cabo sobre el sistema dopado con lantano SCNL1 (0,05% Nb_2O_5 ; 0,05% La_2O_3). En este caso fueron necesarias condiciones más enérgicas para incrementar la corriente de fuga en un orden de magnitud, lo que indica, desde un principio, que se trata de un sistema superior y con mayor resistencia a la degradación. Luego de 6 h a 100 °C y 100 V, su campo eléctrico de ruptura disminuyó en un 10%, de 2430 a 2180 $V.cm^{-1}$ mientras que su densidad de corriente de fuga aumentó de 2×10^{-5} a 4×10^{-4} $A.cm^{-2}$. Asimismo, el coeficiente de no linealidad cayó de 13 a 7 y confirma el cambio desfavorable en las propiedades eléctricas del dispositivo. Las curvas de densidad de corriente en función

del campo eléctrico antes y después de la degradación se muestran en la Fig. 7.3 donde se ve que el perfil de la curva para campos altos no se ha modificado sustancialmente. Por el contrario, la región de campos bajos, es decir, aquella determinada por las características del borde de grano, es la que ha sufrido los cambios más importantes.

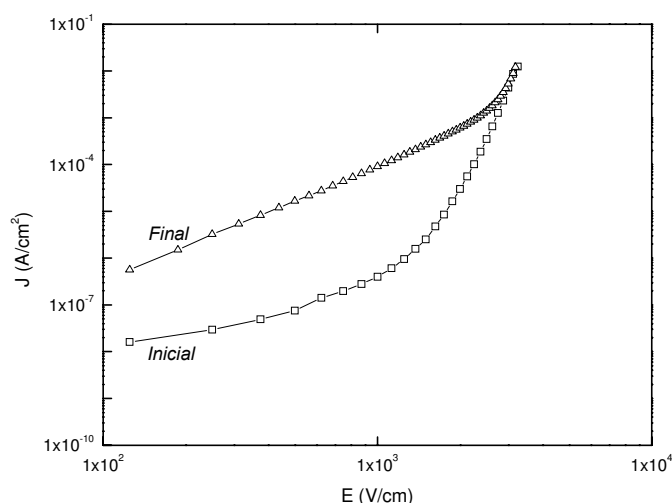


Fig. 7.3. Curva de J en función de E para el sistema SCNL1 antes y después del tratamiento de degradación por tensión y temperatura.

Es destacable la diferencia entre los sistemas SCNF2 y SCNL1 estudiados. Mientras que en ambos se observaron variaciones en las curvas J - E para valores de campo eléctrico bajos, lo cual está relacionado con modificaciones en la configuración de la barrera de potencial en los bordes de grano, el sistema SCNF2 mostró una importante variación para campos altos. La curva de J en función de E luego del tratamiento de degradación se desplazó íntegramente hacia la izquierda. En capítulos anteriores se sugirió que la concentración de vacancias de oxígeno sería mayor en muestras con Fe_2O_3 que en muestras con La_2O_3 debido a la mayor probabilidad de formación de solución sólida en SnO_2 para el primero que para el segundo. La mayor concentración de vacancias sería la causa de la mayor susceptibilidad a la degradación de la composición SCNF2 frente a la composición SCNL1.

Si se considera que la estructura del dióxido de estaño es deficiente en oxígeno, razón por la que presenta una alta concentración de vacancias intrínsecas y también extrínsecas debido al dopado, y que además la mitad de los huecos octaédricos se encuentran vacíos, entonces es probable que bajo la acción de un campo eléctrico, especialmente a temperaturas elevadas, algunas especies puedan moverse más

fácilmente. En este sentido, las modificaciones observadas podrían tener su origen en la migración de defectos positivos como vacancias de oxígeno ($V_{O^{\bullet\bullet}}$, $V_{O^{\bullet}}$), desde las zonas de deserción hacia los bordes de grano. En las regiones de borde, estas especies reaccionan con aceptores cargados negativamente (Fe_{Sn}'' , Fe_{Sn}' , Co_{Sn}' , Co_{Sn}'' , V_{Sn}'' , V_{Sn}''' , O' , O'') para dar lugar, finalmente, a defectos neutros. De esta manera, la altura y el ancho de la barrera disminuyen a causa de la remoción de aceptores del borde de grano y de donores de las zonas de deserción. Una vez suprimido el campo, las distintas especies alcanzan nuevas posiciones de equilibrio y definen nuevas propiedades de barrera con las modificaciones propuestas en la representación de la Fig. 7.4.

Otra explicación plausible a la degradación desestima el movimiento de iones en dirección perpendicular a la unión entre granos. Dado que las barreras se forman, al menos en parte, por la adsorción de oxígeno en bordes de grano durante la etapa de enfriamiento luego del sinterizado, la acción degradativa de un campo eléctrico provocaría la desorción de estas especies a través de su migración a lo largo del borde de grano hacia el electrodo (Hozer, 1994). Sin embargo, la altura de barrera disminuiría y de todas maneras debería ocurrir un acomodamiento de cargas en las proximidades del borde de grano para conservar la neutralidad eléctrica y evitar la formación de un gradiente de potencial químico.

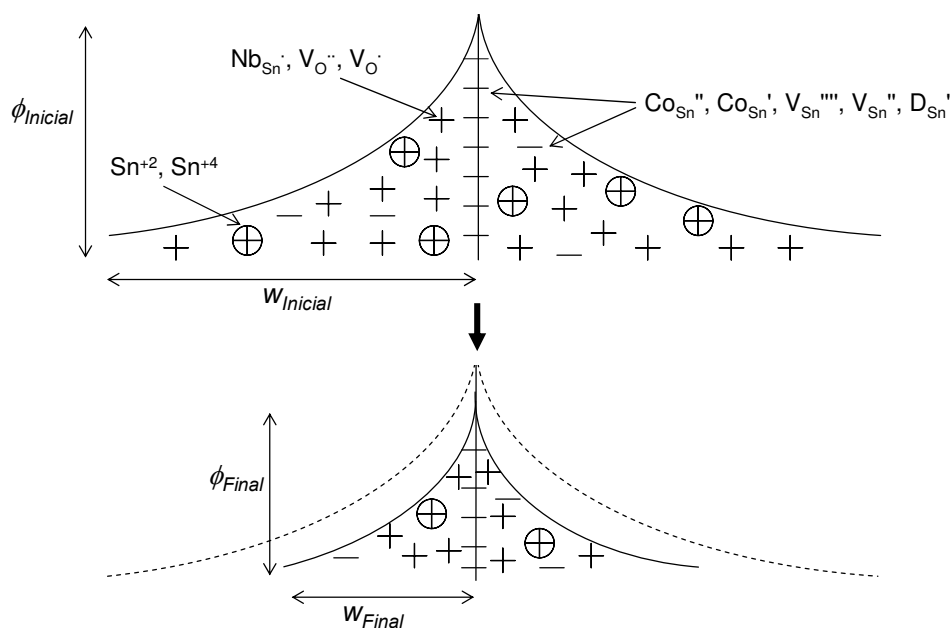


Fig. 7.4. Representación de los cambios en la altura (ϕ) y en el ancho (w) de la barrera de potencial debido a la migración de defectos luego de la degradación acelerada por campo eléctrico y temperatura. (D = Fe, La).

7.5. Conclusiones

El modelo termoiónico es el modelo que con mayor frecuencia se propone en la literatura como el mecanismo que domina la conducción eléctrica en varistores de SnO_2 . A pesar de que este modelo conduce a valores razonables de altura de barrera de potencial y concentración de donores, no deja de ser una descripción muy simplificada de cómo fluye la corriente en estos dispositivos. Se ha demostrado que la corriente túnel a través de barreras de potencial tipo Schottky como las presentes en los materiales cerámicos aquí estudiados puede ser varios órdenes de magnitud mayor que la corriente termoiónica. Por lo tanto, el modelo de conducción por efecto túnel debe ser considerado si se desea caracterizar con mayor exactitud las propiedades de la barrera de potencial entre granos.

El comportamiento eléctrico no lineal de dos sistemas varistores basados en dióxido de estaño fue severamente dañado luego de varios tratamientos de degradación acelerada por tensión y temperatura. Se supone que el fenómeno de degradación ocurre debido a cambios en la distribución de defectos y especies cargadas en zonas de deserción y bordes de grano. Se detectaron cambios en la configuración de la barrera de potencial tales como descenso en la altura y disminución en el ancho que se tradujeron en incrementos en la corriente de fuga y en descensos del campo eléctrico de ruptura. No obstante, debido al gran número de factores que intervienen, resulta muy difícil estimar la vida útil de un varistor en servicio. Con el conocimiento que se tiene, hoy en día no es posible formular una descripción universal del mecanismo de degradación de las propiedades eléctricas de los sistemas varistores.

CAPÍTULO 8

Conclusiones generales

A lo largo de este trabajo se estudió la influencia de diversos óxidos metálicos sobre la microestructura y las propiedades eléctricas de varistores basados en SnO_2 . Se evaluaron dos de las rutas de síntesis más comúnmente empleadas en la preparación de materiales cerámicos y se planteó una discusión acerca de los mecanismos de conducción y degradación preponderantes en estos sistemas. A continuación se destacan las conclusiones más relevantes.

Se estableció que los óxidos Co_3O_4 , ZnO y Fe_2O_3 son capaces de formar una solución sólida con el óxido de estaño a la vez que estimulan su densificación por medio de la creación de vacancias de oxígeno. El Nb_2O_5 , también apto para formar una solución sólida sustitucional, no introduce nuevas vacancias de oxígeno sino que actúa como donador de electrones por lo que incrementa la conductividad global del material. Los óxidos La_2O_3 y Al_2O_3 no forman una solución sólida en SnO_2 ; estos óxidos son preferentemente segregados en bordes de grano y se oponen a los mecanismos de densificación y crecimiento de grano. Por otro lado, sí se observó la solubilización de $\text{AlO}(\text{OH})$ en la red del óxido de estaño. El Y_2O_3 presentó una marcada tendencia a formar una fase pirolórica con efectos adversos a las propiedades del material. A excepción del La_2O_3 y del Nb_2O_5 todos los demás óxidos evaluados reaccionaron con el SnO_2 para dar lugar a fases secundarias cristalinas de composiciones bien definidas.

Mediante la adición de 0,05% en mol de Fe_2O_3 al sistema SCN1 se obtuvo un excelente comportamiento no lineal ($\alpha = 26$) con una densidad de corriente de fuga de $10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$. La presencia de Fe_2O_3 en los bordes de grano es el factor responsable del crecimiento en altura de las barreras de potencial entre granos. Por medio de la adición de 0,25% en mol de La_2O_3 al sistema SCN2, con mayor contenido en niobio que el SCN1, se obtuvo un material con más de un 50% de barreras eléctricamente activas y un coeficiente de no linealidad próximo a 20. La adición de Al_2O_3 no modificó apreciablemente las propiedades eléctricas del sistema SCN2. Mediante el uso de AlO(OH) como fuente de Al_2O_3 se observaron mejoras en el coeficiente de no linealidad pero la densidad de corriente de fuga fue elevada. Se observó que la presencia de un exceso de partículas precipitadas en la microestructura de las muestras con Y_2O_3 degradó radicalmente las propiedades eléctricas de los dispositivos

Por medio del método de síntesis de polvos cerámicos propuesto por M. P. Pechini, se obtuvieron partículas nanométricas de SnO_2 dopado con Co, Nb y Fe o La. Esta ruta de síntesis permitió obtener una distribución homogénea de los aditivos. No obstante, la formación de partículas de fases secundarias en estos sistemas indica que no está relacionada con el método de síntesis empleado sino que obedece a la naturaleza de los elementos presentes. Si bien se obtuvieron densidades próximas al 96% de la densidad teórica para los sistemas con hierro y que estas muestras mostraron un comportamiento eléctrico reproducible y con elevados coeficientes de no linealidad, no se recomienda la implementación a nivel industrial del método Pechini en la preparación de varistores basados en óxido de estaño. Como se demostró en esta tesis, materiales con propiedades eléctricas similares o superiores se obtienen a través de la mezcla directa de óxidos, método más sencillo, rápido y económico.

Se confirmó que el modelo termoiónico de conducción, aquél con mayor aceptación en el campo de varistores de SnO_2 , proporciona valores razonables de altura de barrera de potencial y concentración de donores. Sin embargo, no deja de ser ésta una descripción incompleta de cómo fluye la corriente en estos dispositivos. Se demostró que la corriente túnel a través de barreras de potencial tipo Schottky puede ser varios órdenes de magnitud mayor que la corriente termoiónica. El modelo de conducción por efecto túnel debe ser considerado si se desea caracterizar con mayor exactitud las propiedades de las barreras de potencial entre granos.

Se observó que el comportamiento eléctrico no lineal de los varistores basados en dióxido de estaño puede ser severamente dañado por la acción de la tensión y la temperatura durante períodos prolongados. Se supone que el fenómeno de degradación ocurre debido a cambios en la distribución de defectos en las zonas de deserción y bordes de grano. Se detectaron cambios en la configuración de las barreras de potencial tales como descenso en la altura y disminución en el ancho responsables de la degradación de las propiedades no lineales.

Referencias

- Aldao, C.M., Vitomirov, I.M., Waddill, G.D., Anderson, S.G., Weaver, J.H., *Phys. Rev. B*, **41** (1990) 2800-2802.
- Antunes, A.C., Antunes, S.R.M., Pianaro, S.A., Rocha, M.R., Longo, E., Varela, J.A., *J. Mater. Sci. Lett.*, **17** (1998) 577-579.
- Antunes, A.C., Antunes, S.M., Pianaro, S.A., Longo, E., Varela, J.A., *J. Mater. Sci.*, **35** (2000) 1453-1458.
- Antunes, A.C., Antunes, S.R.M., Zara, A.J., Pianaro, S.A., Longo, E., Varela, J.A., *J. Mater. Sci.*, **37** (2002) 2407-2411.
- Bai, S.N., Tseng, T.Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 2685-2689.
- Bish, D.L., Post, J.E., en *Reviews in Mineralogy*, Vol. 20, P.H. Ribbe (ed.) Mineralogical Society of America, Washington, 73-99 (1996).
- Briois, V., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V., *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** (2001) 555-557.
- Brito, G.E.S., Pulcinelli, S.H., Santilli, C.V., Barelli, N., *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** (1993) 992-994.
- Bonnet, J.P., Dolet, N., Heintz, J.M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16** (1996) 1163-1169.
- Bueno, P.R., Leite, E.R., Oliveira, M.M., Orlandi, M.O., Longo, E., *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 48-50.
- Bueno, P.R., Oliveira, M.M., Bacelar Jr., W.K., Leite, E.R., Longo, E., Garcia-Belmonte, G., Bisquert, J., *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 6007-6013.
- Bueno, P.R., Leite, E.R., Bulhões, L.O.S., Longo, E., Paiva-Santos, C.O., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** (2003) 887-896.
- Castro, M.S., Aldao, C.M., *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 1077-1079
- Castro, M.S., Aldao, C.M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** (1997) 1533-1537.
- Castro, M.S., Aldao, C.M., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** (1998) 2233-2239.
- Cássia-Santos, M.R., Bueno, P.R., Longo, E., Varela, J.A., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 161-167.
- Cássia-Santos, M.R., Souza, V.C., Oliveira, M.M., Sensato, F.R., Bacelar, W.K., Gomes, J.W., Longo, E., Leite, E.R., Varela, J.A. *Mater. Chem. Phys.*, **90** (2005) 1-9.

- Dhage, S.R., Ravi, V., Date, S.K., *Mater. Lett.*, **57** (2002) 727-729.
- Di Nola, P., Morazzoni, F., Scotti, R., Narducci, D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 3711-3713.
- Dolet, N., Heintz, J.M., Rabardel, L., Onillon, M., Bonnet, J.P., *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 365-368.
- Duvigneaud, P.H., Reinhard, D. en *Science of Ceramics*, Vol. 12, Ceramurgica s.r.l., Faenza, (1980) 287-292.
- Fayat, J., Castro, M.S., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** (2003) 1585-1591.
- Gouvêa, D., Varela, J.A., Smith, A., Bonnet, J.P., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33** (1996) 343-354.
- Gouvêa, D., Smith, A., Bonnet, J.P., Varela, J.A., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** (1998) 345-351.
- Gupta, T.K., Carlson, W.G., *J. Mater. Sci.*, **20** (1985) 3847-3500.
- Gupta, T.K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 1817-1840.
- Hozer, L., en *Semiconductor Ceramics, Grain boundary effects*, M.J. Cooper y J.W. Mason (eds.) Ellis Horwood series in physics and its applications, Warsaw (1994).
- Hng, H.H., Knowles, K.M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 2455-2462.
- Hng, H.H., Knowles, K.M., Midgley, P.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 435-441.
- Kamp, B., Merkle, R., Maier, J., *Sens. and Act. B*, **77** (2001) 534-542.
- Kennedy, B.J., Hunter, B.A., Howard, C.J., *J. Solid State Chem.*, **130** (1997) 58-65.
- Kingery, W.D., en *Grain boundary phenomena in electronic ceramics*, Vol. 1, L.M. Levinson (ed.) The Am. Ceram. Soc., Inc., Ohio, 1-22 (1981).
- Lalande, J., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** (2000) 2415-2420.
- Leite, E.R., Varela, J.A., Longo, E., *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 147-150.
- Leite, E.R., Nascimento, A.M., Bueno, P.R., Longo, E., Varela, J.A., *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **10** (1999) 321-327.
- Leite, E.R., Cerri, J.A., Longo, E., Varela, J.A., Paskocimas, C.A., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 669-675.
- Lessing, P.A., *Ceram. Bull.*, **68** (1989) 1002-1007.
- Lu, Z., Wang, J., Tang, Y., Li, Y., *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 3075-3079.
- Martzloff, F.D., Levinson, L.M., en *Electronic Ceramics: Properties, devices, and applications*, L.M. Levinson (ed.) Marcel Dekker, Inc., New York, 275-305 (1987).
- Matsuoka, M., Masuyama, T., Iida, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8** (1969) 1275-1276.

- Matsuoka, M, en *Grain boundary phenomena in electronic ceramics*, Vol. 1, L.M. Levinson (ed.) The Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio (1981).
- Mendelson, M.I., *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969) 443-446.
- Menegotto, G.F., Pianaro, S.A., Zara, A.J., Antunes, S.R.M., Antunes, A.C., *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **13** (2002) 253-256.
- Morrison, F.D., Sinclair, D.C., West, A.R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 531-538.
- Moulson, A.J., Herbert, J.M., *Electroceramics. Materials, properties, applications*. Chapman & Hall, London (1990).
- Muccillo, R., Cerri, J.A., Leite, E.R., Longo, E., Varela, J.A., *Mat. Lett.*, **30** (1997) 125-130.
- Murugaraj, P., Kutty, T.R.N., Subba Rao, M., *J. Mater. Sci.*, **21** (1986) 3521-3525.
- Oliveira, M.M., Bueno, P.R., Cássia-Santos, M.R., Longo, E., Varela, J.A., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** (2001) 1179-1185.
- Oliveira, M.M., Bueno, P.R., Longo, E., Varela, J.A., *Mater. Chem. Phys.*, **74** (2002) 150-153.
- Oliveira, M.M., Soares, P.C., Bueno, P.R., Leite, E.R., Longo, E., Varela, J.A., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** (2003) 1875-1880.
- Park, S.J., Hirota, K., Yamamura, H., *Ceram. Int.*, **10** (1984) 115-116.
- Pechini, M.P., US Patent No. 3330697 (1967)
- Pianaro, S.A., Bueno, P.R., Longo, E., Varela, J.A., *J. Mater. Sci. Lett.*, **14** (1995) 692-694.
- Pianaro, S.A., Bueno, P.R., Olivi, P., Longo, E., Varela, J.A., *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** (1997) 634-638.
- Pianaro, S.A., Bueno, P.R., Longo, E., J.A. Varela, *Ceram. Int.*, **25** (1999) 1-6.
- Russo Leite, D., Las, W.C., Zaghete, M.A., Cilense, M. Varela, J.A., *Mater. Res.*, **6** (2003) 1-5.
- Santilli, C.V., Pulcinelli, S.H., *Cerâmica*, **39** (1993) 11-16.
- Simões, L.P.G., Bueno, P.R., Orlandi, M.O., Leite, E.R., Longo, E., *J. Electroceram.*, **10**, (2003) 63-68.
- Sinclair, D.C., Morrison, F.D., West, A.R., *Intern. Ceram.*, **2** (2000) 33-38.
- Varela, J.A., Perazolli, L.A., Longo, E., Leite, E.R., Cerri, J.A., *Radiation Effects & Defects in Solids*, **146** (1998) 131-143.
- Varela, J.A., Cerri, J.A., Leite, E.R., Longo, E., Shamsuzzoha, M., Bradt, R.C., *Ceram. Int.*, **25** (1999) 253-256.
- Wang, Y., Wang, J.F., Chen, H., Zhong, W., Zhang, P., Dong, H., Zhao, L., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33** (2000) 96-99.
- Williams, D.B., Carter, C.B., *Transmission Electron Microscopy: a Text Book for Materials Science*. Plenum Press, New York (1996).