

***CONFORMADO DE DISPOSITIVOS VDRS (“VOLTAGE
DEPENDENT RESISTORS”) CON BASE EN ÓXIDO DE ESTAÑO***

ADOLFO ALFREDO MOSQUERA LOZANO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN
2006**

***CONFORMADO DE DISPOSITIVOS VDRS (“VOLTAGE
DEPENDENT RESISTORS”) CON BASE EN ÓXIDO DE ESTAÑO***

ADOLFO ALFREDO MOSQUERA LOZANO

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de
Ingeniero Físico**

DIRECTOR

DR. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PAEZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POPAYÁN**

2006

NOTA DE ACEPTACIÓN.

Director _____
Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado _____
Dr. Rubén Vargas Zapata

Jurado _____
Dr. Gilberto Bolaños Pantoja

Fecha de sustentación: Popayán, junio 29 de 2006.

*Para mis dos grandes amigos,
Los que Díos me dió la oportunidad
De conocer a lo largo de la vida,
Por su amor, confianza y comprensión
bríndado hacia mí...
Para PAPÁ y MAMÁ.*

*“He aquí mi secreto, que no puede ser más simple :
Sólo con el corazón
se puede ver bien; lo esencial es invisible a los ojos”.*

ANTOINE DE SAINT - EXUPERY

AGRADECIMIENTOS

A Dios, gracias señor por tu amor conmigo, por ser más que amigo, porque tú me llenas de valor y me guías por el buen camino.

A mis padres, siempre han estado ahí apoyándome en todo momento. Alcanzar esta meta ha sido un logro que juntos hemos construido. Gracias papá y mamá por enseñarme y guiarme en “el complejo” camino de la vida. Los amo con todo mi corazón.

Al Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez, por su continua motivación hacia mí, por ser el director de este gran trabajo de grado. Gracias “profe” por su confianza, guía y apoyo durante el desarrollo y momentos difíciles del proyecto de investigación.

Universidad del Cauca, Departamento de Física.

Jurados Dr. Rubén Vargas y Dr. Gilberto Bolaños.

A mi compañera de trabajo de grado Alejandra Montenegro. A pesar que no hicimos el trabajo de grado juntos siempre estuvo dispuesta para ayudar en todo lo necesario.

A la profesora Claudia Fernanda Villaquiran, su amistad fue una de las mejores ganancias del proyecto. Gracias “profe” por haber hecho las estancias en Brasil más placenteras.

Al Qco. Carlos Ararat, sin sus aportes y sugerencias no hubiera podido terminar satisfactoriamente este trabajo.

A mis compañeros del grupo CYTEMAC (Janeth, Lina, Fernando, Ana Milena, Diego, Jairo José, Ana Maria, ...)

A mis colegas y amigas, Rocio, Ruth y Shirley por brindarme su amistad y por todos los momentos de alegría que vivimos durante la carrera. Gracias muchachas por “cubrir mi espalda” mientras realizaba mi estancia por fuera del país.

Aos profesores José Arana varela y Edson Longo, por ter cedido seus laboratórios para o desenvolvimiento do meu trabalho.

Aos Drs. Paulo Roberto Bueno y Leining Perazolli, pelas discussões, sugestões e pela disponibilidade em me ajudar em todos os momentos.

À todo o pessoal do LIEC Araraquara e Sao Carlos- Brasil, Obrigado por ter colaborado para a realização de um sonho.

À todas as pessoas em Brasil, que contribuem mesmo em forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Al Dr. José de Frutos, gracias por su colaboración y gestión para el desarrollo de este proyecto de investigación a nivel internacional

Al proyecto PROALERTA VIII.13 de la red CYTED VIII.F de Materiales Electrocerámicos, por la ayuda económica brindada para realizar las pasantías en el Laboratorio Interdisciplinar de Cerámicos LIEC- Araraquara/Brasil.

A COLCIENCIAS (proyecto 1130-14-17900) por la financiación del proyecto.

Finalmente quiero agradecer a mis amigos. Gracias por haberse cruzado en mi camino, por estar en todo lugar sin importar la hora y la distancia, por compartir esos buenos y malos momentos. Infinitas gracias por enseñarme a cambiar el mundo...

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	22
1.1 RESUMEN	22
1.2 ABSTRACT	24
1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	25
2. JUSTIFICACIÓN	26
3. OBJETIVOS	27
3.1 OBJETIVO GENERAL	27
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4. MARCO TEÓRICO	29
4.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL SnO₂	29
4.2 APLICACIONES DEL SnO₂	30
4.3 ASPECTOS GENERALES DE LOS VARISTORES	30
4.3.1 Varistores: Un breve histórico	30
4.3.2 Características de los varistores	31
4.3.3 Aspectos microestructurales	33
4.3.4 Función de los varistores	37
4.3.5 Aplicaciones	38
4.4 EL SnO₂ COMO VARISTOR	39
4.4.1 Barrera de Potencial	42
4.5 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA	45
4.5.1 Método de precipitación controlada	45
4.5.2 Método de precursor polimérico, pechini (PCH)	46
4.6 USO DE LA ESPECTOSCROPIA DE IMPEDANCIA PARA ESTUDIAR LOS VARISTORES	46

BIBLIOGRAFÍA	49
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	55
5.1 MATERIALES UTILIZADOS	57
5.2 OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA	57
5.2.1 Valoración potenciométrica	57
5.2.2 Valoración conductimétrica	58
5.2.3 Obtención de los polvos cerámicos de óxido de estaño	59
5.2.3.1 Síntesis por medio del Método de Precipitación Controlada (MPC)	59
5.2.3.2 Síntesis por medio del Método de Precursor Polimérico (PCH)	61
5.2.3.3 Proceso de lavado con dietilamina	63
5.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	63
5.3.1 Análisis Térmico Diferencia y Termogravimetría (ATD/TG)	63
5.3.2 Caracterización Cristalográfica por medio de Difracción de Rayos X (DRX)	64
5.3.3 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FTIR)	65
5.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	66
5.3.5 Área Superficial – Método BET	66
5.4 SINTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	67
5.4.1 Conformado de las pastillas cerámicas	68
5.4.2 Dilatometría	69
5.4.3 Sinterización	69
5.4.3.1 Valores de densidad de las muestras sinterizadas	70
5.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA	70
5.5.1 Caracterización Microestructural.	70
5.5.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	71
5.5.2 Caracterización Eléctrica	72
5.5.2.1 Medidas de tensión-corriente	73

5.5.2.2 Espectroscopía de impedancia	74
BIBLIOGRAFÍA	76
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	77
6.1 CURVAS DE VALORACIÓN	77
6.1.1 Valoración Potenciométrica	77
6.1.2 Valoración Conductimétrica	81
6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS POLVOS CERÁMICOS SINTETIZADOS	82
6.2.1 Efecto de la impregnación de las muestras	85
6.2.2 DRX de las muestras sinterizadas	85
6.2.3 Estudio de muestras con nuevas composiciones	86
6.2.3.1 Muestras sintetizadas por MPC	87
6.2.3.2 Muestras sintetizadas por PCH	92
6.2.3.3 Muestras sólidas sin dopantes: efecto de la molienda y el tratamiento térmico	94
6.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG) DE LOS POLVOS CERÁMICOS	96
6.3.1 ATD/TG de polvos cerámicos obtenidos por el Método de precipitación controlada	96
6.3.2 Análisis de ATD/TG de polvos cerámicos obtenidos por el Método Pechini	100
6.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	101
6.4.1 FTIR del óxido de estaño	102
6.4.2 FTIR de muestras obtenidas por MPC	104
6.4.3 FTIR de muestras obtenidas por PCH	109
6.5 SUPERFICIE ESPECIFICA DE LA MATERIA PRIMA	112

6.6 PROCESAMIENTO CERÁMICO	114
6.6.1 Curvas de prensado	114
6.6.2 Densificación	116
6.6.3 Sinterabilidad de los polvos cerámicos: Estudios de dilatometría	118
6.6.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	125
6.6.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	126
6.6.5.1 MEB de muestras en polvo	126
6.6.5.2 MEB de muestras impregnadas sinterizadas	127
6.6.5.3 MEB de muestras con 1% en moles de Co: incorporación directa del cobalto	129
6.7 CARACTERIZACIÓN ELECTRICA	142
6.7.1 Medidas de Tensión – Corriente	142
6.7.1.1 Medidas de Tensión – Corriente para las muestras impregnadas	142
6.7.1.2 Medidas de Tensión – Corriente de muestras con 1% en moles de Co: incorporación directa del cobalto	144
6.7.1.3 Efecto de los dopantes: Barrera de potencial	149
6.7.1.4 Medidas de impedancia compleja	154
BIBLIOGRAFÍA	159
7. CONCLUSIONES	164
8. PROYECCIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	167
8.1 DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	167
8.2 FUTUROS TRABAJOS	169
ANEXOS	170

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 4.1. Representación de la celda unitaria de la estructura cristalina del SnO ₂ .	29
Figura 4.2. Curva característica, Campo eléctrico vs Densidad de corriente, de los materiales que presentan el efecto varistores.	33
Figura 4.3. Representación de la microestructura de un varistor cerámico policristalino.	35
Figura 4.4. Esquema de un circuito eléctrico protegido por un varistor (a). Comportamiento del varistor cuando $V < E_r$ (b) y $V > E_r$ (c).	37
Figura 4.5. (a) Diagrama de energía de la barrera de potencial de contorno de grano de un semiconductor de tipo n [48]. (b) Fotografía del contorno de grano en una cerámica policristalina.	43
Figura 5.1. Diagrama de flujo del proceso de MPC utilizado para la obtención de los sistemas basados en SnO ₂ .	60
Figura 5.2. Diagrama de flujo del proceso de PCH utilizado para la obtención de los sistemas basados en SnO ₂ .	62
Figura 5.3. Medidor de superficie específica CG200 Instrumentos Científicos CG Ltda.	67
Figura 5.4. Equipos utilizados para la conformación de las pastillas de los diferentes sistemas sintetizados por MPC y PCH: (a) troquel, (b) prensa uniaxial y (c) prensa isostática.	68
Figura 5.5. Dilatómetro modelo Netch 402E	69
Figura 5.6. Equipos utilizados para realizar las medidas de tensión corriente: (a) porta muestra y (b) fuente de tensión Keithley 237.	73
Figura 5.7. Equipo analizador de impedancia modelo HP4294A.	75
Figura 6.1. Curva de valoración potenciométrica de la solución 0.3M de SnCl ₂ Precipitante utilizado el NH ₄ OH.	78
Figura 6.2. Curvas de valoración potenciométrica obtenidas para soluciones con diferentes concentraciones de SnCl ₂ -2H ₂ O.	80
Figura 6.3. Curvas de Valoración conductimétrica y potenciométrica correspondientes al sistema SnCl ₂ con una concentración de 0.1M del precursor de estaño.	81
Figura 6.4. Difractograma de rayos x de muestras con 0.1% en moles de Nb ₂ O ₅ , obtenidas por PCH y calcinadas a 600°C durante 2h.	83

Los sólidos contenían diferentes concentraciones de Al^{3+}

Figura 6.5.	Difractograma de rayos x de muestras con 0.05% en moles de Nb_2O_5 , obtenidas por PCH y calcinadas a 600°C durante 2h. Los sólidos contenían diferentes concentraciones de Al^{3+} .	83
Figura 6.6.	Difractogramas de rayos x de muestras en polvo obtenidas por MPC y calcinadas 600°C durante 1h. Los sólidos contienen diferentes concentraciones de Al^{3+} .	84
Figura 6.7.	Difractogramas de los sólidos 97.8%Sn-1%Ti-0.05%Nb-0.5%Co-0.1%Al, obtenidos por los métodos PCH(a) y MPC(b), que fueron posteriormente impregnados.	85
Figura 6.8.	Difractogramas de la muestra IMP 8 en polvo y pastilla sinterizada a 1300°C durante 2h.	86
Figura 6.9.	Difractogramas de rayos x del polvo cerámico sin calcinar, obtenidas por MPC, y que contienen diferentes porcentajes de alúmina.	87
Figura 6.10.	Difractogramas de rayos x de polvos cerámicos, sin tratamiento térmico, con igual concentración de Al_2O_3 y diferente contenido de TiO_2 .	88
Figura 6.11.	Difractogramas de rayos x de polvos cerámicos, sin tratamiento térmico, con diferente concentración de Al_2O_3 y sin TiO_2 .	88
Figura 6.12.	Difractogramas de rayos x de polvos cerámicos obtenidos por MPC sin y con dopantes.	89
Figura 6.13.	Difractograma de rayos x de la muestra SCNT2AC sintetizada por MPC, sin calcinar, antes y después de la molienda en atricción durante 2h.	90
Figura 6.14.	Difractogramas de rayos x de muestras sólidas obtenidas utilizando diferentes rutas de eliminación de los iones de Cloruro.	90
Figura 6.15.	Evolución de las fases cristalinas del sistema SCNT2AC con la temperatura.	91
Figura 6.16.	Difractogramas de rayos x de la muestra SCNT2AP, sintetizada por PCH, una sin tratamiento térmico y otra tratada a 600°C durante 2 h.	92
Figura 6.17.	DRX de muestras SCNTAP sintetizadas por PCH y calcinadas durante 2h a 600°C. Estas muestras contienen diferentes cantidades de alúmina.	93
Figura 6.18.	Difractogramas de rayos x de la muestra SCNT5AP, sintetizada por PCH, y tratada a 600°C, antes y después de la molienda en atricción durante 2h.	93

Figura 6.19.	Evolución de las fases cristalinas del Sistema SCNT2AP con la temperatura.	94
Figura 6.20.	DRX de polvos de SnO ₂ sintetizados por MPC y sin tratamiento térmico; Efecto de la molienda.	95
Figura 6.21.	Evolución de las fases cristalinas del polvo cerámico, con la temperatura, durante la obtención del SnO ₂ por precipitación controlada.	96
Figura 6.22.	Curvas de TG (a) y ATD (b) de muestras en polvo sintetizadas por MPC y que contenía n diferentes concentraciones de Al ₂ O ₃ .	97
Figura 6.23.	Curvas de TG (a) y ATD (b) de una muestra en polvo con 0.05% en moles de TiO ₂ y Al ₂ O ₃ obtenida por MPC.	99
Figura 6.24.	Curvas de TG (a) y ATD (b) de una muestra en polvo de estaño sin dopar sintetizada por MPC.	99
Figura 6.25.	Curvas de TG (a) y ATD (b) de muestras en polvo sintetizadas por PCH y que contienen diferentes porcentajes de Al ₂ O ₃ .	100
Figura 6.26.	Espectros FTIR de muestras en polvo de sólidos de compuesto de estaño: (a) sin lavado, y (b) de las diferentes etapas del lavado.	102
Figura 6.27.	Espectros de infrarrojo, en la región de números de onda bajos, de muestras en polvo de compuestos de Sn correspondientes a diferentes momentos de la etapa de lavado.	103
Figura 6.28.	Espectros de Infrarrojo, antes y después del tratamiento térmico a 600°C, de muestras de óxido de estaño, sin dopantes, obtenidas por MPC.	104
Figura 6.29.	Espectros de Infrarrojo de muestras sintetizadas por MPC con diferente concentración de Alúmina y sin tratamiento térmico.	105
Figura 6.30.	Espectros de infrarrojo de muestras sintetizadas por MPC con diferentes concentraciones de TiO ₂ y sin tratamiento térmico.	106
Figura 6.31.	Espectros infrarrojos de muestras sintetizadas por MPC, con diferente concentración de alúmina, y tratadas térmicamente a 600°C durante 1h.	107
Figura 6.32.	Espectros infrarrojos de muestras sintetizadas por MPC, con diferente concentración de TiO ₂ , y tratadas térmicamente a 600°C durante 1h.	108
Figura 6.33.	Espectros infrarrojos de muestras calcinadas, sin y con dopantes (SnO ₂ y SCNT2AC), tratadas térmicamente a	109

	800°C durante 1h.	
Figura 6.34.	Espectros infrarrojos de muestras sintetizadas por PCH, con diferente concentración de Alúmina, sin tratamiento térmico.	110
Figura 6.35.	Espectros infrarrojos de muestras sintetizadas por PCH, con diferente concentración de alúmina, y tratadas térmicamente a 600°C durante 2h.	111
Figura 6.36.	Curvas de prensado en verde para las muestras SCNT2AC (a) y SCNT2AP (b).	115
Figura 6.37.	Curvas de contracción y velocidad de contracción obtenidas para muestras sintetizadas por PCH (a), y MPC(b) del sistema 98.35%Sn-1%Ti-0.05%Nb-0.5%Co-0.1%Al.	118
Figura 6.38.	Curvas de contracción y velocidad de contracción de muestras impregnadas obtenidas por PCH (a), y MPC (b), del sistema 97.9%Sn-1%Ti-0.05%Nb-1%Co-0.05%Al .	119
Figura 6.39.	Curvas de contracción y velocidad de contracción de diferentes sistemas sintetizados por MPC: (a) SCNT05AC, (b) SCNT1AC, (c) SCNT2AC, (d) SCN0T05AC, (e) SCN0T1AC y (f) SCN0T2AC.	120
Figura 6.40.	Curvas de contracción y velocidad de contracción de diferentes sistemas sintetizados por PCH: (a) SCNT05AP, (b) SCNT1AP, (c) SCNT2AP, (d) SCN0T05AP, (e) SCN0T1AP y (f) SCN0T2AP.	123
Figura 6.40A.	Fotografías obtenidas por MET del sistema SCNT05A obtenido por (a) MPC y (b) PCH.	125
Figura 6.41.	Fotografías obtenidas con MEB de polvos cerámicos sintetizados por (a) MPC, y (b) PCH.	126
Figura 6.42.	Fotografías obtenidas con MEB de muestras sinterizadas a 1300°C, durante 2h, conformadas con polvos cerámicos impregnados con cobalto que presentaban diferentes concentraciones de TiO ₂ y Al ₂ O ₃ . Los polvos cerámicos fueron sintetizados utilizando los métodos de (a,b) MPC y (c,d) PCH.	128
Figura 6.43.	Fotografías obtenidas con MEB de la superficie de muestras sinterizadas a 1350°C durante 1h, que corresponden a los siguientes sistemas: (a) SCN0T05AC, (b) SCN0T1AC y (c) SCN0T2AC.	130
Figura 6.44.	Espectro obtenido con microsonda, EDS, del contorno de grano de una muestra del sistema SCN0T2AC sinterizada a 1350°C durante 1h.	131
Figura 6.45.	Fotografías obtenidas con MEB de la superficie de una	132

	pastilla sinterizada a 1350°C, durante 1h, de los siguientes sistemas: (a) SCN0T05AP, (b) SCN0T1AP, (c) SCN0T2AP y (d) SCN0T5AP.	
Figura 6.46.	Espectro obtenido con microsonda, EDS, de los precipitados presentes en el sistema SCN0T2AP y que fue sinterizado a 1350°C durante 1h.	133
Figura 6.47.	Fotografías obtenidas con MEB de las superficies de muestras sinterizadas a 1350°C, durante 1h, de los sistemas: (a)SCN05T1AC y (b)SCNT1AC.	134
Figura 6.48.	Espectros obtenidos con microsonda del MEB en: (a) región oscura, (b) grano y (c) contorno de grano del sistema SCNT1AC sinterizado a 1350°C durante 1h.	135
Figura 6.49.	Fotografías obtenidas con MEB de los sistema (a) SCN05T1AP y (b) SCNT1AP sinterizados a 1350°C, durante 1h, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.	136
Figura 6.50.	Fotografías obtenidas con MEB de los sistemas (a) SCNT05AC y (b) SCNT2AC, sinterizados a 1350°C, durante 1h, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.	137
Figura 6.51.	Fotografías obtenidas con MEB de los sistemas: (a) SCNT05AP, (b) SCNT1AP y (c) SCNT2AP sinterizados a 1350°C, durante 1h, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.	138
Figura 6.52.	Fotografías obtenidas con MEB del sistema SCNT2AC sintetizado por MPC, sin molienda (a) y con molienda (b), sinterizados a 1350°C, durante 1h, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.	139
Figura 6.53.	Mapeo de los principales elementos que existen en el del sistema SCNT2AP, utilizando la microsonda incorporada al MEB. En la parte inferior de cada mapeo se indica a qué elemento corresponde.	141
Figura 6.54.	Gráficos log J versus log E de muestras conformadas con los polvos cerámicos impregnados, obtenidas por PCH (a,c) y MPC(b), y sinterizadas a 1300°C.	143
Figura 6.55.	Gráficos log J versus log E del sistema SCN0TA, obtenidos por (a) MPC y (b) PCH, y sinterizado a 1350°C durante 1h.	145
Figura 6.56.	Gráficos de log J versus log E del sistema SCNxT1A, obtenidos por (a) MPC y (b) PCH, y sinterizado a 1350°C durante 1h.	145
Figura 6.57.	Gráficos de log J versus log E del sistema SCNTxA, obtenidos por (a) MPC y (b) PCH, y sinterizado a 1350°C	149

	durante 1h.	
Figura 6.58.	Modelo de defecto atómico propuesto para explicar la formación de barreras de potencial en los bordes de grano del SnO ₂ .	151
Figura 6.59.	Modelo de defecto atómicos de la barrera de potencial en los bordes de grano del Sistema SCNTA.	154
Figura 6.60.	Curvas de capacitancia en función de la tensión aplicada, por borde de grano, para las diferentes muestras sinterizadas a 1350°C, durante 1h.	155
Figura A1.	Difractogramas de rayos x de muestras obtenidas por MPC y calcinadas a 600°C durante 1h. Variación del contenido de Titanio.	170
Figura A2.	Difractogramas de diferentes sistemas impregnados con Cobalto.	170
Figura A3.	Difractogramas de los diferentes sistemas sinterizados a 1300°C durante 2h.	171
Figura A4.	Difractogramas del polvo cerámico obtenido por MPC con diferentes concentraciones de Al ³⁺ .	171
Figura A5.	Difractogramas del polvo cerámico sin TiO ₂ obtenido por MPC.	173
Figura A6.	Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas por PCH y calcinadas durante 2h a 600°C.	173
Figura A7.	Difractogramas de rayos X que muestran el efecto de la molienda en las muestras sintetizadas por PCH.	174
Figura B1.	Curvas de TG (a) y ATD (b) de una muestra en polvo con 0.1% en moles de Al ₂ O ₃ , sintetizada por MPC.	175
Figura B2.	Curvas de TG (a) y ATD (b) de una muestra en polvo con 0.1% en moles de Al ₂ O ₃ , sintetizada por PCH.	175
Figura B3.	Curvas de TG (a) y ATD (b) de muestras en polvo con 0.1% en moles de Nb ₂ O ₅ , y diferentes concentraciones de Alúmina, sintetizadas por PCH.	176
Figura C1.	Espectros de FTIR de muestras sólidas de los precursores.	177
Figura D1.	Curvas de contracción y velocidad de Contracción del sistema SCN05T1AC.	178
Figura D2.	Curvas de contracción y velocidad de Contracción de los sistemas (a) SCNT5AP, (b) SCN05T1AP y (c) SCN0T5AP.	178
Figura E1.	Fotografías obtenidas con MEB de los sistemas impregnados con Cobalto y que contenían diferentes concentraciones de TiO ₂ y Al ₂ O ₃ ; estas muestras fueron sinterizadas a 1300°C durante 2h y los polvos cerámicos sintetizados por PCH.	180
Figura E2.	Fotografías obtenidas con MEB de los sistemas impregnados	181

con cobalto que contenían diferentes cantidades de TiO_2 y Al_2O_3 . Las muestras fueron sinterizadas a 1300°C durante 2h y los polvos cerámicos sintetizados por los métodos de MPC (a,b,d) y PCH (c).

- Figura E3.** Fotografía obtenida con MEB del sistema SCN0T5AP, muestra sinterizada a 1350°C durante 1h. 182
- Figura E4.** Diagrama circular representativo de la composición del sistema SCNT1AC (figura 6.48): en (a) la región oscura, (b) borde de grano y (c) grano. 182
- Figura E5.** Fotografías obtenidas con MEB de los sistemas: (a)SCN0T05AP , (b)SCN0T1AP, sinterizados a 1300°C , durante 2h, a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. 183
- Figura E6.** Fotografías obtenidas con MEB de la muestra SCNT2AC donde se observan precipitados. 183

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 5.1. Nomenclatura y composiciones utilizada para la síntesis de varistores basados en SnO ₂ .	55
Tabla 5.2. Nomenclatura y composiciones utilizada para la síntesis de varistores basados en SnO ₂ ; Incorporación directa del cobalto	56
Tabla 5.3. Lista de reactivos.	57
Tabla 6.1. Área superficial y tamaño medio de partícula de los polvos cerámicos sintetizados por MPC y PCH.	113
Tabla 6.2. Densidad en verde (ρ_v) y densidad relativa(ρ_r) de los polvos obtenidos por MPC y PCH, del material cerámico impregnado, compactado y sinterizado a 1300°C durante 1h.	115
Tabla 6.3. Densidad en verde (ρ_v) y densidad relativa(ρ_r) de polvos cerámicos obtenidos por MPC y PCH de muestras del sistema SCNTA compactadas y sinterizadas a 1350°C durante 1h.	117
Tabla 6.4. Temperaturas representativas a las que ocurren los mecanismos de densificación (T_{md}) para los compactos del sistema SCNTA.	121
Tabla 6.5. Tamaño Medio de Grano (TMG) de muestras conformadas con polvos cerámicos impregnados y sinterizadas a 1300°C durante 2 h.	128
Tabla 6.6. Tamaño Medio de Grano (TMG) de los sistemas SCNTA sinterizados a 1350°C durante 1 h.	140
Tabla 6.7. Medidas de coeficiente de no linealidad(α), campo de ruptura E_r , y corriente de fuga(I_f) para las muestras conformadas con polvos impregnados.	144
Tabla 6.8. Medidas de coeficiente de no linealidad(α), campo de ruptura E_r , y corriente de fuga(I_f) de muestras sinterizadas a 1350°C durante 1h.	146
Tabla 6.9. Valores obtenidos para la altura de la barrera de potencial(ϕ), el ancho de la barrera (ω), la densidad de donores (N_d) y la densidad de estados superficiales (N_{is}).	156
Tabla F1. Parámetros eléctricos y densidades correspondientes a las muestras sinterizadas a 1300°C durante 2h.	184

ÍNDICE DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.

ρ	Vibración fuera del plano
α	Coeficiente de no linealidad
ω	Ancho de la barrera de potencial
ϕ	Altura de la barrera de potencial
λ	Longitud de onda
$\Delta L/L_0$	Contracción lineal relativa
ϵ_0	Permitividad del espacio libre
ρ_r	Densidad relativa
ϵ_r	Permitividad relativa
ρ_v	Densidad en verde
\sim	Aproximadamente
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
2θ	Ángulo de difracción
A/cm^2	Amperios por centímetro cuadrado
ATD/TG	Análisis térmico diferencial y Termogravimétrico
$d((\Delta L/L_0)/T)$	Velocidad de contracción lineal
D_{BET}	Diámetro medio de partícula
d_m	Tamaño medio de grano
DRX	Difracción de Rayos x
EDS	Espectroscopia de dispersión de rayos X
E_r	Campo de ruptura
F	Faradios
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier
h	horas
I_f	Corriente de fuga
I-V	Corriente - Voltaje
J	Densidad de corriente
Log	Logaritmo decimal
M	Concentración molar
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
m_h	Masa húmeda
m_i	Masa del compacto inmerso
Mpa	Mega Pascales
MPC	Método de precipitación controlada
m_s	Masa del compacto
N_d	Densidad de donores

N_{is}	Densidad de estados
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Grados Centígrados por minuto
PCH	Método de precursor polimérico Pechini
q	Carga del electrón
S_{BET}	Área superficial
SCNTA	Sistema compuesto de : Estaño, Cobalto, Niobio, Titanio, Alúmina
SCNTAC	Sistema sintetizado por el MPC
SCNTAP	Sistema sintetizado por PCH
TG	Termogravimétrico
T_{md}	Temperatura donde ocurre un mecanismo de densificación
TMG	Tamaño medio de grano
u.a	Unidades arbitrarias
V/cm	Voltios por centímetro
V_b	Voltaje de barrera
V_{cg}	Voltaje por borde de grano
δ	Vibración de deformación

1. INTRODUCCIÓN

1.1 RESUMEN

Durante el desarrollo de este trabajo de grado se estudió el sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al, para el cual se determinó la influencia de los métodos de síntesis y el procesamiento cerámico sobre el comportamiento eléctrico de los dispositivos VDRS (“*voltage dependent resistor*”) basados en SnO₂.

En este trabajo de grado, se obtuvo el polvo cerámico a través de los métodos de síntesis: precipitación controlada (MPC) y de precursor polimérico o Pechini (PCH). La optimización de dichos métodos garantizó la pureza química de la materia prima así como el control del tamaño de las partículas, dimensiones nanométricas, parámetros que definieron las propiedades eléctricas y microestructurales del material varistor obtenido. Durante la síntesis de los polvos cerámicos se consideró como variable importante la concentración de aluminio y titanio con el fin de determinar la influencia de estos elementos en las propiedades varistores del sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al.

Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando Difracción de Rayos X (DRX), para investigar la cristalinidad y las fases presentes en el compuesto, Espectroscopía Infrarroja (FTIR), para determinar los grupos funcionales existentes, Microscopía Electrónica para conocer el tamaño y morfología de partícula, y Análisis Térmico Diferencial (ATD), y Termogravimétrico (TG), para estudiar el comportamiento del sistema frente a tratamientos térmicos.

Para la conformación de las pastillas, con el material en polvo sintetizado, se utilizó prensado uniaxial e isostático, determinando previamente la presión ideal de conformado (200Mpa), que permitió obtener una densidad en verde adecuada, superior al 98%.

La temperatura ideal de sinterización (1350°C) se determinó por medio de estudios de contracción y velocidad de contracción de muestras del sistemas.

Las pastillas sinterizadas se caracterizaron microestructural y eléctricamente para obtener información sobre tamaño medio de grano, porosidad, coeficiente de no linealidad, corriente de fuga y campo de ruptura. Obteniéndose una tamaños de grano entre los 5.2 y 13.5 μm , porosidad menor al 2% de la densidad teórica, coeficientes de no-linealidad hasta de 41, corrientes de fuga inferiores al 0.1mA/cm² y campos de ruptura entre 2083 y 6330V/cm². Estos resultados otorgaron información sobre el efecto del método de síntesis y de los dopantes utilizados sobre el comportamiento varistor del sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al.

1.2 ABSTRACT

In this work, it was studied the effects of the synthesis methods and the ceramic processing of the Sn-Co-Nb-Ti-Al systems on the electrical behavior of the VDRS devices using this SnO₂ based ceramics.

In this work, the ceramic powders were obtained by means of two different synthesis methods: controlled precipitation (MPC) and Pechini (PCH). The optimization of this methods guaranteed the raw material chemical purity as well as the particles size control, which are the main parameters that defined the electric and microstructural properties of the varistors obtained. Aluminum and titanium concentration was considered as important variable during the ceramic powders synthesis with the purpose of determining the influence of these elements on the varistor properties of the Sn-Co-Nb-Ti-Al system.

X-ray diffraction patterns of ceramic powders were obtained to investigate the phases present in the compound; Infrared spectroscopy (FTIR) was used to determine the existence of functional groups; Electronic Microscopy micrographs were taken to know the size and particle morphology, and Differential Thermal Analysis (DTA), and Thermogravimetric (TG) were used, to study the thermal response of the samples.

To conform pills with the synthesized powdered material, it was used uniaxial and isostatic pressure, determining the ideal conformed pressure that allowed to obtain a appropriated green density.

Contraction and speed of contraction studies to determinate the adequate sintering temperature on previously pressed samples were carried out.

Microstructural and electrical characterization on sintered samples were made to obtain information about grain size, porosity, nonlinear coefficient, leakage current and breakdown field; these results granted information about the synthesis method and dopants effect on the varistor behavior Sn-Co-Nb-Ti-Al systems.

1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El extraordinario avance tecnológico, ha llevado a la miniaturización de los componentes electrónicos y a su vez de los equipos, de los cuales estos hacen parte, tales como computadores, teléfonos móviles, televisores, etc.

La aplicabilidad de dichos aparatos electrónicos, y de sus diferentes componentes, no estaría completa si no se cuenta con una debida protección ya que éstos están expuestos a diferentes factores que pueden afectar su desempeño, tales como polvo, humedad, ruido electromagnético y cambios abruptos de voltaje (sobretensión); es por ello que se han desarrollado dispositivos, como los varistores, que protegen equipos electrónicos e industriales de la sobretensión.

En los últimos años se ha dado un creciente interés en el desarrollo de varistores basados en óxido de estaño por ser una favorable alternativa, como materia prima para la fabricación de dichos dispositivos. Con el fin de optimizar sus propiedades se han planteado diferentes opciones, como rutas alternativas para la obtención de la materia prima, naturaleza y cantidad de dopantes, entre otras. Con base en lo anterior, surgen preguntas acerca de ¿cuál es el método de síntesis más adecuado para la obtención de la materia prima del varistor?, ¿Qué parámetros son los más importantes en estos métodos de síntesis?, ¿Cuáles son los valores óptimos de concentración de dopantes, presión de conformado y temperatura de sinterización, para obtener un material altamente denso que garantice un buen comportamiento no-lineal del dispositivo?.

Por consiguiente, obtener un varistor con buen desempeño, investigar el efecto de la síntesis, procesamiento y dopantes sobre la conformación del sistema varistor Sn-Ti-Co-Nb-Al, y entender la relación microestructura-propiedades del material, son algunos de los aspectos más relevantes que se abordaron en el presente trabajo.

2. JUSTIFICACIÓN

Los varistores desempeñan un papel importante en la industria. Son el componente electrónico más utilizado en los sistemas electrónicos ya que, a bajo costo, protege de la sobretensión a los diferentes dispositivos electrónicos debido a la característica no lineal de la curva corriente-voltaje que presenta; son los dispositivos más comercializados a nivel de protección. El uso de este dispositivo ha ido creciendo en los innumerables campos donde tiene aplicabilidad dado el corto tiempo de respuesta a la sobretensión. Es por ello, que debido a su alto volumen de demanda y su alta potencialidad de protección, se ha incrementado la investigación sobre mejoras en las características que estos dispositivos presentan.

Los varistores comerciales comúnmente utilizados son de ZnO. Sin embargo, la innovación que se ha venido desarrollando de estos dispositivos con el fin de mejorar su comportamiento, ha llevado al uso del óxido de estaño como una opción favorable para sustituir los varistores de ZnO. Los varistores fabricados basados en óxido de estaño presentan una sola fase y poseen una elevada resistencia a la degradación; esto exige un control menos estricto de la microestructura del material. Por otra parte, las cerámicas de SnO₂ requieren de concentraciones más bajas de dopantes para alcanzar buenas características varistoras, y alta densificación, en comparación con los sistemas multicomponentes de ZnO. CC Lo enunciado justifica estudiar las propiedades eléctricas de los sistemas de SnO₂ y la relación estructura-propiedades, actividades importantes del presente trabajo de grado.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

- Conformar varistores (“*voltage dependent resistors*”) basados en óxido de estaño mediante los métodos de síntesis precipitación controlada y precursor polimérico.

3.2 Objetivos Específicos

- Investigar el efecto de la síntesis y el procesamiento cerámico sobre las propiedades eléctricas y microestructurales de los varistores basados en SnO₂.
- Optimizar los parámetros involucrados en los métodos de síntesis de precipitación controlada (MPC) y precursor polimérico Pechini (PCH) para la obtención de materia prima de los diferentes sistemas varistores basados en óxido de estaño.
- Caracterizar fisicoquímicamente el polvo cerámico obtenido utilizando difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja (FTIR), microscopía electrónica y análisis térmicos (ATD/TG) de los sistemas Sn-Ti-Co-Nb-Al.
- Determinar los valores óptimos de los parámetros de sinterización para la conformación de los materiales densificados a partir de los polvos cerámicos sintetizados.
- Determinar la influencia del aluminio y el titanio como dopantes en las propiedades eléctricas de los sistemas varistores Sn-Ti-Co-Nb-Al, considerando como variable la concentración de estos elementos.

3. OBJETIVOS

- Caracterizar eléctrica y microestructuralmente el material sinterizado con el fin de determinar el efecto de la microestructura sobre las propiedades eléctricas del sistema varistor Sn-Ti-Co-Nb-Al.
- Determinar la influencia de los métodos de síntesis utilizados en la obtención del polvo cerámico, PCH y MPC, sobre las propiedades varistoras del sistema Sn-Ti-Co-Nb-Al.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SnO_2

El nombre dado al óxido de estaño proviene del griego *kassiteros* que significa casiterita. Es un semiconductor tipo n [1], con una estructura cristalina tetragonal, tipo rutilo, donde cada átomo de estaño está ligado a seis átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno tiene tres estaños como vecinos más próximos, en los vértices de un triángulo aproximadamente equilátero[2]. Así mismo, esta es una estructura de coordinación 6:3, como lo muestra la figura 4.1 [1].

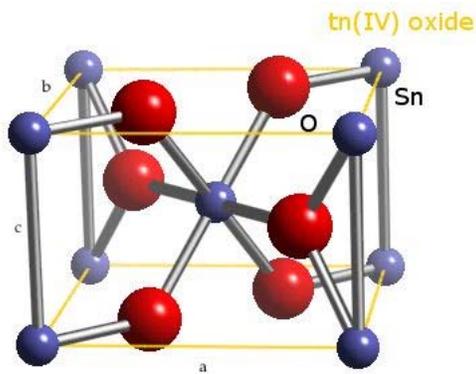


Figura 4.1. Representación de la celda unitaria de la estructura cristalina del SnO_2 [3].

Los parámetros de red son $a=b=4.737\text{Å}$ y $c=3.185\text{Å}$ [4], y los radios iónicos para Sn^{4+} y el O^{2-} son 0.69Å y 1.36Å , respectivamente [5]. Su apariencia física es la de un sólido cristalino de color blanco o gris, que presenta el punto de fusión a 1927°C y de ebullición a 1900°C , su densidad es de 6.95 g/cm^3 [3]. Los principales yacimientos de este mineral se encuentran en Brasil, Perú, Bolivia y España, entre otros.

4.2 APLICACIONES DEL SnO₂ [6]

El óxido de estaño es ampliamente usado en la industria de la cerámica como opacador y esmalte para vidrios. Debido a su insolubilidad, en vidrios y lentes, es usado como base para pigmentos; aproximadamente 3500 toneladas son consumidas anualmente para la industria del vidrio. Otro uso es la conformación de una película invisible, que se aplica a la superficie de las botellas de vidrio, para aumentar la fuerza del vidrio, mejorar su resistencia a la abrasión y aumentar su brillo. Con dopaje de Sb ó F, el óxido de estaño puede ser usado como electrodo, dispositivo electro-luminiscente (para paneles de luz de baja intensidad y visualizadores de señales, en aeropuertos, cines, etc.), lámparas fluorescentes, lentes con cobertura anti-estática, etc. Otra propiedad de las películas de óxido de estaño es su capacidad de reflejar la mayor parte de la radiación infrarroja por lo que su aplicación en el aislamiento de calor en ventanas es obvia.

Entre otros usos se tiene el de catalizador heterogéneo, utilizado en la oxidación de compuestos aromáticos como los bencenos, toluenos y xilenos, catalizador homogéneo, varistor, sensor de gas, y soldadura.

4.3 ASPECTOS GENERALES DE LOS VARISTORES

4.3.1 Varistores: Un breve histórico

Los primeros varistores desarrollados fueron hechos de carburo de silicio y presentaban coeficientes de no-linealidad bajos, en torno de 5, por lo tanto de baja calidad. Estos varistores fueron producidos a comienzos de los años treinta, para sustituir los rectificadores de selenio para protección de sistemas telefónicos [7]. Los materiales desarrollados por “Bell system” consistían de compactos sinterizados de SiC. Sucesivas mejoras en el procesamiento de los varistores con base de SiC fueron realizadas en Estados Unidos y Japón [7].

En 1969, Matsuoka [8] desarrolló varistores basados en ZnO y en 1971 publicó su descubrimiento. Posteriormente, se dio origen a un periodo de extensa producción científica desarrollando las bases para el entendimiento de los varistores y los caminos para su desarrollo tecnológico. El trabajo de Matsuoka despertó grandes intereses por parte de la industria y, en un corto periodo de tiempo, las empresas “Matsushita y General Electric” desarrollaron la tecnología de procesamiento y fabricación de los varistores de ZnO [9]. Los varistores de ZnO presentaban un coeficiente de no-linealidad de 50.

En 1982 fueron desarrollados nuevos sistemas varistores cerámicos basados en TiO₂. Este material presentó coeficientes de no-linealidad entre 3 y 7, y tensión de ruptura baja entre 1 y 20V.

En los años subsiguientes se llevaron a cabo nuevas composiciones de sistemas varistores. Pianaro [10] trabajó con sistemas de SnO₂, obtenidos por mezcla de óxidos, obteniendo comportamiento varistor semejante a los sistemas basados en ZnO. A partir de este momento comenzó el estudio de la influencia de diferentes dopantes en los varistores basados en SnO₂, con el fin de obtener mejores características varistoras. Al adicionar pequeñas cantidades de CoO al sistema se obtuvieron cerámicas altamente densas [11], la adición de Nb₂O₅ y V₂O₅ proporcionó reducción en la presión parcial del SnO₂, sin modificar la concentración de las vacancias de oxígeno [12].

4.3.2 Características de los varistores

Un varistor o VDR (“voltage dependent resistor”, por sus siglas en inglés), es una cerámica policristalina que, como todo material policristalino, posee una alta concentración de defectos estructurales, superficiales y electrónicas (intrínsecos que se incrementa cuando son dopados). El tipo y la cantidad de estos defectos están directamente relacionados con las diversas etapas del procesamiento

cerámico empleado en la obtención de las piezas cerámicas [13]. Estos sistemas tienen como característica principal la presencia de granos, los cuales están interligados a través de bordes de grano que tienen un gran efecto sobre las propiedades eléctricas del material; los varistores son cuerpos cerámicos altamente densos con características no-ohmicas [14]. Estos materiales actúan como dispositivos de protección de equipos electrónicos, y su función es desviar los sobrevoltajes; la principal función de estos dispositivos es mantener el valor de potencial eléctrico cuando ocurre un gran aumento en la intensidad del campo eléctrico aplicado (sobretensión) [15]. Los varistores son también conocidos como resistores no lineales o limitadores de voltaje; estos dispositivos no obedecen a la ley de Ohm, en otras palabras, en los varistores la corriente no varía linealmente con el potencial aplicado sino que se expresa mediante la ecuación empírica [16]:

$$J=K.E^{\alpha} \quad (4.1)$$

donde J es la densidad de corriente ($A.cm^{-2}$), K es una constante del material, E es el campo eléctrico aplicado ($V.cm^{-1}$) y α el *coeficiente de no-linealidad*. Cuanto mayor sea el valor de α más sensible será el dispositivo a pequeñas variaciones de potencial eléctrico aplicado y por consiguiente presentará mejor comportamiento varistor [17].

La figura 4.2 representa la curva característica de un varistor la cual presenta tres regiones características [18-19], así:

1. *Región lineal u ohmica (pre-ruptura)*: caracterizada por una baja densidad de corriente ($J < 10^{-4}A.cm^{-2}$) con una relación tensión-corriente que cumple con la ley de Ohm. En esta región, la conducción eléctrica es dependiente de la temperatura y en ella se obtiene información sobre la resistividad del material.

2. *Región de ruptura o no lineal*: la conductividad es independiente de la temperatura y es zona central del comportamiento varistor ya que el sistema pasa de ser altamente resistivo a presentar una alta conducción eléctrica; pequeñas variaciones en el potencial aplicado ocasiona una gran variación en la densidad de corriente, exhibiendo no-linealidad. El coeficiente de no linealidad α es el inverso de la pendiente de la curva en esta región, y mayor el valor de α mejor es el dispositivo.
3. *Región de pos-ruptura*: aparece solamente a corrientes elevadas ($J > 10^3 \text{ A.cm}^{-2}$). El comportamiento del varistor es nuevamente lineal y su conductividad es dependiente de la temperatura.

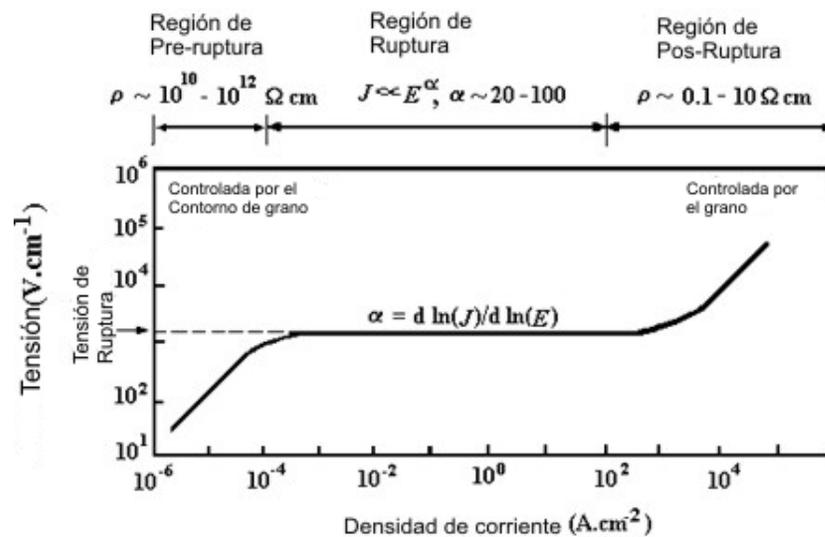


Figura 4.2. Curva característica, Campo eléctrico vs Densidad de corriente, de los materiales que presentan el efecto varistores.

4.3.3 Aspectos microestructurales

Comercialmente, el varistor de ZnO es el más utilizado. Este tipo de varistor cerámico está constituido de una matriz de ZnO dopada con diversos tipos de

dopantes tales como los óxidos de bismuto, cobalto, manganeso, niobio, cromo , entre otros [20-23]. Durante la fabricación de varistores, los polvos cerámicos que constituyen su composición son mezclados y prensados, dándole forma. Luego de la conformación, el varistor es llevado a un horno y sinterizado a altas temperaturas. Posteriormente, son metalizadas las superficies del varistor para posibilitar los contactos eléctricos de los terminales con el cuerpo varistor y este dispositivo es encapsulado cuando sea necesario.

Durante la sinterización, la cual es la parte más importante en el proceso que afecta las propiedades eléctricas del varistor, ocurre la formación de una microestructura policristalina. El tamaño medio de grano es determinado por la formulación del polvo cerámico de partida y por la temperatura de sinterización [24].

Los granos son formados por la matriz del sistema (ZnO , SnO_2 , SiC , etc) y presentan alta conductividad eléctrica.

Durante el proceso de sinterización los dopantes utilizados en la formulación del varistor se mueven para la región entre los granos de la matriz. Esta región es denominada *borde de grano*. Los borde de grano presentan alta resistividad eléctrica y en ellos se forman barreras de potencial que impiden el paso de electrones. Esas barreras de potencial son de tipo Schottky; los electrones necesitan ser sometidos a un determinado campo eléctrico para vencer esa barrera. Cuando esto ocurre, los electrones pueden moverse a través de los bordes de grano promoviendo una corriente eléctrica que pasa de grano en grano a través de la microestructura del varistor. En este punto, el varistor está en el régimen de protección de un circuito eléctrico cualquiera, contra una sobretensión aplicada. La figura 4.3 ilustra una representación esquemática de la microestructura de un varistor cerámico.

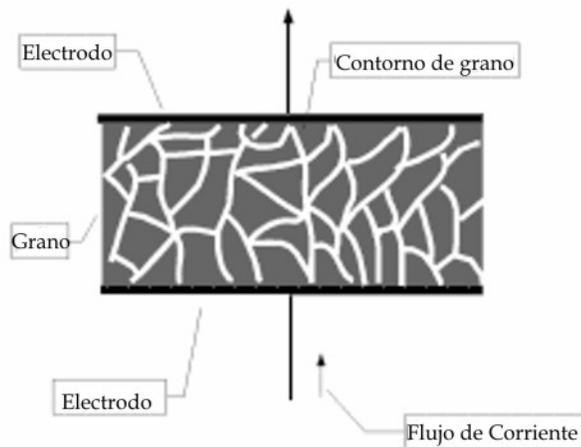


Figura 4.3 Representación de la microestructura de un varistor cerámico policristalino [25].

El voltaje total que debe ser aplicado en un varistor para que ocurra la transición de aislante a conductor, conocida como voltaje de ruptura, puede ser determinada sabiendo el número medio de granos entre los electrodos del dispositivo, de la siguiente forma:

$$V_b = V_{cg} \cdot n \quad (4.2)$$

donde V_b es el voltaje de ruptura, V_{cg} es el voltaje por borde de grano del varistor y n es el número medio de granos entre los electrodos del varistor. Por otro lado se tiene que [25]:

$$D = n \cdot d \quad (4.3)$$

donde D es la espesor del varistor entre los electrodos y d es el tamaño medio de grano del varistor; de esta forma, se obtiene que:

$$D = \frac{V_b \cdot d}{V_{cg}} \quad (4.4)$$

Por lo tanto, la ecuación 4.4 indica que la espesor de la cerámica varistora tiene una relación directamente proporcional a la tensión de ruptura y el tamaño medio de grano.

Con el fin de caracterizar los varistores se utiliza los valores de campo eléctrico en función de la densidad de corriente aplicada. En la industria se define el campo eléctrico de ruptura como el valor de campo eléctrico medio cuando una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 atraviesa el varistor [8].

Un parámetro que es muy importante en la caracterización de los varistores es la corriente de fuga, ya que es posible determinar cuanto es la pérdida en calor del varistor cuando está en el régimen de operación de pre-ruptura. De esta forma, cuanto menos es el valor de la corriente de fuga menor serán los problemas relativos a la generación de calor por el varistor. El valor de la corriente de fuga es calculado cuando se aplica un campo eléctrico de 70% del valor de E_r . [26].

En la región de operación del varistor los bordes de grano se tornan conductores, por lo tanto los varistores disipan la energía contenida en los pulsos transientes de tensión como calor para el exterior. Entretanto, los varistores cerámicos pueden disipar pequeñas cantidades de energía recibida en forma de calor. Por ello, éstos no son aplicables en circuitos eléctricos que necesiten de disipación continua de energía.

A altos valores de corriente eléctrica, los varistores entran de nuevo en el régimen operacional que esta por encima de la región de ruptura; conocida como la región de posruptura. En esta región la corriente eléctrica pasa a ser limitada por la resistencia del conjunto de los granos que constituyen el varistor cerámico. De esta manera, la curva característica de tensión versus corriente del varistor vuelve a presentarse de manera lineal, obedeciendo la ley de Ohm.

4.3.4 Función de los varistores

Las cerámicas varistoras actúan como dispositivo de protección en equipos electrónicos contra sobretensiones momentáneas o transitorias. En la protección de circuitos, los varistores son conectados en paralelo con los componentes electrónicos a ser protegidos. La figura 4.4 ilustra un esquema de un circuito eléctrico que utiliza un varistor en paralelo para la protección contra sobrevoltajes. En condiciones normales de tensión pasan, por el varistor, pequeñas cantidades de corriente (corriente de fuga I_f). Pero en el momento en que la tensión alcanza el valor de tensión de ruptura (E_r), el varistor se convierte en un dispositivo conductor protegiendo el equipo electrónico, figura 4.4c. Cuando la tensión retorna a un valor normal, el varistor retorna a su estado de alta resistencia, figura 4.4b. Por lo tanto, para tensiones inferiores a E_r el varistor se comporta como un resistencia de altos valores (circuito abierto) y para tensiones superiores a E_r el varistor pasa a ser un gran conductor (corto circuito).

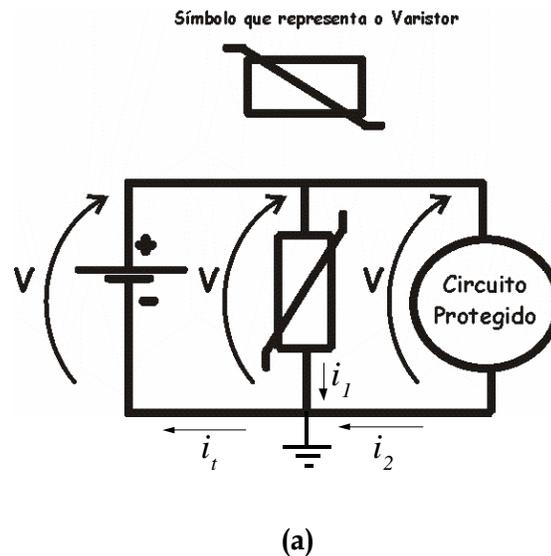


Figura 4.4. Esquema de un circuito eléctrico protegido por un varistor (a). Comportamiento del varistor cuando $V < E_r$ (b) y $V > E_r$ (c).

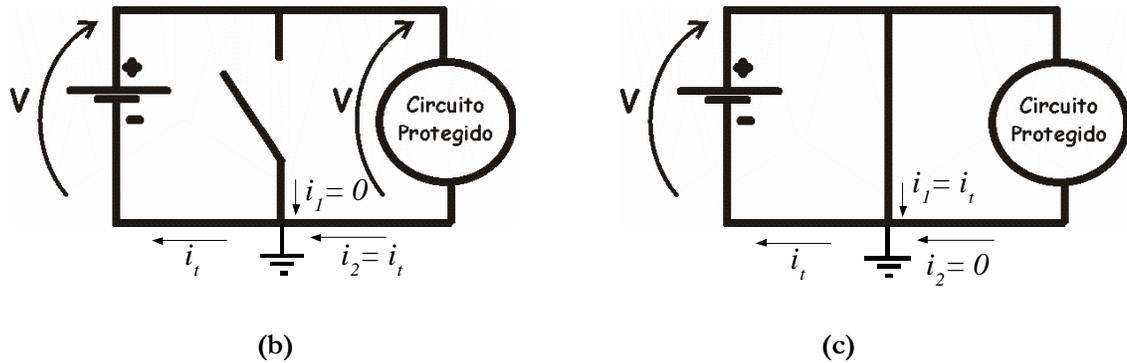


Figura 4.4. Esquema de un circuito eléctrico protegido por un varistor (a). Comportamiento del varistor cuando $V < E_r$ (b) y $V > E_r$ (c).

4.3.5 Aplicaciones

El campo de aplicación de los varistores es muy diverso. En telecomunicaciones se utiliza en las centrales automáticas, en los equipos de telecomunicación como teléfonos, fuentes de alimentación, desde estaciones de mando a centrales de alarma, conmutadores, etc. También son utilizados en líneas de transmisión de energía y protección de circuitos integrados. En la electrónica se emplea para conformar puentes rectificadores, equipos electrónicos para los vehículos, televisores y electrodomésticos en general, relojes de cuarzo, termostatos, y en la señalización forman parte de las instalaciones de semáforos, y balizas de los aeropuertos. En el sector de la energía son utilizados en los transformadores, bobinas, desacoplamiento de inductancias, enrollamiento de motores y generadores [27].

4.4 EL SnO₂ COMO VARISTOR

Al igual que el ZnO, el SnO₂ es un semiconductor tipo n con un ancho de la banda prohibida grande (3.5eV). Recientemente [10], el SnO₂ se está utilizando para la fabricación de varistores; el problema es que el SnO₂ no densifica sin la adición de dopantes. La máxima densificación de las cerámicas que presentan el efecto varistor, como los del sistema SnO₂, es lograda por la introducción de agentes densificantes o por prensado en caliente.

Pianaro [17] constató que la adición de Cr₂O₃ promovía alteraciones en la barrera de potencial, llevando a un aumento de coeficiente de no-linealidad y de la tensión de ruptura de material.

Dhage y colaboradores [28] investigaron la influencia del antimonio al dopar los varistores basados en SnO₂. El antimonio promueve la conductividad eléctrica, actuando como generador de niveles donores de electrones en la red cristalina del SnO₂. [28].

La adición de MnO₂ a sistemas varistores de estaño, dopados con tántalo y cobalto, aumento los valores de campo eléctrico de ruptura y coeficiente de no-linealidad al aumentar la concentración de MnO₂ presente en el sistema [29].

El efecto del Er₂O₃ en varistores de SnO₂ consistió en la elevación del coeficiente de no-linealidad hasta valores de 43.7. Estos valores de coeficiente de no-linealidad indicaron que la adición de erbio, en bajas concentraciones, a las cerámicas basados en dióxido de estaño promovía la no-linealidad de estos varistores [30].

Nuevos sistemas varistores basados en SnO₂ fueron desarrolladas por Las. Estas cerámicas dopadas con cobre, antimonio, tántalo y niobio presentaron alta densificación y sus propiedades eléctricas fueron controladas por los contornos de grano [31].

Otros sistemas estudiados fueron los de SnO₂-CoO-MnO₂-Ta₂O₅-XY₂O₅ donde XY es La o Nd. Se encontró que los óxidos de tierras raras influyen el

comportamiento eléctrico de dichos sistemas debido a la segregaciones de estos dopantes en la región de borde de grano. [32]

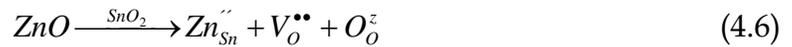
Diferentes desarrollos de sistemas varistores basados en SnO₂ se han seguido realizando debido a las propiedades eléctricas que presenta este óxido. Por ejemplo, se ha investigado la influencia de diversos tipos de dopantes tales como litio y tántalo [33], litio y niobio [34], antimonio y cobre [35], cobalto [36], hierro [37], cromo y niobio [38].

Recientes estudios indican que las propiedades eléctricas de los varistores basados en SnO₂ son mejoradas cuando se realizan tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno. Igualmente, estos resultados mostraron que los defectos originados por la presencia de los dopantes con valencia de +3 y +2, y las especies de oxígeno (O₂, O'₂, O' y O'') actúan en la región del borde de grano y son responsables por la formación de la barrera de tipo Schottky [39].

Durante la sinterización el óxido de estaño no densifica debido a las altas presiones de vapor de este óxido, a temperaturas elevadas, de acuerdo con la reacción:



De esta manera los mecanismos de evaporación-condensación controlan la sinterización de este óxido. Para resolver este problema, se introducen aditivos, y su presencia puede inducir modificaciones en el comportamiento eléctrico de la cerámica de SnO₂, transformándose en cerámica varistora. Por ejemplo, la adición de ZnO hasta un 1% en moles a la cerámica de SnO₂ favorece la densificación, debido a la generación de vacancias de oxígeno extrínsecas, ecuación 4.6, que promueven el transporte de masa y el crecimiento de grano [40]



Otros óxidos bivalentes han sido utilizados para promover la densificación del SnO₂ como el CuO, CoO y MnO [41-42]. Estos cationes substituyen los iones de estaño e generan defectos en la red cristalina según la ecuación:



De acuerdo con la ecuación 4.7, la formación de vacancias de oxígeno favorece el proceso de difusión en la red de SnO y la densificación [41-42].

El Nb₂O₅ al ser adicionado a la matriz de SnO₂ genera vacancias de estaño, volviendo el sistema menos resistivo debido al exceso de electrones.

Estudios del sistema SnO₂-CoO-Nb₂O₅ verifican que las cerámicas con 0.05% mol de Nb, presentan un coeficiente de no-linealidad de 32 y que este comportamiento depende de la temperatura de sinterización, debido a la modificación de los defectos dominantes asociados a la interfase entre los granos de SnO₂ [43]. Actualmente, la adición de diferentes dopantes a la matriz de estaño está en estudio con el fin de obtener un varistor basados en óxido de estaño que presente bajos valores de corriente de fuga y una rápida respuesta a transitorios de tensión [39].

Los varistores basados en óxido de estaño presentan características eléctricas altamente no lineales, semejantes a las de los varistores comerciales de óxido de zinc [28], con la ventaja de que la cerámica de SnO₂ es monofásica y posee elevada resistencia a la degradación, lo que permite que el control microestructural del material sea más fácil [29]. Además, las cerámicas de SnO₂ necesitan concentraciones más bajas de dopantes para alcanzar buenas características varistoras y alta densificación si se comparan con los de ZnO [35].

4.4.1 Barrera de Potencial

El Primer modelo de barrera de potencial fue propuesto por Matsuoka [8] en 1971. Posteriormente, Levinson y Philipp propusieron un nuevo modelo que consideraba el tunelamiento de los electrones a través de la barrera de potencial [44]. En la década de los 70, el modelo de tunelamiento ganó reconocimiento con el trabajo de diversos investigadores.

EL modelo de Pike y Seager es el más utilizado hoy en día para describir los fenómenos de barrera de potencial [45-46]. Este modelo incluye el concepto de portadores de carga minoritaria inducidos por un campo eléctrico de ruptura; este modelo fue posteriormente redefinido por Greuter y Blatter [47].

Según este modelo, el concepto básico que define el funcionamiento de un varistor es el control de su característica tensión-corriente por una barrera electrostática entre los granos que constituyen su microestructura. Esta barrera se localiza en una región comúnmente llamada bordes de grano. Esta barrera es formada por cargas interfaciales originadas por defectos en la red cristalina y por la presencia de dopantes en los bordes de grano. Las cargas interfaciales proveen de irregularidades la red cristalina del varistor, que cambian el nivel de Fermi en la vecindad del contorno de grano, resultando en un encurvamiento de las banda de valencia y de conducción. Las cargas electrónicas almacenadas en la interfase representan una fuerza repulsiva para los portadores de carga mayoritarios de los semiconductores de tipo n que no pueden atravesar la región de contorno de grano [24]. La figura 4.5 ilustra un diagrama de energía para un semiconductor de tipo n, de su barrera de potencial en el borde de grano en equilibrio.

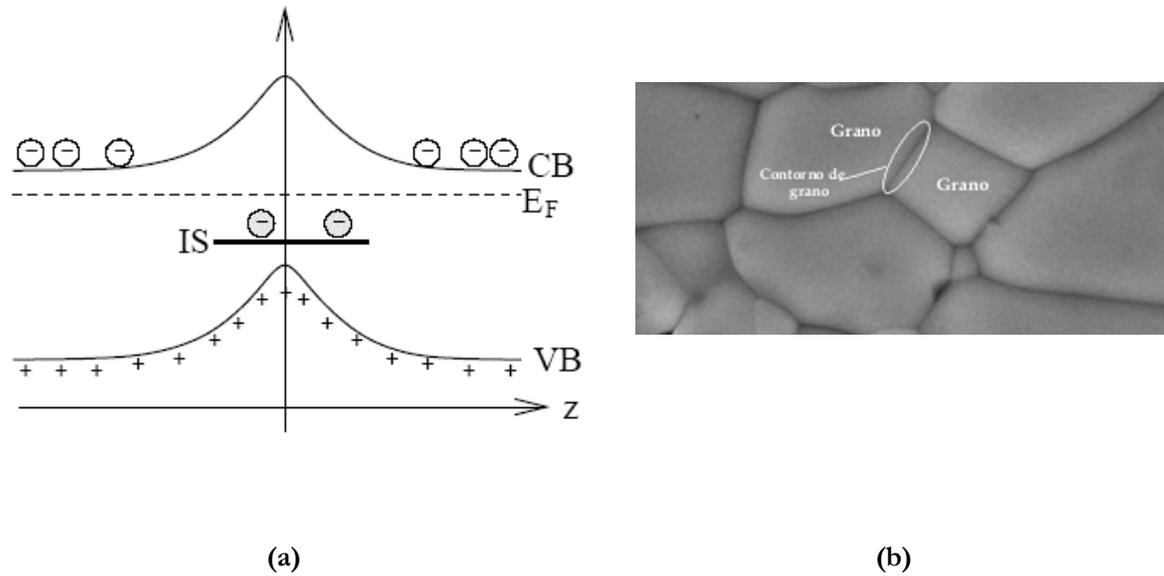


Figura 4.5. (a) Diagrama de energía de la barrera de potencial de contorno de grano de un semiconductor de tipo n [48], CB(banda de conducción), VB(banda de valencia), IS (estados de interfase), E_F (nivel de Fermi). (b) Fotografía del contorno de grano en una cerámica policristalina.

El modelo de barrera de tipo Schottky fue propuesto, inicialmente, para explicar las propiedades rectificadores de los contactos metal-semiconductor ya que el metal atrae electrones de conducción, en el semiconductor, próximos del contacto, lo que creaba una región de vaciamiento en el semiconductor causando un encurvamiento de las bandas de valencia (VB) y de conducción (CB)[49].

De forma similar, el modelo de doble barrera de tipo Schottky, para los semiconductores con propiedades varistores, se basó en la suposición de que los estados de interfase (IS, figura 4.5) de tipo aceptador, se localizarían en los bordes de grano. Estos estados de interfase actuarían como una “trampa” para los electrones de conducción en la vecindad de los bordes de grano, creando una región de vaciamiento en ambos lados del bordes de grano lo que daría origen a una doble barrera de tipo Schottky.

El modelo de barrera de potencial fue definido en principio para los varistores de ZnO[50]. Se consideraba que los bordes de grano se comportaban como finas capas de conducción unidas a dos granos de ZnO. También se consideró que la capa del bordes de granos posibilita que los electrones que entran en esta capa sufran colisiones en número suficiente para asegurar un equilibrio térmico antes que estos electrones entren en la región de vaciamiento del grano adyacente.

Para el modelo de barrera de potencial de varistores de ZnO se tenían en cuenta las siguientes consideraciones [50]:

- La cantidad de cargas positivas de la región de vaciamiento es igual a la cantidad de cargas negativas de la superficie.
- La densidad de carga de superficie N_{is} es arbitraria.
- N_d es la densidad de donores de carga.-
- La tensión aplicada por grano denominada V_b , puede ser mayor o menor que V_o (diferencia de potencial originada por el alineamiento del nivel de Fermi)
- La banda de conducción E_c es discontinua debido a la fina capa desordenada (el borde de grano) que separa a los granos.
- El modelo considera que las cargas de cada región de vaciamiento (positivas) son balanceadas por cargas de superficiales negativas.

Actualmente se considera que el modelo de barrera de potencial para varistores de SnO₂ presenta carga positivas (donores), que están distribuidas a ambos lados del borde de grano y que son compensadas por cargas negativas (aceptores) ubicados en la interfase del borde de grano[51-52].

4.5 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

4.5.1 Método de precipitación controlada [53].

La precipitación es la formación de una fase sólida a partir de una fase líquida aparentemente homogénea. La precipitación comienza con la formación de embriones y una posterior nucleación de partículas. Los núcleos crecen conformando cristales visibles. Algunas veces, los procesos de crecimiento del cristal están acompañados por la formación de nuevos núcleos (secundarios) así que se presentan cristales de dos o más tamaños. Los cristales pueden formar una suspensión estable o coagular y cuando los cristales, o los clusters coagulados en el líquido, son grandes tienden a sedimentar. Pero si el sistema se deja envejecer durante mucho tiempo es evidente que los cristales más pequeños se re-disuelven y los más grandes crecen.

El método de precipitación controlada (MPC) consta de tres etapas importantes. En la primera se favorece la conformación de compuestos intermedios meta-estables del catión cuyo óxido se quiere obtener. Durante la segunda etapa se procede a una lenta, y controlada, liberación del catión a través de procesos de filtrado y re-dispersión en solventes con diferentes polaridades. En esta etapa se pueden favorecer ciertas transformaciones de fase de los compuestos intermedios o la re-cristalización con formación de nuevas fases. La naturaleza del disolvente empleado favorece la presencia de una fase u otra. Para completar la transformación al óxido de interés se realizan tratamientos térmicos adecuados a baja temperatura. La morfología, el tamaño y la estructura de las partículas deben estar determinadas por los diferentes parámetros del proceso y se deben controlar si se desea una característica determinada del producto final.

En el MPC, la formación de los complejos intermedios meta-estables del catión se controla utilizando la información de los ensayos de valoración

potenciométrica y conductimétrica del sistema y las características de la fase sólida que existe en la suspensión coloidal que se obtiene [54].

4.5.2 Método de precursor polimérico, Pechini (PCH)

El proceso de precursor polimérico fue propuesto originalmente por Pechini [55] para la obtención de óxidos que posteriormente iban a ser utilizados como capacitores. El método PCH, consiste en la formación de un quelato entre los cationes metálicos (disueltos como sales en solución acuosa) con ácido carboxílico, generalmente ácido cítrico. Los cationes pueden estar en forma de cloruro, carbonato, hidróxido, nitrato y acetato. Cuando se mezcla a un alcohol polihidroxilado (como el etilenglicol), bajo calentamiento, el quelato se poliesterifica formando una resina. Durante la formación de la resina y su posterior descomposición, para obtener el polvo cerámico, una gran masa orgánica debe ser quemada. La idea general del proceso es redistribuir los cationes atómicamente a través de la estructura polimérica. Los sistemas obtenidos por PCH, donde las condiciones de preparación pueden ser fijas, posibilitan estudiar los efectos de pequeñas variaciones de la composición sobre las propiedades finales del material cerámico obtenido [56].

4.6. USO DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA PARA ESTUDIAR LOS VARISTORES

La espectroscopía de impedancia comenzó a ser aplicada en materiales cerámicos a través de estudios realizados por Bauerle [57], permitiendo obtener informaciones sobre la contribución del grano y del borde de grano en las características eléctricas del material.

La conductividad eléctrica de cerámicas basados en óxidos depende de las características de las muestras tales como composición química, pureza, homogeneidad microestructural, estructura electrónica y cristalina, distribución y volumen de los poros y tamaño de grano. En materiales policristalinos la resistividad total es obtenida por la suma de las contribuciones intergranular e intragranular.

Medidas de impedancia compleja permiten obtener información de varistores altamente densos a través de las características de capacitancia-voltaje (C-V), usando análisis en el plano complejo. Una dispersión significativa de la admitancia del varistor con la frecuencia *ac* se observa comúnmente, realzando la respuesta de tipo Mott-Schottky [58]. El uso de esta técnica con materiales policristalinos requiere la presencia de una barrera doble de tipo Schottky a lo largo de los bordes de grano. La espectroscopia de impedancia utiliza modulación del nivel de Fermi por medio de una señal *ac*. Esto resulta en un componente conductor producido por la emisión y captura de electrones de niveles profundos dentro de la capa de vaciamiento [36].

La presencia de una barrera de tipo Schottky es deducida a través de la dependencia del voltaje aplicado con la capacitancia. Esta dependencia puede ser expresada utilizando la relación de Mukae [36]:

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2p^2}{q\varepsilon_r\varepsilon_0N_dA^2}\left(\phi_b + \frac{V}{p}\right) \quad (4.8)$$

donde *q* es la carga elemental del electrón, ε_r es la permitividad relativa (ε_r para los granos de SnO₂ es ~14), ε_0 es la permitividad del espacio libre, N_d es la densidad de donores de carga de los granos semiconductores, A^2 es el área del electrodo al cuadrado, ϕ_b es la altura de la barrera de potencial en voltios y *p* el número de

granos entre los electrodos. C_0 y C son, respectivamente la capacitancia por unidad de área del borde de grano a cero voltios y a V voltios.

Los valores de densidad de estado de interface entre los granos de la microestructura del varistor pueden ser calculados con la siguiente ecuacion [59]:

$$N_{IS} = \left(\frac{2N_d \varepsilon_r \varepsilon_0 \phi_b}{q} \right)^{1/2} \quad (4.9)$$

Por lo tanto, a partir de los datos de (C-V) obtenidos a través de la espectroscopia de impedancia, y utilizando la aproximación de Mukae es posible inferir la presencia de la barrera de potencial tipo Schottky y caracterizar la naturaleza de la barrera formada (alto y ancho de la barrera) en los varistores altamente densos [36].

BIBLIOGRAFÍA

1. JARZEBSKI Z.M., MARTON, J.P., Physical properties of SnO₂ materials first part preparation and defect structure. Journal Electrochemical Society., v.7, p. 199-205, 1976.
2. MARQUES, V. Influência do óxido de cromo nas propriedades varistoras do óxido de estanho. Tesis de Maestría. Instituto de química de Araraquara, UNESP. 2003.
3. Paginas de Internet: www.ifnet.org IFEnet Instituto de Formación Europeo de Nuevas tecnologías.
www.scientific.net
www.physicsforums.com
www.elkonet.com
www.wikipedia.org
www.liec.ufscar.br
4. BAUR W.H., Acta Cristalográfica. Vol. 32, p. 515-520, 1960.
5. PAULING L., The nature of the chemical bond. Cornell University Press. New York. 1960.
6. GREENWOOD N., EANSHAW A., Chemistry of the elements. Ed. Butterworth Heinemann, p.448, 1995.
7. CLARKE, D. R. Varistor ceramics. J. Am. Ceram. Soc., v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.
8. MATSUOKA M., Non-Ohmic properties of zinc-oxide ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, v. 10, n. 6, p. 736-746, 1971.
9. LEVINSON L. M., Advances in varistor technology. Am. Ceram. Soc. Bull., v. 68, n. 4, p. 866-868, 1989.
10. PIANARO S. A., BUENO P. R., LONGO E., VARELA J. A., A new SnO₂-based varistor system. J. Mater. Sci. Lett., v. 14, p. 692-694, 1995.

11. VARELA J. A., CERRI J. A., LEITE E.R., LONGO E., SHMSUZZOHA M., BRADT R. C., Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO₂ ceramics. *Ceram. Inter.*, v. 25, p. 253-256, 1999.
12. TAKAHASHI J., YAMAI I., SAITO H., Effect of Nb₂O₅ additive on the sintering of SnO₂. *J. Ceram. Soc. Japan*, v. 83, p. 362, 1975.
13. ANTUNES A., LONGO E., VARELA J.A., Effect of Fe₂O₃ doping on the electrical properties of a SnO₂ based varistor. *J. Mater. Sci.*, v. 37, p. 2407-2411, 2002.
14. CASTRO M.S., ALDAO C.M., Characterization of SnO₂ Varistor with different Additives. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.18, p. 2233-2239, 1998.
15. CLARKE D.R., Varistor Ceramics. *J. Ame. Ceram. Soc.*, v. 82, n. 3, p. 485-502, 1999.
16. PIANARO S.A., BUENO P.R., VARELA J.A., Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor. *Ceram. Inter.*, v. 25, p. 1-6, 1999.
17. PIANARO S. A., PEREIRA E. C., BULHÕES L. O. S., LONGO E., VARELA J. A., Effect of Cr₂O₃ on the electrical-properties of multicomponent ZnO varistors at the pre-breakdown region. *J. Mater. Sci.*, v. 30, p. 133, 1995.
18. RUSSO Daniela. Caracterização eléctrica de cerâmicas à base de SnO₂ dopadas com Mn, Nb e Cr. Tesis de Maestría. Instituto de Química de Araraquara-Brasil, UNESP. 2002.
19. LEITE E.R., VARELA J.A., LONGO A.E., A new interpretation for the degradation phenomenon fo ZnO varistors. *J. Mater. Sci.*, v. 27, p. 5325-5329, 1992.
20. MUKAE K., TSUDA K. C-T., Characteristics of Pr doped Zno varistors. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi-Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 100, n. 8, p. 1048-1052, 1992.
21. GUPTA T. K., Donor doping of Ga in ZnO varistor grain-boundary. *J. Mater. Res.*, v. 9, n. 9, p. 2213-2215, 1994.
22. BERNIK S., MACEK S., AI B., Microstructural and electrical characteristics of Y₂O₃-doped ZnO-Bi₂O₃-based varistor ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 21, n. 10-11, p. 1875-1878, 2001.

23. NAHM C. W., Microstructure and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-DY₂O₃-based varistors. *Mater. Lett.*, v. 58, n. 6, p. 849-852, 2004.
24. ELFWING M., Nanoscale characterization of barriers to electron conduction in ZnO varistor materials. Tesis de Doctorado. Universidad de Uppsala, Uppsala, 2002.
25. LACERDA W., Estudo da segregação de dopantes no contorno de grão e sua influência nas propriedades elétricas de cerâmicas à base de SnO₂. Tesis de Doctorado en Química. Instituto de Química, Universidad Estadual Paulista, Araraquara- Brasil, 2004.
26. GUPTA T. K., Application of zinc oxide varistors. *J. Ame. Ceram. Soc.*, v. 73, n. 7, p. 1817-1840, 1990.
27. PUYANE R., Applications and product development in varistor technology. *Journal of Materials Processing Technology*. Vol. 55, 1995; p. 268-277.
28. DHAGE S. R., SAMUEL V., RAVI V., Varistors based on doped SnO₂. *J. Electroceram.*, v. 11, p. 81-87, 2003.
29. DIBB A., TEBCHERANI S. M., LACERDA W., CILENSE M., VARELA J. A., LONGO E., Influence of the rare-earths oxides doped on the SnO₂CoOMnO₂Ta₂O₅ varistor system. *J. Mater. Sci-Materials in Electronics*, v. 13, p. 567-570, 2002.
30. WANG C. M., WANG J. F., CHEN H. C., SU W. B., ZANG G. Z., QI P., Effects of Er₂O₃ on electrical properties of the SnO₂.CoO.Ta₂O₅ varistor system. *Chinese Physics Letters*, v. 21, p. 716-719, 2004.
31. LAS W. C., DOLET N., DORDOR P., BONNET J. P., Influence of additives on the electrical-properties of dense SnO₂-based ceramics. *J. Appl. Phy.*, v. 74, p. 6191-6196, 1993.
32. DIBB A., TEBCHERANI S. M., LACERDA W., CILENSE M., VARELA J. A., LONGO E., Influence of the rare-earths oxides doped on the SnO₂CoOMnO₂Ta₂O₅ varistor system. *J. Mater. Sci-Materials in Electronics*, v. 13, p. 567-570, 2002.
33. LI C. P., WANG J. F., SU W. B., CHEN H. C., WANG W. X., ZANG G. Z., XU L., Nonlinear electrical properties of SnO₂.Li₂O.Ta₂O₅ varistors. *Ceram. Inter.*, v. 28, p. 521-526, 2002.

34. LI C. P., WANG J. F., SU W. B., CHEN H. C., WANG W. X., Nonlinear electrical properties of SnO₂-Li₂O-Nb₂O₅ varistor system. *J. Mater. Sci. Tech.*, v. 18, p. 283-285, 2002.
35. MAZALI I. O., LAS W. C., CILENSE M., The effect of preparation method and Sb content on SnO₂-CuO sintering. *J. Mater. Sci.*, v. 38, p. 3325-3330, 2003.
36. BUENO P. R., OLIVEIRA M. M., BACELAR-JUNIOR W. K., LEITE E. R., LONGO E., GARCIA-BELMONTE G., BISQUERT J., Analysis of the admittance-frequency and capacitance-voltage of dense SnO₂ center dot CoO-based varistor ceramics. *J. Appl. Phy.*, v. 91, p. 6007-6014, 2002.
37. ANTUNES A. C., ANTUNES S. R. M., ZARA A. J., PIANARO S. A., LONGO E., VARELA J. A., Effect of Fe₂O₃ doping on the electrical properties of a SnO₂ based varistor. *J. Mater. Sci.*, v. 37, p. 2407-2411, 2002.
38. SIMOES L. G. P., BUENO P. R., ORLANDI M. O., LEITE, E. R., LONGO E., The influence of excess precipitate on the non-ohmic properties of SnO₂-based varistors. *J. Electroceram.*, v. 10, p. 63-68, 2003.
39. CÁSSIA-SANTOS M. R., SOUSA V. C., OLIVEIRA M. M., SENSATO F. R., BACELAR W. K., GOMES J. W., LONGO E., LEITE E. R., VARELA J. A., Recent research developments in SnO₂-based varistors. *Mater. Chem. Phy.*, v. 90, p. 1-9, 2005.
40. PERAZOLLI L., FOSCHINI C. R., GIRALDI T. R., BISCARO R. S., VARELA J. A., LONGO E., Improved densification of SnO₂ by doping with ZnO. *Sintering Science and Technology.*, v. 13, p. 117-122, 2000.
41. VARELA J. A., GOUVÊA D., LONGO E., DOLET N., ONILLON M., BONNET J. P., The effect of additives on the sintering of tin oxide. *Solid State Phenomena.*, v. 25-26, p. 259-268, 1992.
42. CERRI J. A., LEITE E. R., GOUVÊA D., LONGO E., VARELA J. A., Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide. *J. Ame. Ceram. Soc.*, v. 79, n. 5, p. 799-804, 1996.
43. LEITE E. R., NASCIMENTO A. M., BUENO P. R., LONGO E., VARELA J. A., The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO₂ based varistor. *J. Mater. Sci: Materials in Electronics*, v. 10, n. 4, p. 321-327, 1999.

44. LEVINSON L. M., PHILIPP H. R., The physics of metal oxide varistors. J. Appl. Phy., v. 46, n. 3, p. 1332-1341, 1975.

45. SEAGER C. H., PIKE G. E., Electron tunneling through GaAs grain-boundaries. Appl. Phy. Lett., v. 40, n. 6, p. 471-474, 1982.

46. SEAGER C. H., PIKE G. E., Anomalous low frequency grain-boundary capacitance in silicon. Appl. Phy. Lett., v. 37, n. 8, p. 747-749, 1980.

47. GREUTER F., BLATTER G., Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors. Semiconductor Science and Technology., v. 5, n. 2, p.111-137, 1990.

48. CARLSSON J. M., A first-principles study of interface systems: electronic properties of metal quantum wells and varistor materials. Tesis de Doctorado. Escuela de Física e Ingeniería. Universidad Tecnológica de Chalmers, Universidad de Goteborg, Gothenburg, 2002.

49. BARDEEN J., Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. Phy. Rev., v. 71, n. 10, p. 717-727, 1947.

50. GUPTA T. K., HOWER P. L., A barrier model for ZnO varistors. J. Appl. Phy., n. 7, p. 4847-4855, 1979.

51. Filho F.M., Simoes A.Z., Ries A., Silva I.P., Perazolli A., Longo E., Varela J.A., Influence of Ta₂O₅ on the electrical properties of ZnO and CoO doped SnO₂ varistors. Ceram. Inter. v.30, p.2277-2281, 2004.

52. Bueno P.R., Pianaro S.A., Pereira E.C., Bulhoes L.O.S., Longo E., Varela J.A., Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. J. Appl. Phys. v.84, p.3700-3705,1998.

53. AVILA Humar., Síntesis y Caracterización de Polvos Cerámicos del Sistema Zn-Pr-Co Obtenidos por el Método de Co-Precipitación y Precursor Polimérico. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca. p. 20-33, 2003.

54. VIDAL Alexis., Determinación de Compuestos intermediarios en el sistema Zn(CH₃OO)₂-NH₄OH-H₂O durante la síntesis de ZnO por el métodos de

precipitación controlada (MPC). Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca. p. 20-33, 2003.

55. PECHINI M.P., Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent, No. 3330697. 1997.

56. TEBCHERANI Sergio., Estudo da cinética de sinterização do sistema SnO₂-MnO₂ obtido via precursores poliméricos. Tesis de doctorado. Instituto de química. UNESP. Araraquara- Brasil. p.28-32, 2001.

57. Bauerle J.E., Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. J.Phys. Chem.Solid. v.30, p.2657-2670, 1969.

58. Bueno P.R., Cassia-Santos M.R., Leite E.R., LongoE., Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO₂ systems displaying nonohmic behavior. J. Appl.Phy., v.88, p.6545-6548, 2000.

59. MUKAE K., TSUDA K., NAGASAWA I., Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors. J. Appl. Phy., v. 50, p. 4475-4476, 1979.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el desarrollo de este trabajo, para la obtención de varistores basados en SnO₂ se utilizaron las composiciones que se indican las tablas 5.1 y 5.2. En la tabla 5.1 se dan las composiciones de los sistemas impregnados, es decir sistemas que en un principio contenían 0.5% en moles de CoO y que fue necesario adicionarles por impregnación el CoO para alcanzar la concentración de este óxido indicado en la tabla. La tabla 5.2 indica las composiciones de los sistemas a los cuales se les realizó la incorporación directa del 1% en moles de CoO por los métodos de síntesis MPC y PCH.

Tabla 5.1. Nomenclatura y composiciones utilizada para la síntesis de varistores basados en SnO₂.

Nombre	Composición (%Mol)					Método De Síntesis
	Sn	Ti	Nb	Co	Al	
IMP1	97.85	1	0.1	1.0	0.05	PCH
IMP2	97.80	1	0.1	1.0	0.10	PCH
IMP3	97.70	1	0.1	1.0	0.20	PCH
IMP7	97.90	1	0.05	1.0	0.05	PCH
IMP8	97.85	1	0.05	1.0	0.10	PCH
IMP9	97.75	1	0.05	1.0	0.20	PCH
IMP10	97.90	1	0.05	1.0	0.05	MPC
IMP11	97.85	1	0.05	1.0	0.10	MPC
IMP12	97.75	1	0.05	1.0	0.20	MPC
IMP 13	97.80	1	0.1	1.0	0.10	PCH
IMP 14	98.90	0	0.05	1.0	0.05	MPC
IMP 15	98.85	0.05	0.05	1.0	0.05	MPC

Tabla 5.2. Nomenclatura y composiciones utilizada para la síntesis de varistores basados en SnO₂; Incorporación directa del Cobalto.

Nombre	Composición(%mol)					Método de Síntesis
	Sn	Co	Nb	Ti	Al	
SCNT05AC	97.90	1	0.05	1	0.05	MPC
SCNT1AC	97.85	1	0.05	1	0.1	MPC
SCNT2AC	97.75	1	0.05	1	0.2	MPC
SCN05T1AC	98.80	1	0.05	0.5	0.1	MPC
SCN0T05AC	98.90	1	0.05	0	0.05	MPC
SCN0T1AC	98.85	1	0.05	0	0.1	MPC
SCN0T2AC	98.75	1	0.05	0	0.2	MPC
SCNT05AP	97.90	1	0.05	1	0.05	PCH
SCNT1AP	97.85	1	0.05	1	0.1	PCH
SCNT2AP	97.75	1	0.05	1	0.2	PCH
SCNT5AP	97.45	1	0.05	1	0.5	PCH
SCN05T1AP	98.35	1	0.05	0.5	0.1	PCH
SCN0T05AP	98.45	1	0.05	0	0.5	PCH
SCN0T1AP	98.85	1	0.05	0	0.1	PCH
SCN0T2AP	98.75	1	0.05	0	0.2	PCH
SCN0T5AP	98.45	1	0.05	0	0.5	PCH

5.1 MATERIALES UTILIZADOS

En la tabla 5.3 se relacionan los reactivos utilizados durante el desarrollo de este trabajo, tanto para la síntesis de SnO₂ como para la obtención de varistores del sistema SCNTA.

Tabla 5.3. Lista de reactivos.

Reactivo	Marca	Pureza (%)
SnCl ₂ · 2H ₂ O	Mallinckrodt	99.6
HNO ₃	Carlo Erba	65
NH ₄ OH	Merck	28
Ácido Cítrico	Aldrich	99.5
Etilenglicol	Aldrich	99.0
Acetato de Cobalto	Aldrich	---
Óxido de Niobio	Alfa Aesar	99.90
Butóxido de Titanio (IV)	Aldrich	99.0
Óxido de Titanio	Aldrich	99.90
Nitrato de Alúmina	Merck	99.0
Acetona	J.T. Baker	99.5%

5.2 OBTENCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

5.2.1. Valoración potenciométrica.

La valoración potenciométrica consiste en medir la variación del potencial eléctrico de un electrodo indicador, en comparación con uno de referencia, a medida que se agrega un volumen de una solución ácida o básica; el potencial del electrodo

cambia al variar en la concentración de la especie en solución. El electrodo de referencia se mantiene a un potencial constante, y con un valor conocido, siendo inerte a los cambios de concentración. El electrodo indicador, utilizado para determinar el pH, está clasificado dentro de los electrodos de membrana no cristalina, en este caso vidrio de silicato, especial para determinar la concentración de los H^+ de una manera rápida y selectiva. Mediante esta técnica se determina principalmente los puntos de equivalencia además de obtener información acerca de la solución acuosa, principalmente sobre sus reacciones, a través del comportamiento de la curva de titulación.

Esta técnica permite estudiar la variación del pH, y asociarla a las reacciones ácido - base, precipitación, óxido-reducción, así como la formación de complejos durante la nucleación partículas monodispersadas de óxidos metálicos [1]. En esta parte del trabajo, las curvas de valoración se utilizaron para determinar las diferentes etapas del proceso que ocurren en el sistema $SnCl_2-HNO_3-H_2O$ durante la adición del precipitante, definir el valor de pH adecuado para la obtención del óxido de estaño y con esta información garantizar la reproducibilidad del proceso. Las curvas de valoración potenciométrica se obtuvieron utilizando el pH metro Metrohm 744.

5.2.2. Valoración conductimétrica.

La conducción eléctrica se presenta cuando dos electrodos de área A , separados por una distancia d , y sumergidos en una disolución iónica, se les aplica una diferencia de potencial. Esto genera un movimiento neto de iones hacia los electrodos favoreciéndose, por lo tanto, la conducción de la corriente eléctrica a través de la disolución. En la disolución, los cationes se mueven hacia el electrodo cargado negativamente mientras que los aniones lo hacen hacia el positivo. Esta migración es un proceso de transporte iónico influenciado por una diferencia de

potencial en el disolvente. En la valoración conductimétrica se mide el cambio de la resistencia de una solución mediante un puente de Wheatstone a medida que se agrega un compuesto que afecte dicho transporte iónico [2-3].

Para este trabajo las medidas de conductividad se realizaron con el fin de corroborar los puntos de equivalencia que se determinaron, inicialmente, a través de curvas de valoración potenciométrica. Dichas mediciones se utilizaron para determinar las diferentes etapas que ocurren durante la adición de precipitante y definir el valor de pH óptimo al que se obtiene la casiterita como fase principal.

5.2.3 Obtención de los polvos cerámicos de óxido de estaño.

5.2.3.1 Síntesis por medio del Método de Precipitación Controlada (MPC)

Para la síntesis del polvo cerámico basados en óxido de estaño, utilizando el proceso MPC, se empleó la metodología descrita en la figura 5.1. Se partió de una solución de 0.3M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a la cual se le adicionó HNO_3 , en una concentración de 0.1M, con el fin de favorecer la disolución del precursor de estaño. Posteriormente, en agitación continua, se adicionó de manera controlada NH_4OH , mediante un dosimat E-775, para generar y/o favorecer las diferentes reacciones de hidrólisis y condensación que pueden ocurrir en el sistema. La solución se llevó hasta alcanzar un valor de pH de 6.25, valor determinado de la curva de valoración potenciométrica obtenida para el sistema $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La suspensión de estaño resultante fue sometida a procesos de filtrado, “lavado con dietilamina” y redispersión en esta solución; este proceso se repitió cinco veces. Posteriormente, se adicionaron las otras suspensiones de Co y Al, Ti y Nb, que se encontraban al valor de pH indicado en la figura 5.1. Esta mezcla fue vigorosamente agitada, a 4500rpm, utilizando un dispersor de alta cizalla (ultraturrax IKA T50).

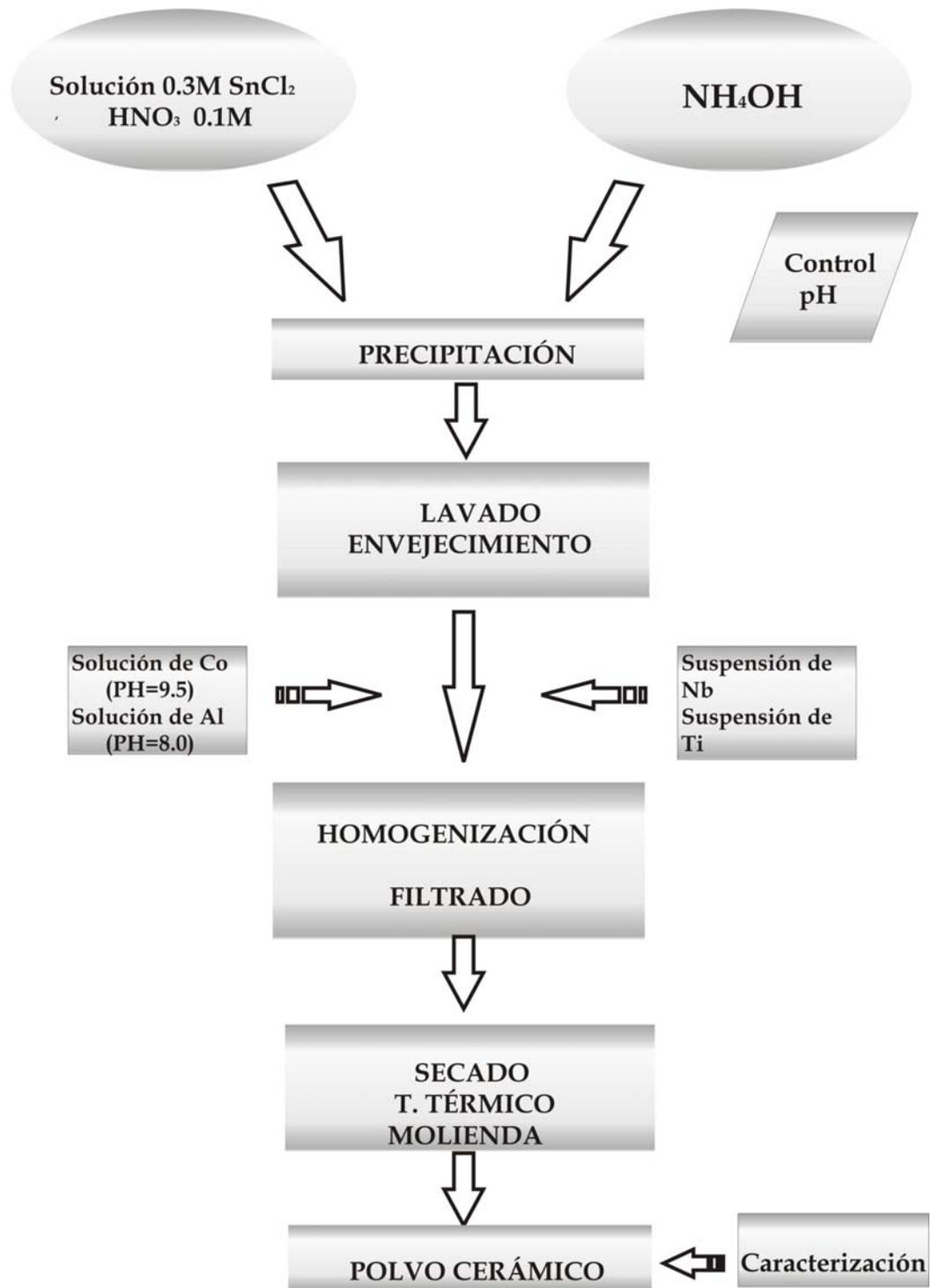


Figura 5.1 Diagrama de flujo del proceso de MPC utilizado para la obtención de los sistemas basados en SnO₂.

El sólido obtenido después de cumplidas estas etapas, se secó a 60°C durante 12 horas. Posteriormente, se calcinó y desaglomeró el polvo cerámico obtenido utilizando un molino de atricción durante 2 horas a 1000 rpm.

5.2.3.2 Síntesis por medio del Método de Precursor Polimérico (PCH).

Se sintetizaron polvos cerámicos por PCH con las composiciones que se indican en la tabla 5.1 y 5.2, utilizando la metodología esquematizada en la figura 5.2. Se partió de una mezcla de ácido cítrico y etilenglicol en una relación de masa 4:1 la cual se calentó a 70°C para favorecer la disolución del ácido cítrico en el polialcohol. A esta solución en agitación se le adicionó la solución de estaño previamente obtenida por MPC. A sí mismo, se le adicionaron los precursores de Co, Nb, Ti y Al en solución acuosa; la mezcla se calentó entre 100 y 150°C para conformar la resina a través de la reacción de poliesterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol.

La resina obtenida se trató térmicamente entre 200 y 300°C con el fin de eliminar el solvente y conformar los oxicarbonatos de los cationes de interés. Posteriormente, este material precalcinado se sometió a tratamiento térmico para eliminar el material orgánico y obtener la mezcla de óxidos de los cationes que existen en el sistema. El polvo cerámico obtenido se desaglomeró sometándolo a la acción de molino de atricción por 2 horas a 1000 rpm.

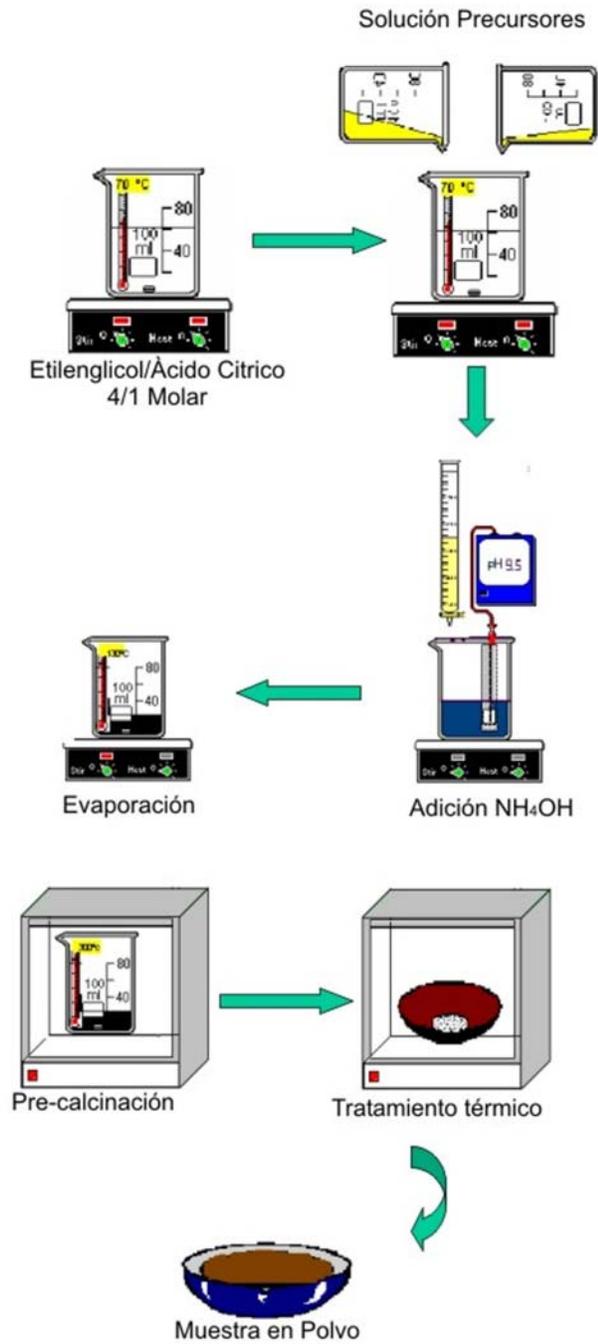


Figura 5.2 Diagrama de flujo del proceso de PCH utilizado para la obtención de los sistemas basados en SnO_2 .

5.2.3.3 Proceso de lavado con dietilamina

En este trabajo se denomina “lavados con dietilamina” a un conjunto de actividades que involucra:

- Filtrado de la suspensión de estaño obtenida a pH=6.25.
- Redispersión del sólido húmedo obtenido, en una solución 0.05M de dietilamina a 4500 rpm,.
- Envejecimiento del sistema, a temperatura ambiente, durante 24 horas.
- Ajuste del pH a 6.25 del sistema, adicionándole ácido nítrico, para garantizar la presencia de SnO₂

El proceso de lavado se realizó con el fin de eliminar las impurezas o especies químicas que acompañan al Sn, como es el caso del anion de Cl⁻ que está presente en la solución de SnCl₂.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

5.3.1 Análisis Térmico Diferencial y Termogravimetría (ATD/TG)

Los polvos cerámicos obtenidos fueron sometidos a análisis térmicos para determinar la variación de la masa en la muestra función de la temperatura, así como las principales reacciones endotérmicas y exotérmicas que ocurren en la muestra al tratarla térmicamente. Para este análisis se utilizó una termobalanza (ATD/TG), marca NETZSCH, modelo STA 409 Cell, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Esta técnica permitió definir la temperatura mas adecuada de calcinación de los polvos cerámicos, para eliminar los compuestos orgánicos, así como la que se requiere para obtener la materia prima adecuada para conformar los varistores de SnO₂.

5.3.2 Caracterización Cristalográfica por medio de Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X que se utilizan en esta técnica son generados dentro de un tubo sellado al vacío de la siguiente forma. Una corriente es aplicada al filamento que está dentro del tubo produciéndose electrones. La alta tensión que se le suministra al tubo acelera los electrones que, a su vez, inciden sobre un “target” hecho de cobre generando los rayos X. Estos rayos son colimados y dirigidos hacia la muestra, para que interaccione con el sólido. Una parte de los rayos es transmitida, otra absorbida, otra refractada y dispersada, y finalmente otra difractada por la muestra. Los rayos X difractados por la muestra son detectados por un sensor, y la señal generada es procesada por un microprocesador [5]. Cuando el haz de rayos X incide sobre la muestra este es difractado por los átomos que conforman los planos cristalinos, pudiéndose medir las distancias entre los planos aplicando la ley de Bragg:

$$n\lambda=2d\text{sen}\theta \quad (5.1)$$

en donde n es el orden del haz difractado, λ la longitud de onda del haz de rayos X incidente, d la distancia entre planos adyacentes de los átomos y θ el ángulo de difracción.

Esta técnica se utilizó en este trabajo para determinar las fases cristalinas presentes en el material cerámico. Para ello, se usó un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D-5000, utilizando radiación K_{α} del tubo de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y filtro de níquel. La identificación de las fases presentes en el material cerámico se realizó utilizando el programa “Crystallographica Search Match” que permitió obtener la identificación de las fases utilizando los patrones de DRX recopilados para una gran variedad de compuestos.

5.3.3 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía de absorción en el infrarrojo es sumamente útil para determinar cualitativamente la presencia en la muestra de compuestos orgánicos, principalmente, y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales, tanto compuestos orgánicos como inorgánicos.

La mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos muestran absorción en el infrarrojo, y el espectro es originado, principalmente, por la activación de los modos vibracionales de la molécula. El espectro infrarrojo es característico de cada compuesto ya que no existen dos espectros iguales para dos compuestos diferentes, es como una huella dactilar.

Para que un modo vibracional genere una banda de absorción es necesario que la radiación incidente tenga una frecuencia igual a la frecuencia propia del modo vibracional y que la vibración resultante produzca cambios en el *momento dipolar* existente. En otras palabras, el modo vibracional no absorberá radiación infrarroja si no hay cambio en el momento dipolar, vibración inactiva, y será activado si ocurre cambio en el momento dipolar.

En términos más simples, la espectroscopía requiere de una fuente de energía (comúnmente un láser) y un dispositivo para medir el cambio que experimenta la radiación después de haber interactuado con la muestra. Existen varias metodologías para la espectroscopía infrarroja siendo la de la transformada rápida de Fourier la utilizada en este trabajo. Para obtener los espectros de las muestras a analizar se empleó un espectrofotómetro marca Nicolet, Model IR200.

El objetivo de utilizar esta técnica era el de determinar los grupos funcionales que existían en el polvo cerámico, material obtenido en cada una de las etapas de los métodos de síntesis utilizados: MPC y PCH.

5.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión utiliza un haz de electrones, generado por un filamento, y que es controlado a través de una serie de lentes electromagnéticas para proyectarlo sobre una muestra muy delgada que se ubica en una columna sometida a un alto vacío. El haz de electrones que atraviesa la muestra, experimenta principalmente dos tipos de situaciones básicas: los electrones del haz pueden atravesar la muestra al chocar con algún átomo de la muestra y terminar su viaje. Por lo tanto, se puede obtener información estructural específica de la muestra, basados en las pérdidas energéticas de los electrones del que conforman el haz.

El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente, formando una imagen visible, o sobre una placa fotográfica registrándose una imagen latente.

La técnica de MET se utilizó para determinar la morfología y el tamaño de partícula de los polvos cerámicos sintetizados por MPC y PCH. Para dicho análisis se utilizó un microscopio marca JEOL, JEM-1200 EX.

5.3.5 Área Superficial – Método BET

El área superficial específica, S_{BET} , de los polvos cerámicos obtenidos fue determinada a partir de los experimentos de adsorción y desorción de N_2 usando el método BET. La sigla BET proviene de las iniciales de los nombres de los creadores del método, Brunauer, Emmett y Teller [6]. El método está basado en la conformación de monocapas del gas adsorbido en las partículas que constituyen los polvos. La ecuación tipo BET se basa en la hipótesis de que las fuerzas responsables de la condensación de gas sobre la superficie son también responsables de la atracción de varias moléculas para la formación de multicapas.

El análisis de área superficial fue realizado en el equipo Asap- 2010, ilustrado en la figura 5.3, utilizando el método BET. El tamaño medio de partículas, D_{BET} , fue estimado a partir del área superficial de los polvos cerámicos, a través de la siguiente relación:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_T \cdot S_{BET}} (\mu\text{m}) \quad (5.3)$$

donde ρ_T es la densidad teórica del material (g/cm^3) y S_{BET} esta en (m^2/g) y D_{BET} en (μm).



Figura 5.3 Medidor de superficie específica CG200 Instrumentos Científicos CG Ltda.

5.4 SINTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Con el fin de determinar las condiciones más adecuadas de sinterización de los dispositivos, y obtener la máxima densificación, se realizó la siguiente metodología.

5.4.1 Conformado de las pastillas cerámicas

Con el objetivo de determinar la sinterabilidad de los polvos cerámicos obtenidos por coprecipitación y por Pechini se realizaron estudios de dilatometría. Para ello se conformaron pastillas de 6mm de diámetro y 7mm de altura. El proceso de obtención de las pastillas se realizó en dos etapas. Primero, las pastillas fueron conformadas utilizando una prensa uniaxial y una prensa hidráulica manual (*Schwing Siwa-157*), sin adicionar ligantes u otros promotores de compactación a los polvos cerámicos. El troquel empleado para la compactación se lubricó, figura 5.4a, con ácido estereáico, para evitar gradientes de presión en la muestra. Una presión de 15 Mpa fue suficiente para dar forma y mantener las partículas unidas con el fin de poder manejar adecuadamente los compactos.

La segunda etapa de conformado de las pastillas se realizó usando presión isostática a través de una prensa de alta presión (*Carleissiana*), figura 5.4b. Las muestras compactadas previamente, uniaxialmente, fueron colocadas en el interior de dederas de látex natural pre-lavados a las que se les retiró todo el aire a través de una bomba de vacío. Posteriormente, las dederas selladas fueron introducidas en la cámara de la prensa isostática ilustrada en la figura 5.4c.

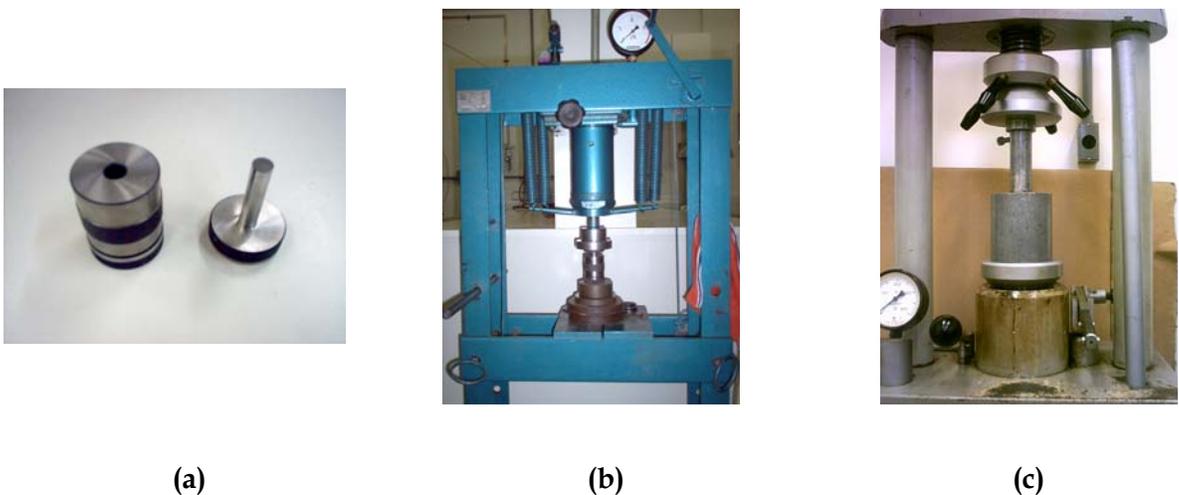


Figura 5.4. Equipos utilizados para la conformación de las pastillas de los diferentes sistemas sintetizados por MPC y PCH: (a) troquel, (b) prensa uniaxial y (c) prensa isostática.

5.4.2 Dilatometría

Las pastillas de los diferentes sistemas SCNTA sintetizados, por MPC y PCH, fueron sometidas a ensayos de sinterización utilizando un dilatómetro horizontal computarizado *Netch 402E* que tiene una temperatura máxima de trabajo de 1500°C; el equipo empleado se ilustra en la figura 5.5.

El análisis térmico dilatométrico permite el acompañamiento y la determinación de los valores de los principales parámetros cinéticos de sinterización, así como determinar las regiones donde se presenta la máxima densificación de la muestra. Los compactos en verde, de los sistemas SCNTA, fueron sometidos al análisis por dilatometría hasta alcanzar una temperatura de 1500°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.



Figura 5.5 Dilatómetro modelo Netch 402E.

5.4.3 Sinterización

La sinterización es un proceso térmico que presenta, generalmente, una modificación de la forma de los poros, y su eliminación, reducción de la superficie específica de las partículas, contracción de la pieza cerámica y alteraciones físico-

químicas de la misma. La sinterización consiste en someter un material a altas temperaturas con el fin de consolidarlo, provocando cambios en las propiedades físico-químicas del sistema, realizando propiedades eléctricas, magnéticas y mecánicas que presenta el material.

Pastillas de los sistemas en estudio, con dimensiones de 10mm x 1.7mm, fueron sinterizadas en un horno tubular, utilizando una velocidad de calentamiento constante de 5°C/min.

5.4.3.1 Valores de densidad de las muestras sinterizadas.

La densidad de las pastillas sinterizadas, de los sistemas SCNTA se determinó por el método de Arquímedes (método de desplazamiento de líquido), utilizando una balanza marca *Toledo* AG245, y empleando la siguiente ecuación.

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_h - m_i} * \rho_{H_2O} \quad (5.4)$$

donde m_s es la masa del compacto en seco, m_h , masa húmeda de los compactos, m_i , masa de los compactos inmersos en agua destilada y ρ_{H_2O} es la densidad del agua destilada a la temperatura medida. La masa húmeda de las pastillas sinterizadas fue determinada luego de la inmersión de estas por 24 horas en agua destilada.

5.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA

5.5.1 Caracterización Microestructural.

Las pastillas sinterizadas de los diferentes sistemas SCNTA fueron cortadas, con el fin de analizar su microestructura interna, utilizando el equipo *Low Speed Dramond*

Wheel Saw-Model 650SBT, usando un disco de diamante de 0.3mm de espesor. Posterior al corte, las muestras fueron pulidas con lijas #600, 800,1000,1200 y 1500 durante 1 hora en cada una. Posteriormente fueron pulidas en una pulidora automática, *Lapping & Polishing Machine*, utilizando pasta de diamante de 0.1 μ m y 0.03 μ m de diámetro de la partícula. El pulimento con pasta de diamante se realizó durante 6 horas. El grado de pulimento fue analizado con un microscopio óptico y se detuvo el proceso cuando se observó una superficie homogénea, sin presencia de rayones o irregularidades. Las muestras pulidas fueron atacadas térmicamente en un horno, durante 15 minutos, a una temperatura de 50°C por debajo de su temperatura de sinterización.

5.5.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido está constituido por una fuente de electrones (llamada cañón), lentes condensadoras, bobinas de barrido y una lente electromagnética de enfoque. El cañón electrónico que generalmente se utiliza es un filamento de tungsteno que al calentarse emite electrones. Las lentes electromagnéticas tienen como función adecuar el tamaño del flujo incidente y el ángulo de convergencia sobre el plano de la muestra. La lente de enfoque es la que focaliza el flujo electrónico sobre un punto de la muestra. Este haz ocasiona la emisión de electrones secundarios que son recolectados y amplificados para proporcionar una señal eléctrica; esto genera una señal de apenas un punto de la muestra. Para obtener la imagen completa de la muestra se utilizan bobinas de barrido que se encuentran dentro de la lente electromagnética de enfoque. Una variación en el campo magnético de esas bobinas causa un desplazamiento en el ángulo de incidencia del flujo electrónico, lo que permite barrer punto por punto muestra para obtener su imagen final [7].

Existen varios tipos de “señales” que son detectados por los colectores del MEB: electrones dispersados, secundarios, electrones Auger, rayos x y fotones con diferentes energías. Las señales de mayor interés, son los electrones dispersados y los secundarios, esto porque las señales varían en intensidad de acuerdo con la topografía de la muestra.

Cuando un electrón de un nivel de energía, es “arrancado”, por un electrón de alta energía del flujo incidente, el átomo puede retornar a su estado de energía inicial con el movimiento de uno de los electrones de un nivel de energía mas externo al nivel interno libre; en este proceso hay una liberación de energía en la forma de fotones. Esa emisión fotónica produce un espectro característico de rayos X que es propio del elemento químico que la genera. En la espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDX), esa energía de los rayos X es detectada e identificada a través del (MEB/EDX) [7].

Con el fin de obtener información sobre la morfología, los bordes de grano y el tamaño medio de grano del dispositivo cerámico, las muestras fueron analizadas utilizando un microscopio electrónico de barrido *Topcon modelo SM-300*. El tamaño medio de grano se determino utilizando el método de los interceptos, según la norma ASTM E112[8].

5.5.2 Caracterización Eléctrica

El dispositivo cerámico obtenido sinterizado fue pulido y se limpió utilizando ultrasonido; se depositaron electrodos de oro sobre las caras del dispositivo utilizando el equipo de deposición por “sputtering”.

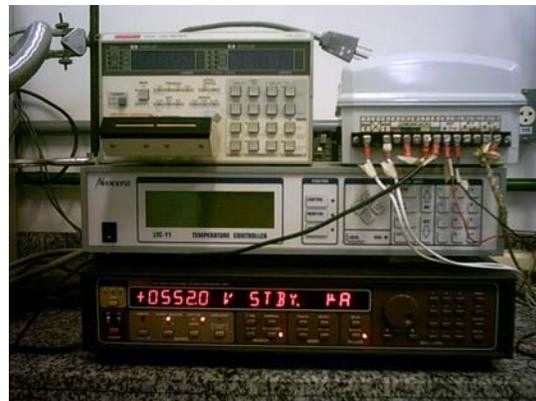
5.5.2.1 Medidas de tensión-corriente.

Para cada sistema de la tabla 5.1 y 5.2 se obtuvo la curva tensión(V)-corriente(I), a temperatura ambiente y a la presión atmosférica, utilizando para ello una fuente de tensión corriente *Keithley 237*(*High Voltaje Source Measure Unit*) acoplada a un computador, aplicando sucesivos pulsos con un aumento de la tensión de 0 a 1100V, figura 5.5. Las muestras fueron sometidas a las medidas de tensión-corriente hasta alcanzar una corriente de 10mA/cm².

Los valores de coeficiente de no-linealidad (α) fueron obtenidos por regresión lineal, en escala logarítmica, de los puntos obtenidos desde 1mA/cm² hasta 10mA/cm², utilizando la ecuación 4.1.



(a)



(b)

Figura 5.6. Equipos utilizados para realizar las medidas de tensión corriente: (a) porta muestra y (b) fuente de tensión Keithley 237.

El campo eléctrico de ruptura (E_r), se obtiene a un valor de densidad de corriente (J) igual a 1 mA/cm² y la corriente de fuga(I_f) fue determinada como el valor de la corriente en el punto donde la tensión alcanzó el 70% de la tensión de ruptura presentada por la muestra. Las relaciones que se establecen entre los anteriores parámetros eléctricos son las siguientes:

$$E = \frac{V}{d} \quad (5.5)$$

$$J = \frac{I}{A} \quad (5.6)$$

donde d es el espesor de la muestra en cm, A es el área del electrodo depositado en la superficie de la muestra en cm^2 .

Finalmente, el voltaje de ruptura (V_b) se determinó usando las ecuaciones 5.7 a 5.9; la tensión de ruptura es igual al número medio de bordes de grano, n , multiplicado por la tensión de barrera, así:

$$E_r = n \cdot v_b \quad (5.7)$$

$$n = \frac{D}{d_m} \quad (5.8)$$

$$E_r = \frac{D \cdot v_b}{d_m} \quad (5.9)$$

donde D es la espesura de la muestra, d_m es el tamaño medio de grano de la muestra.

5.5.2.2 Espectroscopía de impedancia compleja

La espectroscopia de impedancia compleja permite determinar los valores de algunos parámetros eléctricos (resistencia, capacitancia, constante dieléctrica, etc) en función de la frecuencia. Además, esta técnica permite separar las contribuciones del grano de las del borde de grano.

Para calcular el valor de la altura y el ancho de la barrera de potencial, en los bordes de grano, se utilizaron datos de las curvas de capacitancia-voltaje (C-V) de los varistores altamente densos, usando un analizador de respuesta en frecuencia *HP 4294A*, figura 5.6 . Una significativa alteración de la capacitancia con la

frecuencia (ac) es típicamente observada, llevando a una respuesta del tipo Mott-Schottky[9-10]. La presencia de una barrera de potencial tipo Schottky es determinada por una dependencia del voltaje con la capacitancia; la dependencia del voltaje aplicado con la capacitancia del contorno de grano, puede ser obtenida utilizando la ecuación de Mukae, ecuación 4.8.

De los datos de capacitancia en función del voltaje aplicado (medidas C-V), se realizaron curvas de $1/C^2$ en función de la tensión aplicada, correspondientes a la respuesta Mott-Schottky presentada por el varistor. Las curvas fueron ajustadas por regresión lineal y utilizando las aproximaciones de Mukae (ecuación 4.8) se calcularon, los datos del coeficiente angular y el intercepto con el eje y. Los valores de altura de la barrera de potencial ϕ , número de donores de carga N_d , el número de estados de superficie N_{is} , y el ancho de barrera de potencial ω . Las medidas de capacitancia en función de la tensión aplicada fueron medidos a una frecuencia de 1MHz.

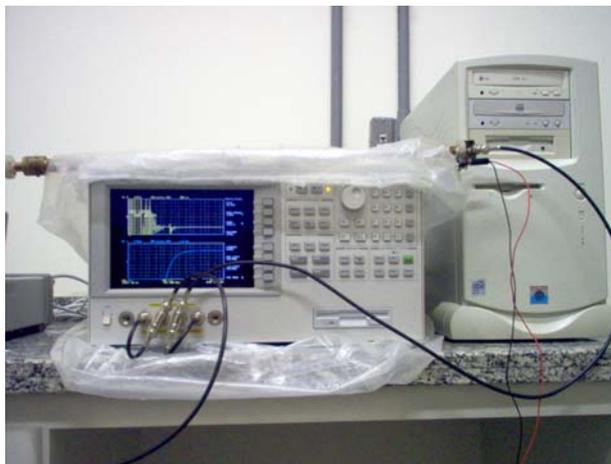


Figura 5.7. Equipo analizador de impedancia modelo *HP4294A*.

BIBLIOGRAFÍA

1. MATIJEVIC E., Preparation and Properties Of Uniform Size Colloids. Chem. Mater., v. 5, n. 4, p. 412- 426, 1993.
2. ORTIZ A., MENDOZA M., RODRIGUEZ J. E., Naturaleza y Formación de Complejos Intermedios del Sistema SnCl₂ - NH₄OH - H₂O, Mater Res., v. 4, n.4, p. 265- 272, 2001.
3. LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C., Sol - Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, Prog. Solid St. Chem., v.18, p. 259 - 341, 1988.
4. ARARAT Carlos., Síntesis de SnO₂ por mpc y su uso como catalizador o soporte catalítico de Sn, ni o sn-ni en reacciones de transesterificación del aceite de palma. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca., 2005.
5. SKOOG D. A., Principios de Análisis Instrumental, 5 ed., McGraw-Hill, España, p. 592-597; 867-870, 2001.
6. BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER E., Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Ame. Chem. Soc., v. 60, p. 309-319, 1938.
7. GOLDSTEIN J. I., NEWBURY D. E., ECHLIN P., JOY D. C., ROMIG JR A. D., LYMAN C. E., FIORI C., LIFSHIN E., Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 2 ed. New York: Plenum Press, 1992.
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. ASTM E112, Standard test methods for determining average grain size. West Conshohocken, 2000.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 CURVAS DE VALORACIÓN

Se realizaron los ensayos de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema $\text{SnCl}_2\text{-}2\text{H}_2\text{O}$ para verificar y complementar los resultados de estudios realizados anteriormente [1,2,3], relacionados con la evolución de los complejos y compuestos de estaño que se forman en la solución de interés.

6.1.1 Valoración Potenciométrica

En la figura 1 se muestra la curva de valoración potenciométrica de la disolución 0.3M $\text{SnCl}_2\text{-}2\text{H}_2\text{O}$ donde se observan cuatro regiones bien definidas, si se considera la variación de la pendiente de la misma. La región A, pH menor que 1.49, representa la neutralización de las especies químicas ácidas, existentes en la disolución, por los OH^- que se generan del NH_4OH . Durante la disolución del SnCl_2 , que también estaría contemplada en esta región A, se puede generar un complejo básico de cloruro-estaño a través de una reacción de hidrólisis del siguiente tipo:



La presencia de HNO_3 también contribuye a que la solución presente un valor de $\text{pH} < 1.49$ y favorece la disolución del SnCl_2 . Además, en la región A, se puede formar un complejo acuoso de estaño como resultado de la disociación de la sal y solvatación del cation, reacción que es favorecida por la adición de NH_4OH tal como se indica en las reacciones siguientes:



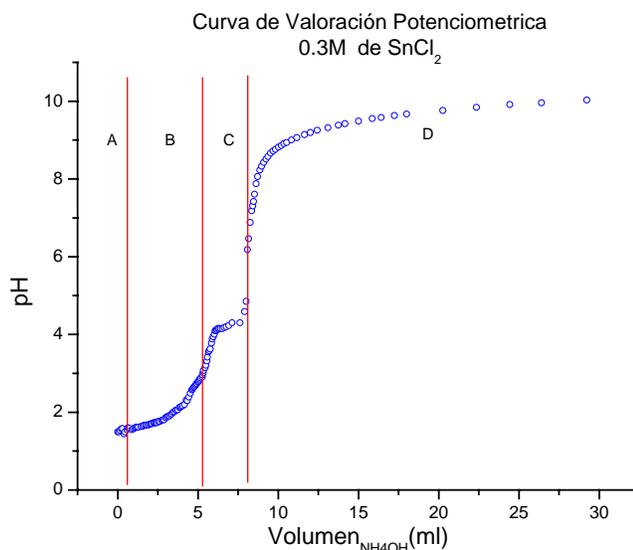


Figura 6.1. Curva de valoración potenciométrica de la solución 0.3M de SnCl_2 . Precipitante utilizado el NH_4OH .

Es posible que en esta región se conformen otros complejos, tal como lo indica la literatura [4].

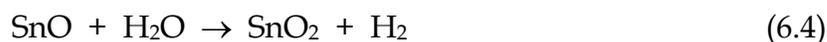
La región B es caracterizada por un gran consumo de OH^- en el sistema, aniones que interactúan con especies químicas solvatadas presentes en la solución conformando especies polinucleares del tipo $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ y $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$; estas especies polinucleares son el resultado del desarrollo de reacciones de condensación de las especies de estaño hidrolizadas y que son favorecidas por la adición de NH_4OH .

Las especies polinucleares que se conforman interactúan entre sí formando los embriones y posteriormente los núcleos de la fase sólida. En esta región B, según lo reporta la literatura [5], se debería presentar un precipitado de $\text{SnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Pero debido a la conformación de los oxi-hidróxidos de estaño, concretamente del complejo $\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_4$ que se forma a partir de la condensación de la especie

polinuclear $\text{Sn}_3(\text{OH})_4$, y a los complejos polinucleares con puentes ol-anión precursores de SnO , se esperaría que el óxido se forme a un pH mayor.

La región C está caracterizada por un cambio abrupto del pH, al final de la misma, relacionado con la disminución de los complejos y compuestos de estaño en el sistema, debido a la conformación de los núcleos de la fase sólida que deben contener una alta cantidad de $\text{SnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; por lo tanto, la formación del SnO_2 ocurriría a pH mayores.

En esta región, aproximadamente alrededor de 4.5, la estabilidad de los complejos de estaño y del óxido de estaño (II) dependerá de la estabilidad del pH y de los aniones presentes en el sistema [6]; un cambio abrupto en el pH facilitaría la oxidación. Ya que el SnO es inestable ante el efecto de oxidación por el agua, es de esperar que se conforme el óxido de estaño(IV) SnO_2 , casiterita, a través de la siguiente reacción:



En la región D se presenta poca variación del pH con respecto a la adición de la base. Esta zona debe contener información de fenómenos como el intercambio de los ligandos presentes en la superficie de los coloides con los que se encuentran en disolución, principalmente OH^- , Cl^- y NH_3 , y la formación de aglomerados de partículas.

Lo indicado anteriormente es coherente con lo que se observó en el sistema durante la adición del NH_4OH . La disolución al pH inicial, 1.49, era incolora y transparente, estructura ideal del líquido, y, a medida que se aumentó la cantidad de hidróxido de amonio presente en el sistema, ésta empezó a tomar un color blanco transparente indicando de manera evidente la formación de una fase sólida en el seno de la disolución. Cuando la curva de valoración potenciométrica alcanzó

el punto de inflexión, aproximadamente a un valor de pH de 6.25, el sistema era totalmente blanco encontrándose en ella partículas sólidas suspendidas las cuales sedimentaron muy fácilmente. Este proceso permitió distinguir claramente las dos fases presentes: una fase líquida y una fase sólida, esta última constituida por partículas de compuestos de estaño necesarios para obtener la materia prima requerida para conformar los varistores de SnO_2 de interés para este proyecto.

La figura 2 muestra como varían las curvas de valoración potenciométrica al utilizar diferentes concentraciones del precursor de estaño en la disolución. La curva que describe la concentración de 0.3M presenta un escalón entre pH 4.1 y 4.5 que corresponde a la formación de los complejos intermedios mencionados anteriormente, y que sirven de transición para los compuestos de estaño que se obtienen a pH más elevados. Un estudio más detallado sobre la síntesis de estos compuestos de estaño se encuentra en la literatura [7-9]

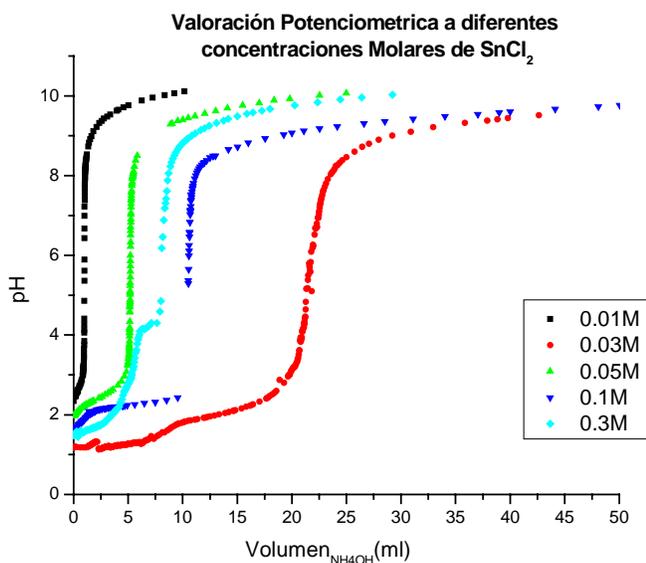


Figura 6.2. Curvas de valoración potenciométrica obtenidas para soluciones con diferentes concentraciones de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

6.1.2 Valoración Conductimétrica

En la figura 3 se observan las curvas de valoración conductimétrica y potenciométrica de la solución acuosa de 0.1M de SnCl_2 . En la gráfica de valoración conductimétrica se distinguen 4 zonas relacionadas con las zonas descritas para la valoración potenciométrica de la figura 1. En la zona I se presenta una disminución en el valor de la conductividad que debe representar la valoración de las especies químicas de naturaleza ácido fuerte existentes en solución. La zona II de la curva conductimétrica contiene información sobre la valoración de especies de naturaleza ácido débil y como allí se conforman las especies polinucleares, y por lo tanto los núcleos tal como lo indica la curva de valoración potenciométrica (región B), la conductividad debe aumentar. El salto abrupto de la curva potenciométrica, región C, coincide con la zona III de la valoración conductimétrica. La zona IV debe contener información sobre los fenómenos de intercambio de ligandos y la formación de una solución amortiguadora $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ debido a la sobresaturación del sistema con del precipitante; la conductividad en esta zona es prácticamente constante.

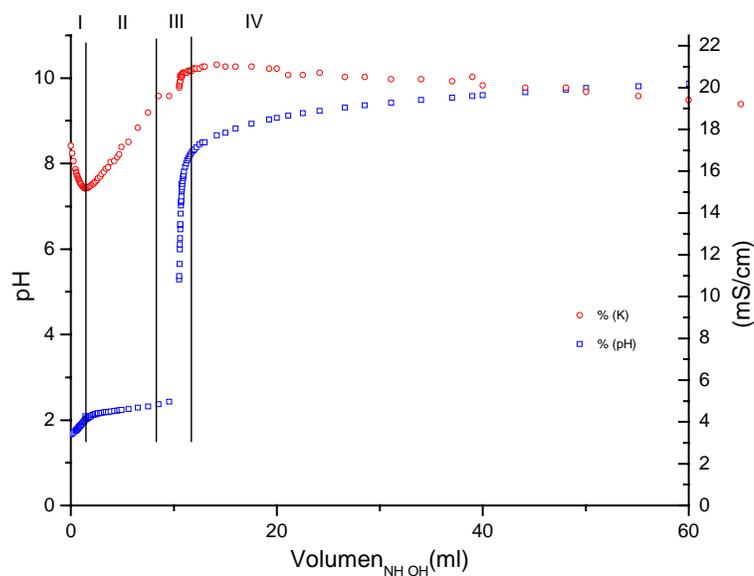


Figura 6.3. Curvas de Valoración conductimétrica y potenciométrica correspondientes al sistema SnCl_2 con una concentración de 0.1M del precursor de estaño.

Estudios de la valoración potenciométrica del cobalto y el aluminio fueron realizados en otros trabajos [10,11]. Según la literatura [10], el principal compuesto que se forma en el sistema de cobalto es el $[\text{Co}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]$ a pH 7, y a pH 8 el $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$.

Para el caso del precursor $\text{Al}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a pH bajos se presenta principalmente la formación de la especie de $\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ como resultado de la solvatación de los iones Al^{3+} presentes en el sistema. A medida que aumenta la adición de NH_4OH se forman especies polinucleares del tipo $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$, entre otras [11], que llevan a la conformación del $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]\text{NO}_3$ y del “ Al_{13} ” que posteriormente favorecen la conformación de los núcleos de la fase sólida de los compuestos de aluminio.

6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS POLVOS CERÁMICOS SINTETIZADOS

En la figura 6.4 se observan los difractogramas correspondientes a muestras en polvo obtenidas por PCH y cuyas concentraciones son referenciadas en la tabla 5.1; en ellas se observa como única fase cristalina la casiterita, SnO_2 , (PDF 41-1445). Por lo tanto, la adición de los diferentes aditivos no promueve la formación de segundas fases o si existiesen la concentración de las mismas es muy pequeña y no se pueden detectar con esta técnica.

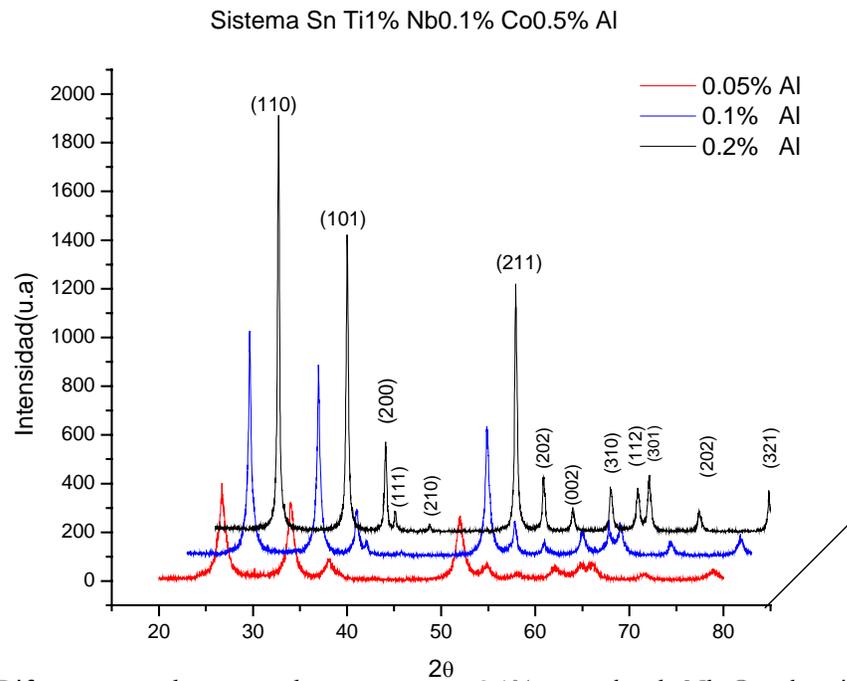


Figura 6.4. Difractograma de rayos x de muestras con 0.1% en moles de Nb_2O_5 , obtenidas por PCH y calcinadas a 600°C durante 2h. Los sólidos contenían diferentes concentraciones de Al^{3+}

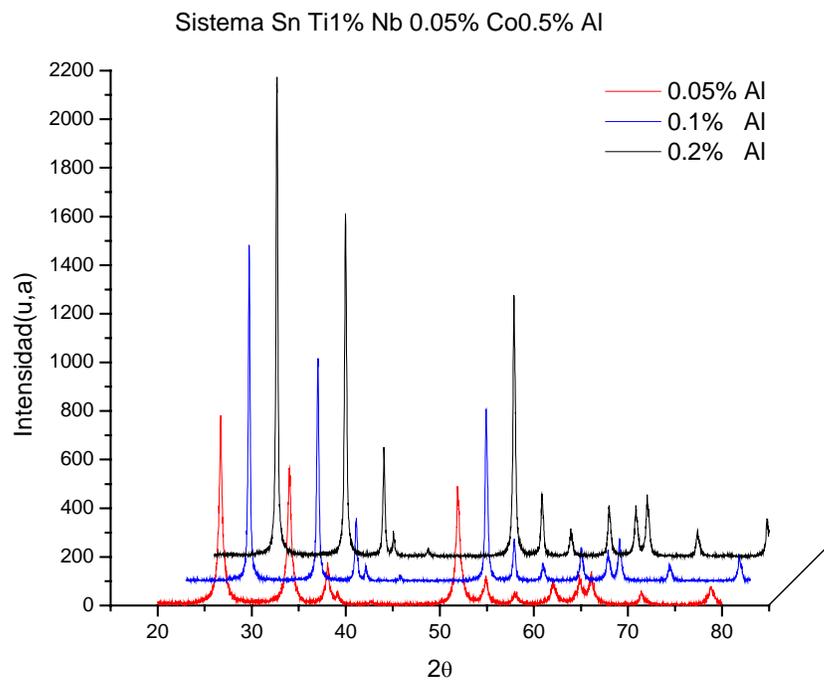


Figura 6.5. Difractograma de rayos x de muestras con 0.05% en moles de Nb_2O_5 , obtenidas por PCH y calcinadas a 600°C durante 2h. Los sólidos contenían diferentes concentraciones de Al^{3+} .

Como se observa en las figuras 6.4 y 6.5, la presencia de Al^{3+} favorece la cristalización del material obtenido ya que a medida que se aumenta la cantidad de aluminio en las muestras, los picos son más estrechos a su altura media; en la figura 6.5 la muestra que contiene 97.75%Sn-1%Ti-0.05%Nb-1%Co-0.2%Al, presenta mayor cristalinidad que la muestra con 97.9%Sn-1%Ti-0.05%Nb-1%Co-0.05%Al, característica que puede inducirse al observar el ancho del pico principal (110) de la casiterita: este es más estrecho en la muestra que contiene 0.2% de Al^{3+} .

Esta aparente influencia de la alúmina sobre la cristalinidad de las muestras es evidente en las diferentes muestras estudiadas, figuras 6.4, 6.5, y 6.6. El polvo cerámico obtenido por PCH presenta mayor cristalinidad para las muestras con 0.2% de Al^{3+} , figura 6.5, mientras que para el obtenido por MPC la cristalinidad es mayor en muestras con 0.1% de Al^{3+} , figura 6.6.

Por otra parte, los difractogramas de DRX de las muestras de interés (figura A1, anexo), indican que el Ti^{4+} presente en las muestras aparentemente no tiene ninguna influencia sobre las fases que se forman en el material cerámico; la única fase cristalina presente en estas muestras es la casiterita.

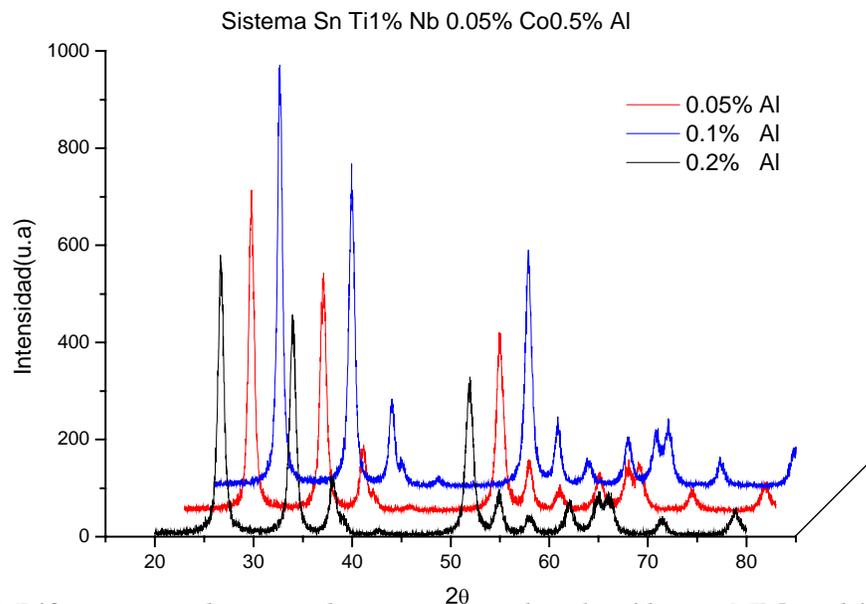


Figura 6.6. Difractogramas de rayos x de muestras en polvo obtenidas por MPC y calcinadas 600°C durante 1h. Los sólidos contienen diferentes concentraciones de Al^{3+} .

6.2.1 Efecto de la impregnación de las muestras

Debido al bajo porcentaje de Co que contenían inicialmente las muestras, y que generó problemas de sinterabilidad, los polvos cerámicos de la tabla 5.1 fueron impregnados con acetato de cobalto. Los estudios de dilatometría mostraron que la cantidad de Co utilizada inicialmente, 0.5% en moles, era insuficiente para alcanzar una buena densificación de las muestras. Fue por esto que el polvo cerámico se impregnó con acetato de cobalto para alcanzar en las muestras concentraciones de Co de aproximadamente 1% en moles, porcentaje que según la literatura es el más adecuado para obtener buena densificación de las pastillas [11,12]; posteriormente el polvo impregnado se trató térmicamente a 600°C, durante 1 hora, para eliminar el acetato. Los difractogramas de DRX, figuras 6.7 y A2, indican que no se existen en las muestras segundas fases o alguna otra fase diferente a la casiterita.

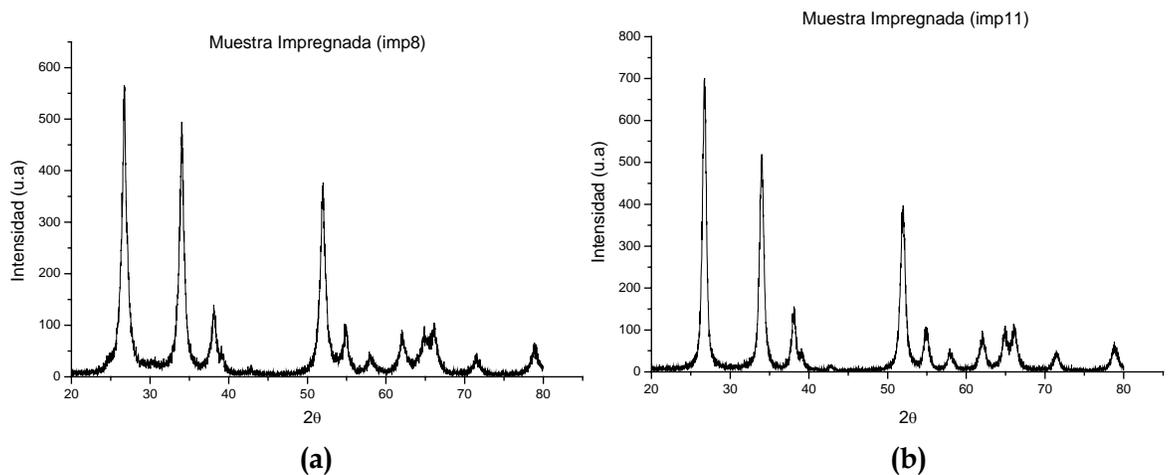


Figura 6.7. Difractogramas de los sólidos 97.8%Sn-1%Ti-0.05%Nb-0.5%Co-0.1%Al, obtenidos por los métodos PCH(a) y MPC(b), que fueron posteriormente impregnados.

6.2.2 DRX de las muestras sinterizadas

En la figura 6.8 se observan los difractogramas de una muestra en polvo y otra sinterizada a 1300°C del sistema IMP 8; la mayor cristalización se observa en la

muestra sinterizada donde la única fase presente es la casiterita (PDF-72-1147). Los difractogramas correspondientes a otras pastillas sinterizadas se muestran en la figura A3.

6.2.3 Estudio de muestras con nuevas composiciones

Debido a los inconvenientes que se presentaron al trabajar con concentraciones de Co diferentes al 1% en moles, y con el interés de tener un mejor control sobre la composición de las muestras, se realizaron estudios con nuevas composiciones (tabla 5.2) buscando, además, optimizar los métodos de obtención de los polvos cerámicos. El proceso de optimización exigió la realización de una serie de lavados utilizando una solución de dietilamina (filtrado, redispersión en la solución y envejecimiento de la suspensión), para eliminar completamente los cloruros del sistema, y una etapa de molienda del polvo cerámico para romper los aglomerados de partículas que se forman durante la síntesis.

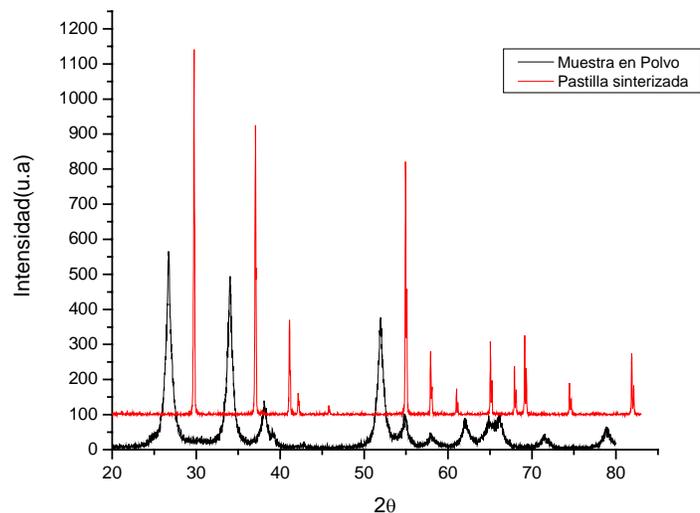


Figura 6.8. Difractogramas de la muestra IMP 8 en polvo y pastilla sinterizada a 1300°C durante 2h.

6.2.3.1 Muestras sintetizadas por MPC

Los análisis con DRX realizados a muestras sintetizadas por coprecipitación, mostraron que después de someter los sólidos obtenidos, a ciertos valores de pH, a los procesos de lavado y molienda se obtuvo como fase mayoritaria el SnO (Romarchita PDF 6-395) tal como lo indican los difractogramas de las muestras sin calcinar de la figura 6.9; el pico principal de esta fase cristalina se sitúa alrededor de $2\theta=30^\circ$.

El pico ubicado a $2\theta=26.6^\circ$, en el difractograma correspondiente a la muestra con 0.1% mol de Al_2O_3 y que se hace más evidente al incrementar el contenido de alúmina en la muestra, es característico de la casiterita (SnO_2); basados en estos resultados se puede concluir que el Al^{3+} favorece la oxidación del SnO y por lo tanto la formación del SnO_2 . Las muestras que no contienen Ti^{4+} , figura 6.10, presentan el mismo comportamiento al incrementar la concentración de alúmina; el pico ubicado a 26.6° incrementa su intensidad al aumentar el contenido de Al^{3+} en la muestra. Un estudio de la evolución de dicho pico, utilizando el método Rietveld, sería necesario para analizar de qué manera el aluminio afecta la estructura cristalina del polvo cerámico e incidir tan directamente en la oxidación del SnO.

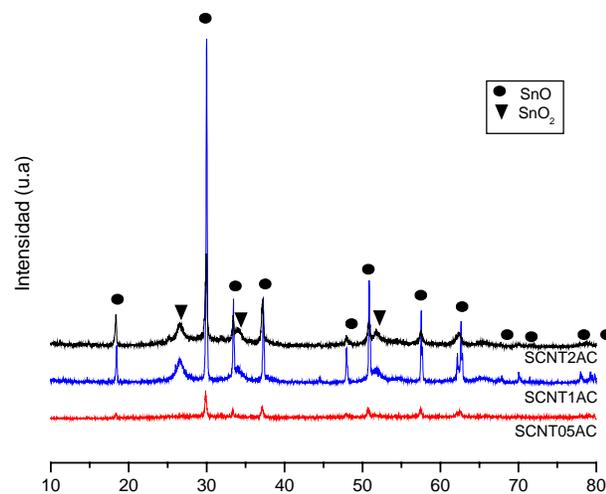


Figura 6.9. Difractogramas de rayos x del polvo cerámico sin calcinar, obtenidas por MPC, y que contienen diferentes porcentajes de alúmina.

Por otro lado, el titanio no tiene influencia evidente sobre las fases cristalinas que se forman en el material ya que no se observan cambios apreciables en los difractogramas de las figuras 6.10, 6.11 y A5; en la figura 6.11 se ilustran los difractogramas de muestras con diferentes concentraciones de Al_2O_3 , y sin Ti^{4+} , y no se observan cambios apreciables entre ellos.

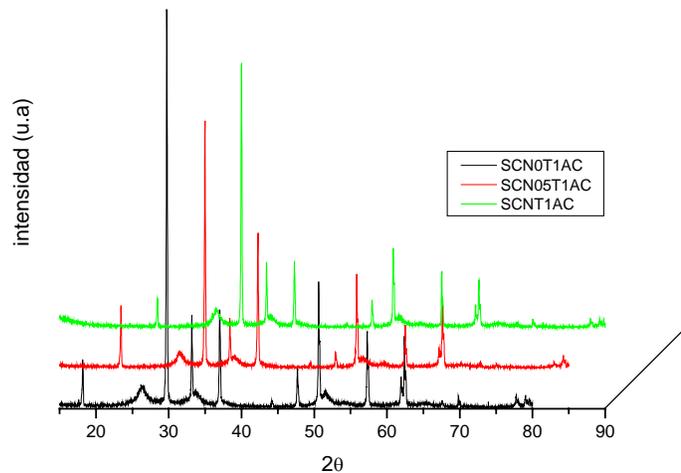


Figura 6.10. Difractogramas de rayos x de polvos cerámicos, sin tratamiento térmico, con igual concentración de Al_2O_3 y diferente contenido de TiO_2 .

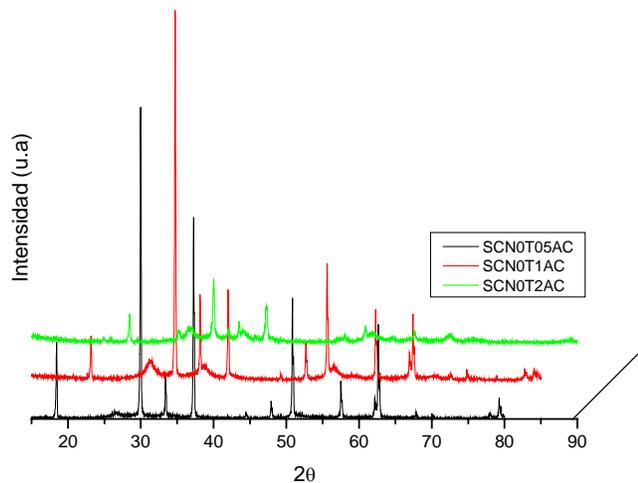


Figura 6.11. Difractogramas de rayos x de polvos cerámicos, sin tratamiento térmico, con diferente concentración de Al_2O_3 y sin TiO_2 .

Otro aspecto que se investigó fue el de si los dopantes eran los que garantizaban la estabilización del SnO. Los difractogramas de la figura 6.12, correspondientes a muestras con y sin dopantes sinterizadas por MPC, presentaron dos fases cristalinas casiterita y romarchita; esta última fase aún existe en el sólido luego del proceso de molienda como se ve en la figura 6.13. La transformación de la romarchita a casiterita ocurre luego de someter la muestra a un tratamiento térmico a 600°C como se observa en los difractogramas de la figura A4. Con base en estos resultados, aparentemente no son los dopantes los responsables de la formación del SnO pero sí de su estabilización, comportamiento que se justificará más adecuadamente cuando se considere el óxido de estaño sin dopantes. De igual forma, con base en los difractogramas de la figura 6.14, se descarta que sea la dietilamina utilizada en el proceso de lavado la que favorece la presencia del SnO porque independiente del método de lavado, por diálisis o con dietilamina, persiste el SnO; lo que se obtiene después de realizado el proceso de lavado con diálisis es un SnO más cristalizado.

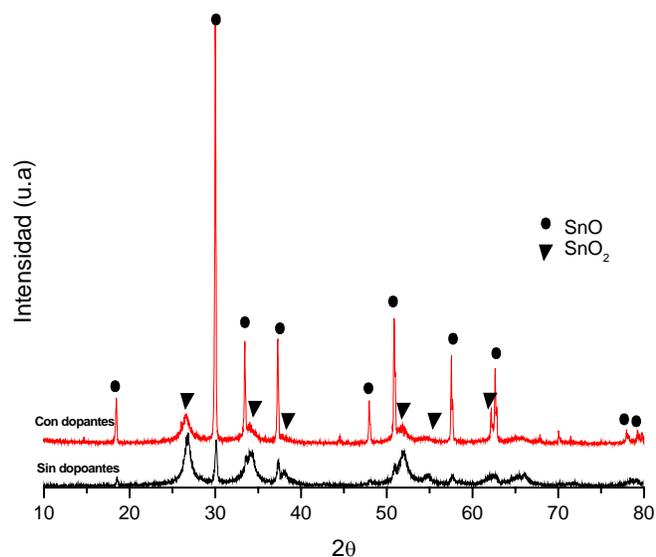


Figura 6.12. Difractogramas de rayos x de polvos cerámicos obtenidos por MPC sin y con dopantes.

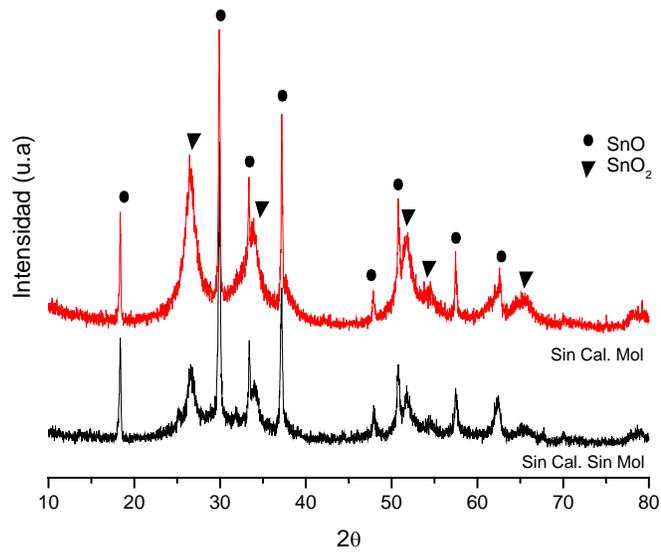


Figura 6.13. Difractograma de rayos x de la muestra SCNT2AC sintetizada por MPC, sin calcinar, antes y después de la molienda en atricción durante 2h.

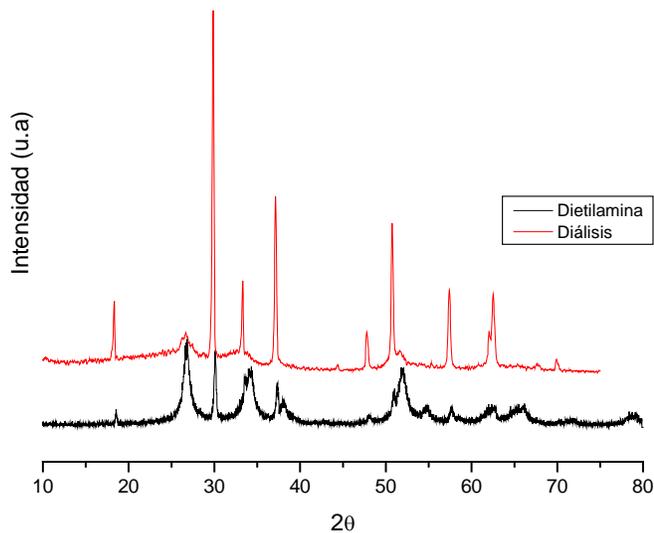


Figura 6.14. Difractogramas de rayos x de muestras sólidas obtenidas utilizando diferentes rutas de eliminación de los iones de Cloruro.

Considerando los resultados obtenidos se puede concluir que es la eliminación de los cloruros lo que favorece la estabilización del SnO en las muestras sintetizadas

por MPC. Además, ésta fase es bastante estable ya que suministrándole energía mecánica, a través de la molienda, no se logra la transformación completa a SnO_2 (figura 6.13). En la figura 6.21 se indica la evolución de las fases cristalinas al tratar térmicamente la muestra sin dopantes; es evidente la presencia del SnO aún en polvo cerámico tratado a 350°C durante 2 horas.

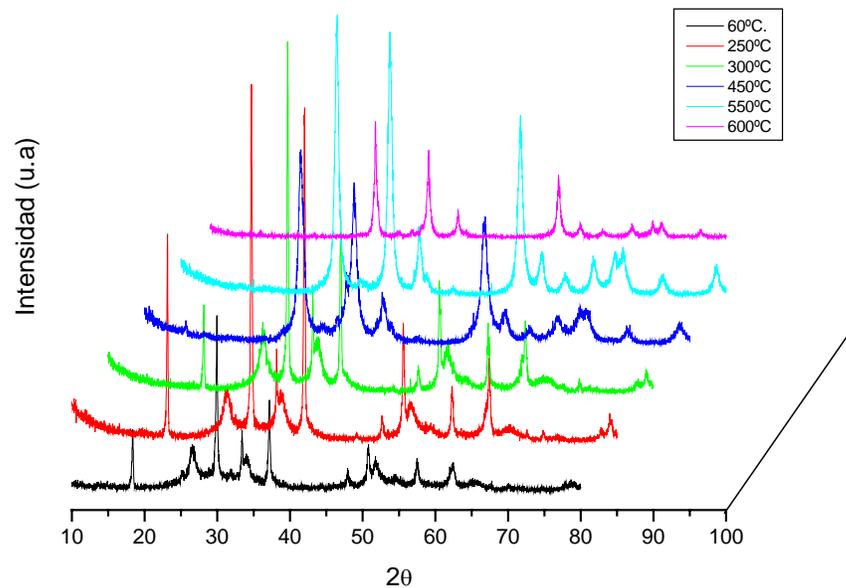


Figura 6.15. Evolución de las fases cristalinas del sistema SCNT2AC con la temperatura.

Como lo indican los difractogramas de la figura 6.15, la fase cristalina mayoritaria es la romarchita en muestras tratadas hasta 300°C . El difractograma de la muestra SCNT2AC tratada a 250°C muestra un SnO muy bien cristalizado y picos pequeños, y anchos, de casiterita. Como se había indicado, los dopantes favorecen la estabilización y cristalización de la romarchita. Solo para temperaturas mayores a 450°C se presenta la transformación a SnO_2 , convirtiéndose en la fase cristalina mayoritaria de los sólidos.

6.2.3.2 Muestras sintetizadas por PCH

Las muestras obtenidas por el método PCH, sin ningún tratamiento térmico, tienen una estructura amorfa tal que al calcinarlas a 600°C se obtiene como fase mayoritaria SnO₂, como se puede observar en la figura 6.16.

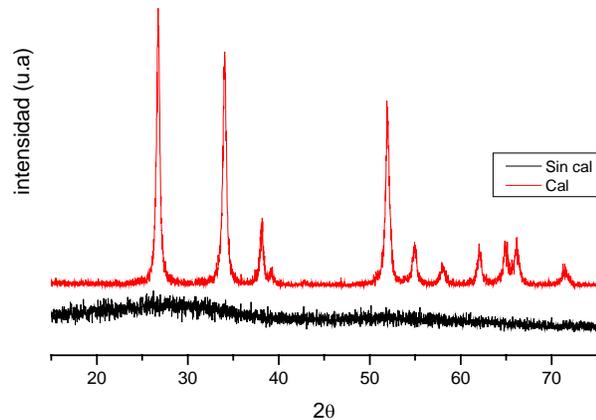


Figura 6.16. Difractogramas de rayos x de la muestra SCNT2AP, sintetizada por PCH, una sin tratamiento térmico y otra tratada a 600°C durante 2 h.

Las muestras sinterizadas por PCH, y que contienen diferentes porcentajes de alúmina, presentan SnO₂ (PDF 41-1445) como fase cristalina única tal como se observa en los difractogramas de las figura 6.17 y A.6.

En las muestras sintetizadas por PCH, tratadas térmicamente a 600°C, la molienda generó una pérdida de cristalinidad en el sólido tal como se observa en las figuras 6.18 y A7.

Los difractogramas de la figura 6.19 indican que la muestra que se obtiene de la precalcificación de la resina es amorfa. Solo a partir de los tratamientos térmicos a 350°C se conforman el SnO y el SnO₂, siendo la romarchita la fase mayoritaria a esta temperatura.

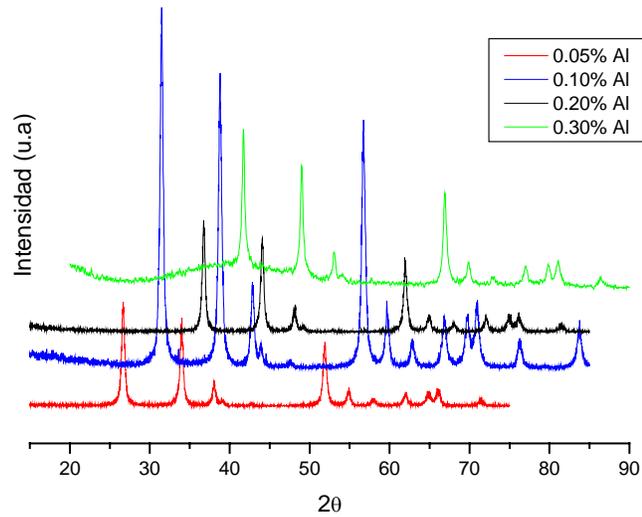


Figura 6.17. DRX de muestras SCNTAP sintetizadas por PCH y calcinadas durante 2h a 600°C. Estas muestras contienen diferentes cantidades de alúmina.

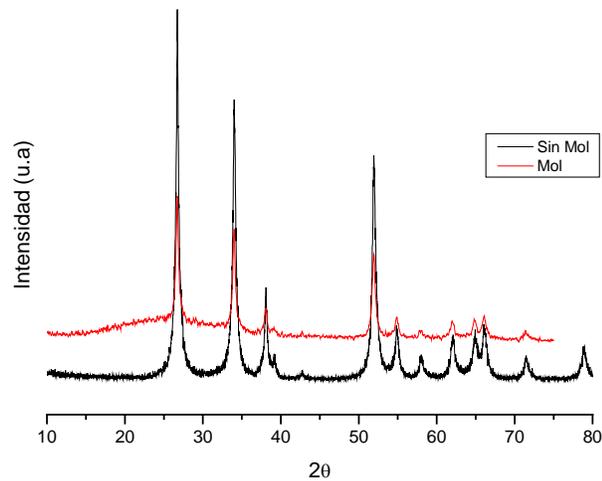


Figura 6.18. Difractogramas de rayos x de la muestra SCNT5AP, sintetizada por PCH, y tratada a 600°C, antes y después de la molienda en atricción durante 2h.

En este rango de temperatura, la mayor parte de la energía térmica suministrada al sistema se invierte en oxidar los compuestos orgánicos presentes en las muestras,

tal como lo indican los análisis térmicos realizados a las muestras y que se discutirán posteriormente.

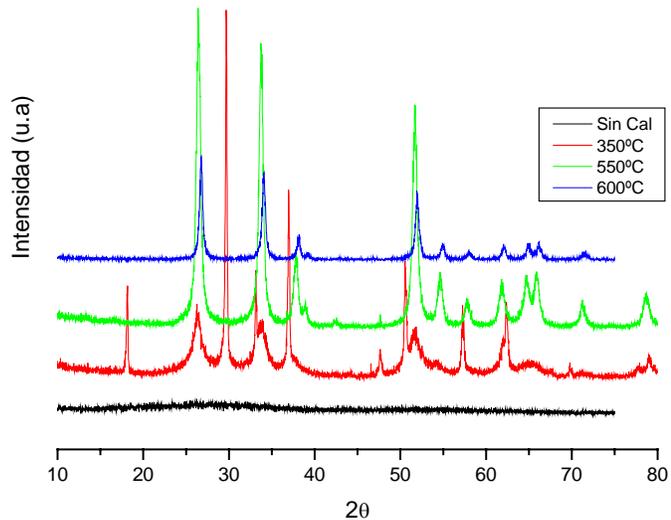


Figura 6.19. Evolución de las fases cristalinas del Sistema SCNT2AP con la temperatura.

6.2.3.3 Muestras sólidas sin dopantes: efecto de la molienda y el tratamiento térmico

Dada la importancia que tiene la presencia del SnO en las muestras, desde el punto de vista científico y tecnológico, se realizó un estudio más sistemático sobre el efecto de la molienda y el tratamiento térmico sobre la presencia de la romarchita en los sólidos.

El proceso de molienda al que se sometió el polvo cerámico obtenido por MPC, para desaglomerar las partículas, suministró la energía necesaria para favorecer la transformación de SnO a SnO₂ cuando la muestra no contenía dopantes (figura 6.20); este comportamiento es diferente al que presentaron las muestras que sí los contenían, figuras 6.13, A4 y A5, donde no se logró la transformación de fase completa. De acuerdo con estos resultados, se reiteraría que

los dopantes favorecen la estabilización de la fase romarchita en las muestras obtenidas por MPC. Es necesario realizar un estudio más cuidadoso, utilizando por ejemplo DRX, para determinar con qué dopantes, y para qué concentraciones, se puede obtener el SnO como única fase cristalina estable.

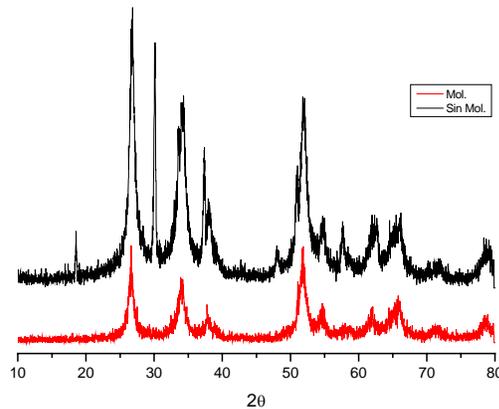


Figura 6.20. DRX de polvos de SnO₂ sintetizados por MPC y sin tratamiento térmico; Efecto de la molienda.

La figura 6.21 indica que para obtener SnO₂, utilizando MPC, se parte de una mezcla de fases de SnO (romarchita) y SnO₂ (casiterita) que evoluciona a una única fase, casiterita, al tratar térmicamente la muestra; a partir de los 450°C la fase cristalina mayoritaria es la casiterita que presenta una mayor cristalización a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento, característica que se hace evidente al observar el ancho a la altura media de los picos principales (este ancho disminuye al aumentar la temperatura).

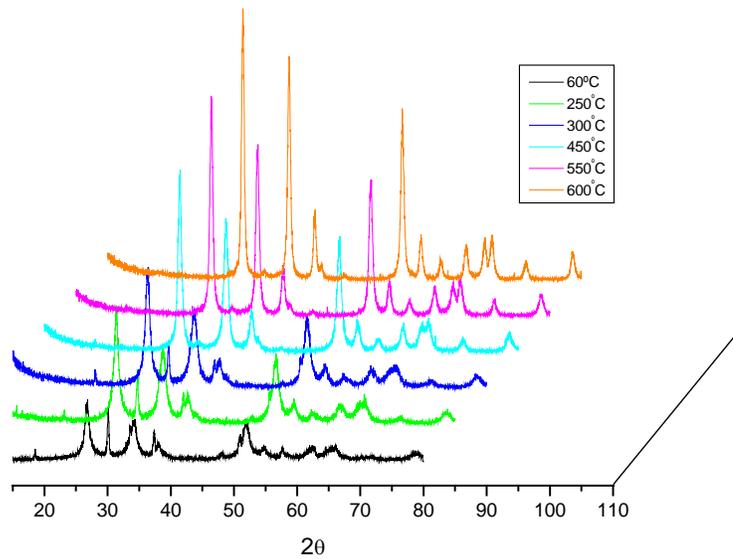


Figura 6.21. Evolución de las fases cristalinas del polvo cerámico, con la temperatura, durante la obtención del SnO₂ por precipitación controlada.

6.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG) DE LOS POLVOS CERÁMICOS

Con el fin de conocer el comportamiento de los polvos cerámicos sintetizados por MPC y PCH frente a tratamientos térmicos, y determinar la temperatura adecuada para efectuar estos tratamientos térmicos, se realizaron estudios de análisis térmicos de (ATD/TG) de los mismos.

6.3.1 ATD/TG de polvos cerámicos obtenidos por el Método de precipitación controlada

En la figura 6.22a se presentan las curvas de TG correspondientes a muestras en polvo con diferente concentración de Al₂O₃. Para la muestra con 0.05% en moles de

Al_2O_3 se observa una pérdida continua de masa hasta, aproximadamente, los 600°C donde la muestra adquiere peso constante. Por otro lado, se observa una pequeña ganancia de peso a los 300°C que se puede asociar con la oxidación del SnO que existe en el sistema y que no está en estado cristalino, sería amorfo, ya que este no es evidente en los difractogramas de la figura 6.7.

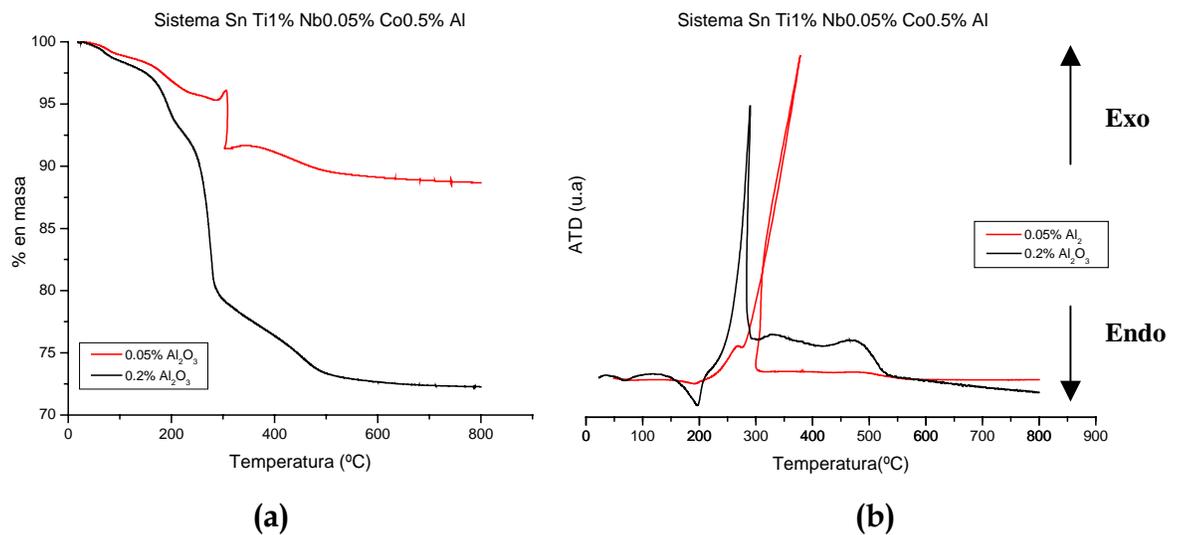


Figura 6.22. Curvas de TG (a) y ATD (b) de muestras en polvo sintetizadas por MPC y que contenía n diferentes concentraciones de Al_2O_3 .

Para el polvo cerámico con 0.2% en moles de Al_2O_3 , figura 6.22a, la pérdida de masa fue del 30% de su masa inicial; esta muestra adquirió peso constante a partir de los 600°C , aproximadamente. La pérdida de masa del polvo cerámico sintetizado por MPC, figura 6.22a, puede ser atribuida a la eliminación de acetatos y nitratos principalmente, especies químicas que se incorporan al sistema a través de los precursores y el HNO_3 que se adiciona al mismo.

La figura 6.22b muestra las curvas de ATD correspondientes a polvos cerámicos obtenidos por MPC, con diferente concentración de Al_2O_3 . En la muestra con 0.05% en moles de Al_2O_3 , la curva presenta un pico exotérmico a 300°C que

puede representar la oxidación del Sn^{2+} a Sn^{4+} y la combustión de compuestos orgánicos presentes en la muestra. Por otro lado, la muestra con 0.2% en moles de Al_2O_3 , presenta dos picos endotérmicos que ocurren a temperaturas de $\sim 80^\circ\text{C}$ y $\sim 200^\circ\text{C}$ que se pueden asociar a la eliminación de H_2O absorbida y del NH_3 presente en la muestra; estos picos están asociados a pérdidas de peso como lo indica la curva TG correspondiente a esta muestra (figura 6.22a). El pico exotérmico a 290°C representa, principalmente, la oxidación de la fase orgánica que aún existen en la muestra; los otros picos exotérmicos entre 300°C y 500°C estarían asociados a la descomposición de compuestos orgánicos y a la cristalización de los óxidos de los cationes que existen en la muestra.

Para una muestra con 0.05% en moles de TiO_2 , y el mismo porcentaje de Al_2O_3 , se observa una ganancia apreciable de masa por parte de la muestra a partir de los 370°C , como se observa en la figura 6.23a. Esta ganancia de peso está relacionada con la oxidación del SnO que también se observó, como se indicó en su momento, en la grafica 6.22a.

El pico exotérmico que se observa en la curva de ATD, a $\sim 380^\circ\text{C}$ (figura 6.23 b), puede representar la oxidación del Sn^{2+} . La fase SnO no se observa en el difractograma A1 de los anexos debido, posiblemente, a que la fase no está cristalizada tal como se indicó anteriormente.

Tanto las muestras obtenidas al lavar con dietilamina como el sólido obtenido a las condiciones de precipitación utilizadas, presentaron en su composición como fase estable SnO , tal como lo indican los difractogramas de las figuras 6.12, 6.13 y 6.14; la oxidación de esta fase se hace evidente en la curva de TG de la grafica 6.24 por el aumento de peso que allí se observa.

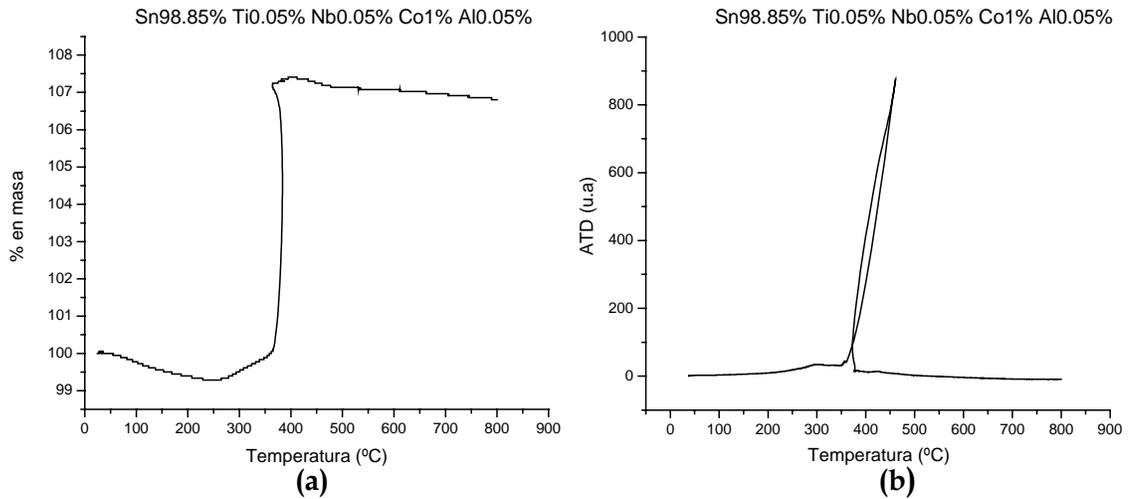


Figura 6.23. Curvas de TG (a) y ATD (b) de una muestra en polvo con 0.05% en moles de TiO_2 y Al_2O_3 obtenida por MPC.

Por encima de los $\sim 600^\circ\text{C}$, las muestras presentan peso constante salvo la muestra con 0.1% en moles de Al_2O_3 que no alcanza esta condición como se ilustra en la figura B1 de los anexos.

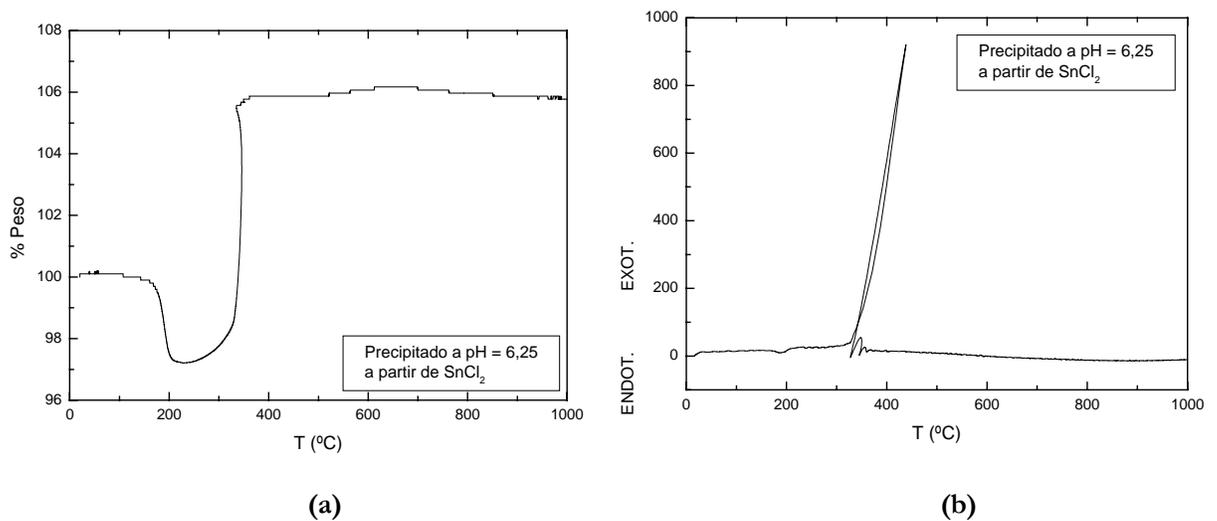


Figura 6.24 Curvas de TG (a) y ATD (b) de una muestra en polvo de estaño sin dopar sintetizada por MPC.

6.3.2 Análisis de ATD/TG de polvos cerámicos obtenidos por el Método Pechini

El polvo cerámico sintetizado por PCH presentó una mayor pérdida de peso en comparación con el material cerámico obtenido por MPC debido, principalmente, a la combustión de la parte orgánica proveniente del ácido cítrico y del etilenglicol. Como se observa en la figura 6.25a, la pérdida de masa para la muestra con 0.05% en moles de Al_2O_3 es del 80% de su masa inicial y a medida que se aumenta la cantidad de alúmina se reduce la pérdida de masa hasta un 67% de la masa inicial tal como se observa, para la muestra con 0.2% en moles de Al_2O_3 , figura 6.25a.

Las muestras obtenidas por PCH solo presentan picos exotérmicos entre 300 y 600°C aproximadamente, figura 6.25b, los cuales están relacionados con la descomposición de la fase orgánica presente y la cristalización de los óxidos correspondientes a los cationes que existen en el sistema. El pico exotérmico a 539°C, que se observa en la muestra con 0.05% en moles de Al_2O_3 (figura 6.25b), no es evidente a medida que se incrementa la concentración molar de alúmina tal como se observa en la grafica 6.25b y B2(b).

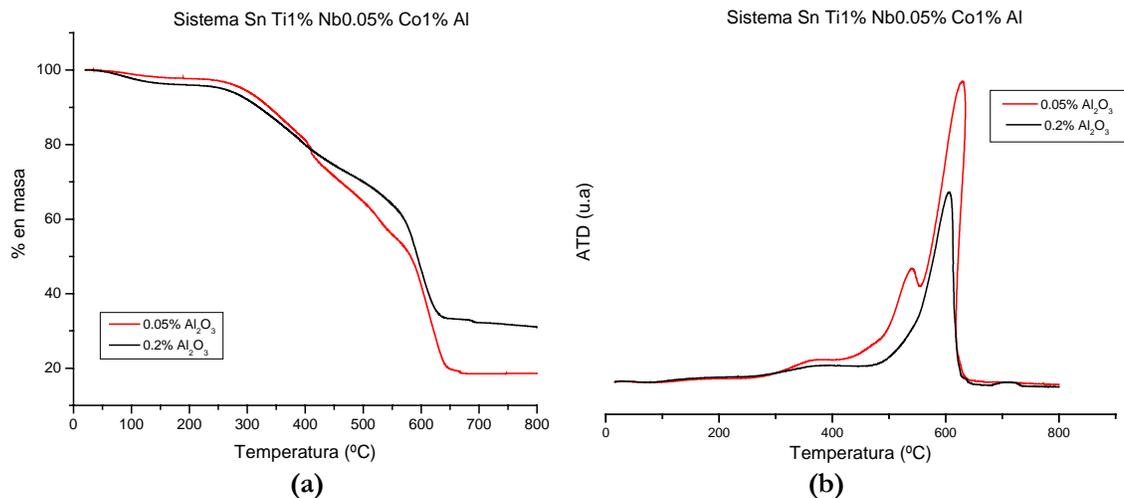


Figura 6.25 Curvas de TG (a) y ATD (b) de muestras en polvo sintetizadas por PCH y que contienen diferentes porcentajes de Al_2O_3 .

Cuando se varía la concentración molar de Nb₂O₅, figura B3 del anexo, no se observa cambio alguno en las curvas de TG y ATD y presentan un comportamiento similar al de las muestras con 0.05% en moles de Nb₂O₅ (figura 6.25). La pérdida en peso es similar, entre un 70 y 80% de su peso inicial, y los picos exotérmicos entre 300 y 600°C estarían asociados con los fenómenos ya indicados.

En resumen, la mayor pérdida de peso para las muestras obtenidas por PCH ocurre entre los 300 y 600°C; a partir de los 600°C las muestras adquieren peso constante. Con base en estos resultados, se optó por calcinar los polvos cerámicos obtenidos, por los dos métodos de síntesis utilizados, a 600°C para obtener en las muestras únicamente los óxidos de los cationes de interés.

6.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para conocer los grupos funcionales presentes en las muestras estudiadas, y obtener más información sobre su composición, se realizó el estudio de espectroscopía infrarroja de las mismas.

Los espectros de infrarrojo de muestras sólidas de los precursores de partida se ilustran en la figura C1 de los anexos.

6.4.1 FTIR del óxido de estaño

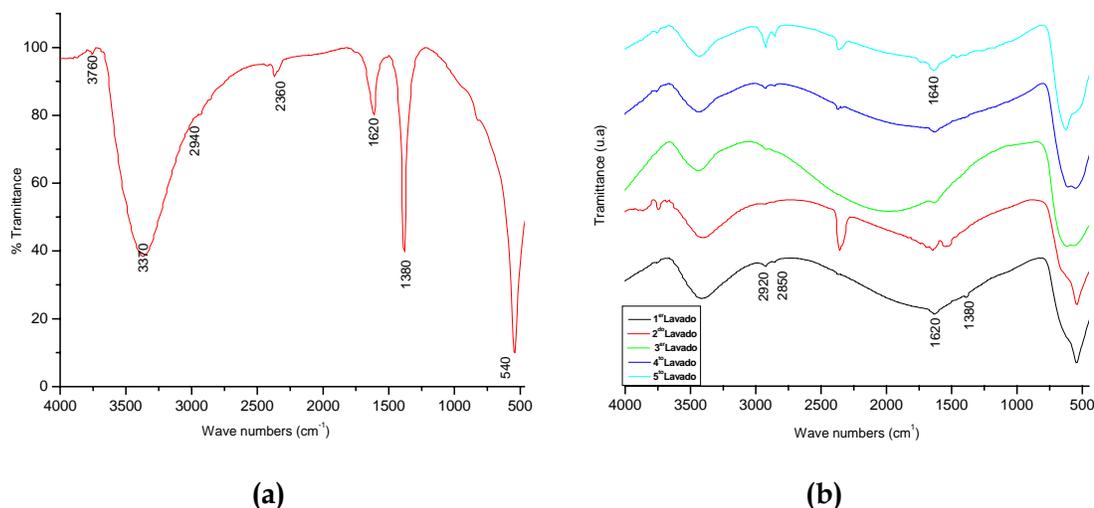


Figura 6.26. Espectros FTIR de muestras en polvo de sólidos de compuesto de estaño: (a) sin lavado, y (b) de las diferentes etapas del lavado.

La figura 6.26 ilustra los espectros de infrarrojo de SnO_2 correspondientes a compuestos de estaño que se obtienen a medida que se realizan los lavados de la suspensión con una solución 0.05M de dietilamina. En ellos son evidentes una banda ancha entre $3500\text{-}2500\text{cm}^{-1}$, figura 6.26a, que indica la presencia de enlaces O-H provenientes del agua absorbida y grupos Sn-OH [13-14]. La banda a 2360cm^{-1} es característica del CO_2 adsorbido por la muestra durante su manipulación en la atmósfera y la banda a 1620cm^{-1} está asociada a la vibración de flexión del enlace O-H del agua $\{\delta_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})\}$ [15], y puede contener información del enlace Sn-Cl ligeramente desviado, ya que esta banda está presente en el espectro infrarrojo de la figura C1, a 1610cm^{-1} , correspondiente al SnCl_2 . A 1380cm^{-1} se presenta una banda intensa, como se observa en la figura 6.26a, que puede ser atribuida a los modos vibracionales de diferentes especies de carbonato [16] y al enlace Cl-OH [20]. La vibración a 540cm^{-1} estaría relacionada con la vibración del oxígeno terminal del enlace Sn-OH [13,17].

Los espectros de infrarrojo de las muestras lavadas con dietilamina, figura 6.26b, indican que se parte de un compuesto constituido por grupos OH, que contiene bandas relacionadas con el enlace Sn-OH, y cloro, y que podría asociarse a un compuesto de oxi-cloruro básico de estaño [3]. A medida que se avanza en el proceso de lavado, el cloro se va eliminando ya que las bandas a 1620cm^{-1} y 1380cm^{-1} , relacionadas con este elemento, van desapareciendo como se ve en la figura 6.26b. Las bandas a bajos números de onda se desplazan hacia los valores que corresponde al enlace Sn-O, confirmando la formación de los óxidos de estaño. En la figura 6.27, zona de los bajos números de onda en el espectro, la banda a 540cm^{-1} se desplaza hacia valores más altos indicando el fortalecimiento del enlace O-Sn-O. A partir del tercer lavado se hace más evidente lo indicado anteriormente ya que aparecen dos bandas a 617 y 563cm^{-1} propias del óxido de estaño [21].

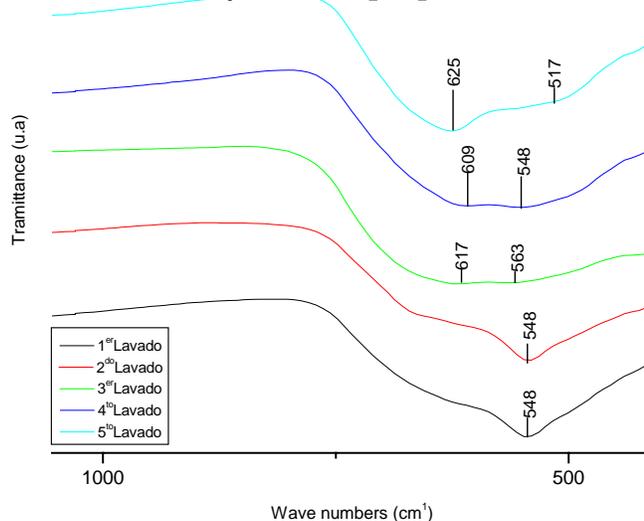


Figura 6.27. Espectros de infrarrojo, en la región de números de onda bajos, de muestras en polvo de compuestos de Sn correspondientes a diferentes momentos de la etapa de lavado.

Posteriormente, en el último lavado, es muy evidente la banda a 625cm^{-1} que es característica del puente oxo del grupo O-Sn-O, y un pequeño hombro correspondiente a la vibración del enlace $\nu(\text{Sn-O})$ [13,19].

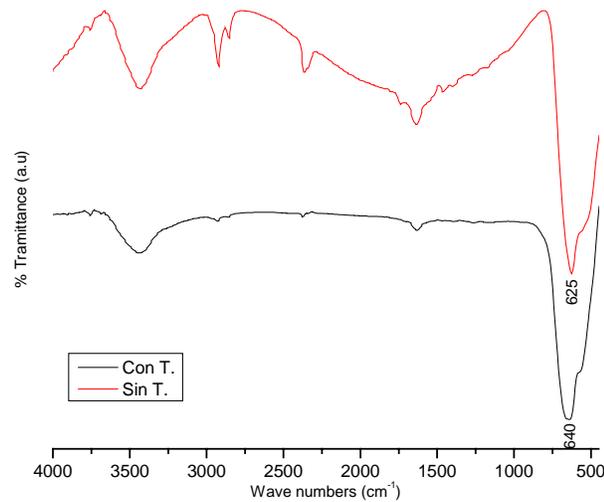


Figura 6.28. Espectros de Infrarrojo, antes y después del tratamiento térmico a 600°C, de muestras de óxido de estaño, sin dopantes, obtenidas por MPC.

El SnO₂ obtenido después del tratamiento térmico a 600°C, como lo evidencia el difractograma de la figura 6.20, presenta una banda a 640 cm⁻¹ que es característica del enlace $\nu(\text{O-Sn-O})$ y por lo tanto de la conformación de este óxido [18,21]. Antes del tratamiento térmico, esta banda está situada a ~625 cm⁻¹ como se observa en la figura 6.28. El bajo valor del número de onda de esta banda puede estar relacionada con la presencia del SnO como fase cristalina mayoritaria, tal como lo indica la figura 6.20. Por lo que se observa en los espectros y en los difractogramas de estas muestras, se puede concluir que si esta banda está ubicada a valores mayores 630 cm⁻¹ estaría relacionada con el SnO₂, mientras que si está ubicada a un valor inferior a 630 cm⁻¹ correspondería al SnO; esta hipótesis se está actualmente verificando.

6.4.2 FTIR de muestras obtenidas por MPC

Los espectros de infrarrojo correspondientes a sólidos sintetizados por MPC con diferente concentración de alúmina, antes del tratamiento térmico, se muestran en la figura 6.29. Las bandas de baja intensidad ubicadas a 3880 cm⁻¹ y 3760 cm⁻¹, se

pueden atribuir a las vibraciones ν_{OH} de especies aisladas de Sn-OH [16]. La banda ancha observada alrededor de 3420cm^{-1} debe contener información sobre los modos simétrico ν_1 , y antisimétrico, ν_3 , del grupo funcional O-H de las moléculas de agua presentes en la muestra. La banda a 1640 cm^{-1} confirma la presencia de agua; esta corresponde a la vibración de flexión del H-O-H. Un doblete de bandas observadas entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ se deberían a especies absorbidas que pueden corresponder a enlaces del tipo C-H y C-O [13,16]. La banda a 2360 cm^{-1} esta relacionada con la vibración de tensión del CO_2 .

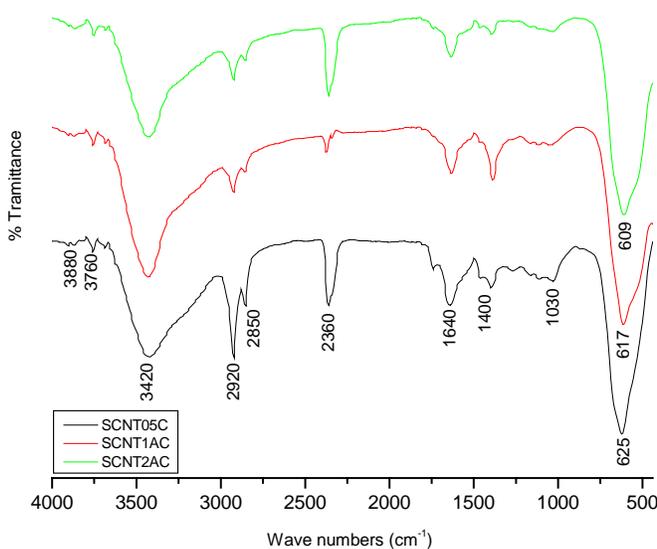


Figura 6.29. Espectros de Infrarrojo de muestras sintetizadas por MPC con diferente concentración de Alúmina y sin tratamiento térmico.

En la figura 6.29, a 1400 cm^{-1} se observa una banda que se puede asociar al grupo funcional NO_3^- [20] y la banda a 1030 cm^{-1} al modo vibracional $\rho_r(\text{CH}_3)$ proveniente del $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ [15].

Las bandas de los espectros de infrarrojo con diferente cantidad de alúmina corresponden, principalmente, al SnO tal como lo indican los DRX de la figura 6.9; por lo tanto, esto reiteraría que las bandas ubicadas en valores menores a 630 cm^{-1}

estarían relacionadas con la romarchita presente en la muestra. Como se observa en la figura 6.29, al ir aumentando la cantidad de alúmina, la banda ubicada a 625 cm^{-1} se desplaza hacia valores bajos de número de onda, lo cual indica que la presencia de alúmina en las muestras fortalece el enlace $\nu(\text{Sn-O})$.

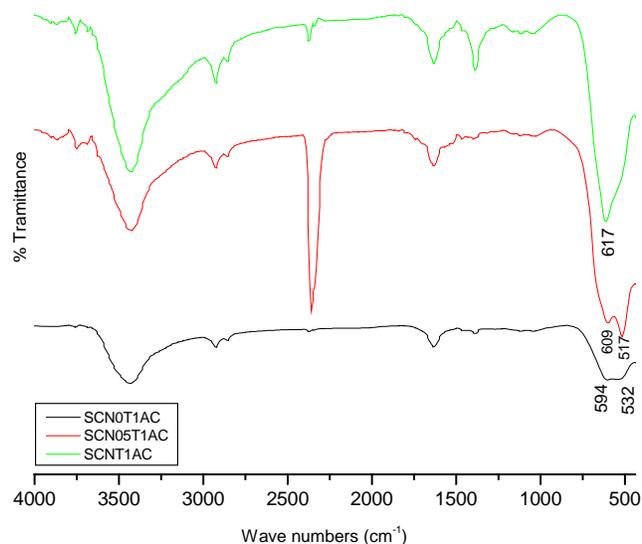


Figura 6.30. Espectros de infrarrojo de muestras sintetizadas por MPC con diferentes concentraciones de TiO_2 y sin tratamiento térmico.

Los espectros de las muestras con diferente cantidad de TiO_2 , figura 6.30, presentan bandas similares a las que se indican en la figura 6.29; salvo las de bajos números de onda que es donde se aprecian los mayores cambios. Para las muestras sin TiO_2 , se presentan dos bandas bien definidas a 594 y 532 cm^{-1} ; el espectro de la muestra con 0.5% en moles de TiO_2 presenta bandas ubicadas a 609 y 517 cm^{-1} que se pueden asociar a las vibraciones de los enlaces $\nu(\text{Sn-O})$ y $\nu(\text{Sn-OH})$, respectivamente. Al aumentar la cantidad de TiO_2 presente en las muestras, las bandas se solapan y aparece una sola centrada en 617 cm^{-1} por lo que, a diferencia de la alúmina, el TiO_2 tiende a debilitar el enlace $\nu(\text{Sn-O})$. Sin embargo, el número de onda de algunas bandas presentes en estas muestras están por debajo de 630

cm^{-1} , por lo que serían características del SnO_2 tal como se mencionó anteriormente. Los difractogramas de estas muestras lo comprueban, figura 6.10, ya que la fase cristalina principal en ellas es la romarchita, (SnO).

Los espectros de las muestras calcinadas, con diferente concentración molar de alúmina, se ilustran en la figura 6.31. Las bandas principales se presentan a 3880 y 3760 cm^{-1} correspondientes a vibraciones ν_{OH} de especies aisladas de Sn-OH . Las bandas a 3440 y 1640 cm^{-1} están relacionadas con las vibraciones de tensión y flexión del H_2O residual, respectivamente. De igual forma se presenta un doblete de bandas en 2930 y 2860 cm^{-1} correspondientes a especies absorbidas del tipo C-H, C-O [13,16]; en 2360 cm^{-1} se presenta la banda típica del $\nu(\text{O-C-O})$.

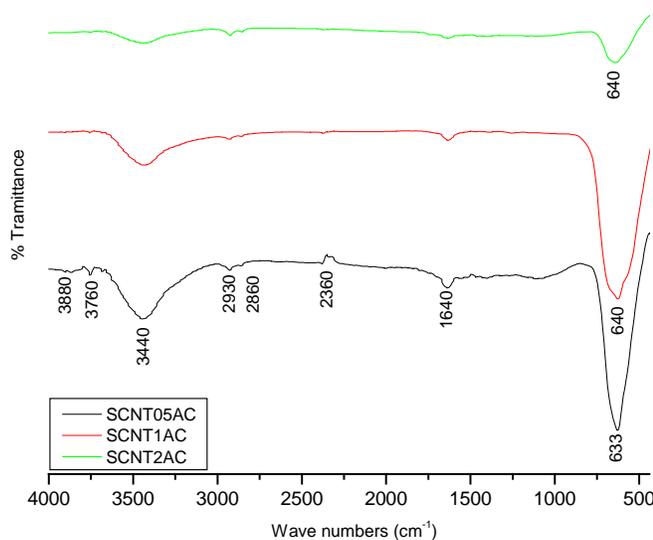


Figura 6.31. Espectros infrarrojos de muestras sintetizadas por MPC, con diferente concentración de alúmina, y tratadas térmicamente a 600°C durante 1h.

Las muestras a las que corresponden los espectros de la figura 6.31, presentan como fase mayoritaria la casiterita (figuras A4 y A5), por lo que, la banda que existe a 633 cm^{-1} , para la muestra con 0.05% en moles de alúmina, y ubicada a 640 cm^{-1} , en las otras dos muestras, correspondería a la vibración $\nu(\text{O-Sn-O})$.

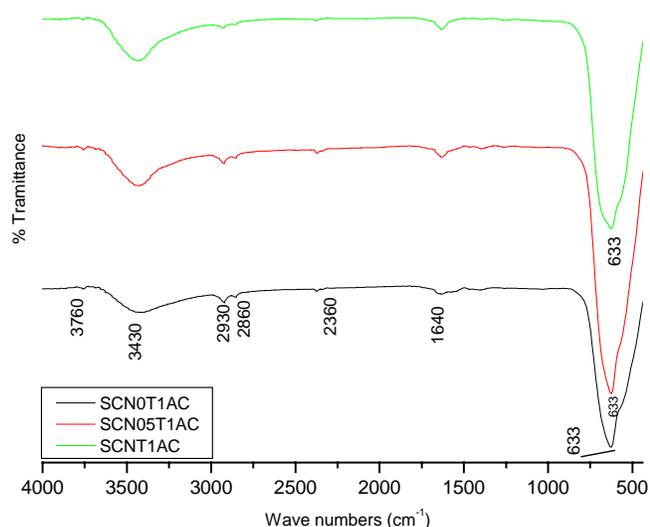


Figura 6.32. Espectros infrarrojos de muestras sintetizadas por MPC, con diferente concentración de TiO_2 , y tratadas térmicamente a 600°C durante 1h.

En la figura 6.32 se observan los espectros de muestras con diferente concentración TiO_2 . Estas bandas son similares a las obtenidas en las muestras con diferente concentración de alúmina, y al igual que en estas últimas se evidencia la presencia del modo vibracional del $\nu(\text{O-Sn-O})$ a 633 cm^{-1} .

Con el fin de verificar que las bandas a 2930 y 2860 cm^{-1} se pueden asociar a especies absorbidas, se realizó un tratamiento térmico de las muestras a 800°C durante 1h, ya que a esta temperatura se garantiza que toda el material orgánico presente en las muestras se ha eliminado, tal como lo indican los resultados de ATD/TG de la figuras 6.22, 6.24, y 6.25. La figura 6.33 muestra los espectros de los sólidos tratados a 800°C sin y con dopantes, donde se observa que las bandas a 2930 y 2860 cm^{-1} aún aparecen reiterando la adsorción de especies carbonosas durante el manipuleo de la muestra en el medio ambiente.

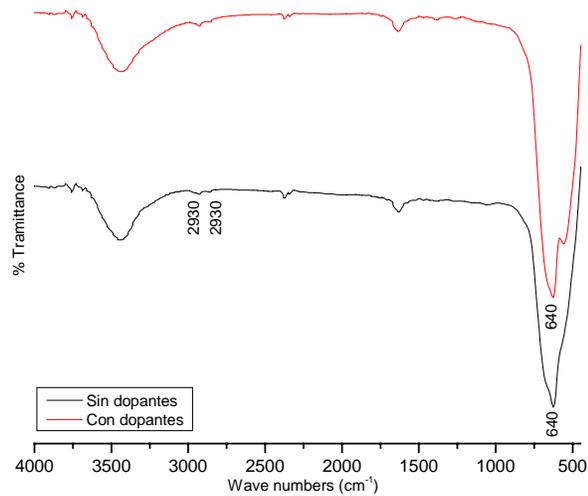


Figura 6.33. Espectros infrarrojos de muestras calcinadas, sin y con dopantes (SnO_2 y SCNT2AC), tratadas térmicamente a 800°C durante 1h.

6.4.3 FTIR de muestras obtenidas por PCH

Los espectros de infrarrojo de muestras sintetizadas por PCH, sin tratamiento térmico y que contienen diferentes concentración de alúmina, se muestran en la figura 6.34. Estas muestras presentan un par de bandas de baja intensidad ubicadas en 3880 y 3760 cm^{-1} corresponderían a los grupos hidroxilos aislados del SnO_2 [16]. A su vez, la banda ancha ubicada en 3430 cm^{-1} contiene información de las vibraciones de tensión del O-H del agua (modo simétrico ν_s y antisimétrico ν_a) y la banda a 1620 cm^{-1} está asociada al modo vibracional de flexión del H-O-H [21].

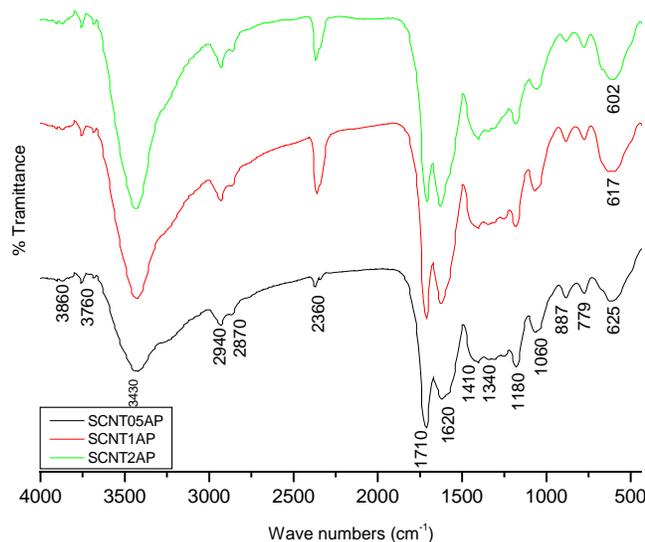


Figura 6.34. Espectros infrarrojos de muestras sintetizadas por PCH, con diferente concentración de Alúmina, sin tratamiento térmico.

En la figura 6.34, los espectros presentan las bandas a 2930 y 2870 cm^{-1} correspondientes al modo vibracional $\nu(\text{C-H})$ y a enlaces del tipo C-O de especies absorbidas [20]. La banda a 1710 cm^{-1} , probablemente corresponde a grupos COOR originados por el dímero del ácido cítrico libre [13] y la banda a 1410 cm^{-1} estaría asociada a los grupos funcionales NO_3^- y NH_4^+ . Además, ésta debe tener información relacionada con el modo de tensión simétrico del CO_2 proveniente del etilenglicol y el ácido cítrico[20].

En los espectros de las muestras sintetizadas por PCH, figura 6.34, las bandas a 1340, 1060, 887, y 779 cm^{-1} , evidencian la existencia del NH_4NO_3 [21], que probablemente no esté muy bien cristalizado. Además, las bandas a 1340, 889 y 779 cm^{-1} , pueden contener información de las vibraciones del grupo funcional CH_2 tanto del ácido cítrico como del etilenglicol[20].

Al igual que las muestras sintetizadas por MPC, las muestras obtenidas por PCH (figura 6.33) presentan una banda entre 625 y 602 cm^{-1} característica del enlace $\nu(\text{Sn-O})$, que a medida que aumenta la cantidad de alúmina se desplaza

hacia bajos número de onda indicando que se fortalece el enlace Sn-O; estas bandas se asocian a la fase romarchita.

En la figura 6.35 se indican los espectros de muestras sintetizadas por PCH y posteriormente tratadas térmicamente a 600°C durante 2h. En ellas se observa la banda a 3760 cm⁻¹ correspondiente a la vibración ν_{OH} de las especies aisladas de Sn-OH. Aparecen las bandas asociadas al agua, 3440 y 1640 cm⁻¹, y las bandas de baja intensidad ubicadas a 2860, 2930, y 1400 cm⁻¹ que se pueden atribuir a especies absorbidas que contienen un grupo funcional CH₃, especies carbonosas, y enlaces C-H, C-O[14,16].

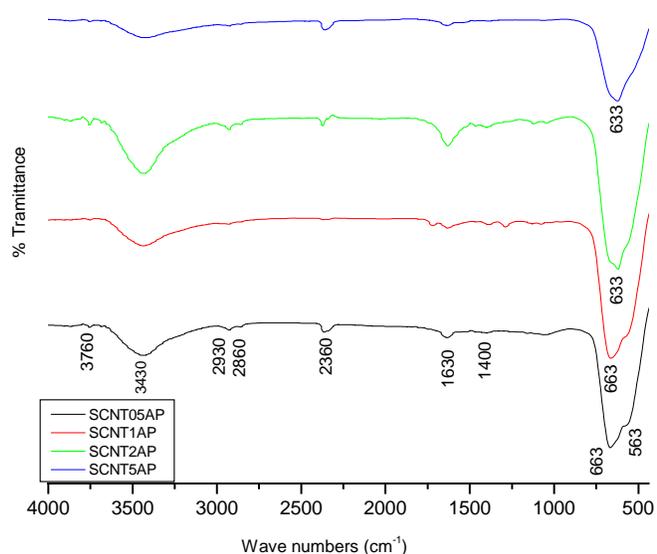


Figura 6.35. Espectros infrarrojos de muestras sintetizadas por PCH, con diferente concentración de alúmina, y tratadas térmicamente a 600°C durante 2h.

Para las muestras de la figura 6.35, con bajo contenido de alúmina 0.05 y 0.1%, se observan dos banda a 663 y 563 cm⁻¹ que corresponden al puente oxo del O-Sn-O y la vibración del enlace $\nu(\text{Sn-O})$ respectivamente [13,19]. A medida que se aumenta la concentración de alúmina solo es evidente una banda a 633 cm⁻¹ y que es

característica de la casiterita, fase cristalina presente en la muestra según los resultados de DRX indicados en la figura 6.16.

En resumen, la presencia de óxido de estaño como fase principal en las muestras sintetizadas por MPC y PCH, verificada por los datos de DRX de las figuras 6.10-6.13, favorece la adsorción de especies con grupos C-H (2390 y 2860 cm^{-1}) y residuos C-O (1400 cm^{-1}); esto se puede comprobar al comparar los espectros de las muestras sin calcinar, donde existe romarchita (figuras 6.29, 6.30 y 6.33), y los calcinados a 600°C , donde solo existe casiterita (figuras 6.31, 6.32 y 6.34). A su vez, cuando la fase mayoritaria en las muestras es la romarchita (figuras 6.9 y 6.10), la banda a 638 cm^{-1} , característica de la casiterita [21], se desplaza hacia valores de número de ondas, por debajo de 630 cm^{-1} . Además aparecen bandas a 625 , 617 , 609 , 532 y 517 cm^{-1} que se pueden asociar a la romarchita [22].

Por otra parte, al aumentar la concentración de alúmina en las muestras se observa en los espectros un desplazamiento de las bandas asociadas al grupo funcional Sn-O hacia bajos números de onda, indicando el fortalecimiento del enlace Sn-O. El titanio, por el contrario, aumenta el número de onda de la banda asociada al estaño, lo que indica que el enlace Sn-O se debilita.

6.5 SUPERFICIE ESPECIFICA DE LA MATERIA PRIMA

Los valores del área superficial (S_{BET}) y el diámetro medio de partículas (D_{BET}) obtenido a partir de estos valores, de los sistemas sintetizados por MPC y PCH, se indican en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Área superficial y tamaño medio de partícula de los polvos cerámicos sintetizados por MPC y PCH.

MUESTRA	Método de Síntesis	% de Al ₂ O ₃	% de CoO	T. de Cal. (°C)	S _{BET} (m ² /g)	D _{BET} (μm)
Tin 2	PCH	0.1	1.0	600	34.00	0.025
Tin 3	PCH	0.2	1.0	600	13.65	0.063
Tin 10	MPC	0.05	1.0	600	14.37	0.060
Tin 11	MPC	0.1	1.0	600	13.86	0.062
Tin 12	MPC	0.2	1.0	600	13.62	0.064

Los valores de superficie específica de los polvos cerámicos obtenidos por MPC y PCH, son relativamente bajos con relación al óxido de estaño obtenido en otros estudios [16], por lo que hay que esperar que el diámetro medio de partícula sea relativamente grande. A medida que aumenta el contenido de alúmina en las muestras disminuye S_{BET} y en consecuencia D_{BET} aumenta. Estudio realizados previamente indican que es posible obtener valores de S_{BET} más altos utilizando estos métodos de síntesis [17,23], por lo que se modificaron ciertas etapas del proceso para optimizar el método de síntesis.

Por lo tanto, se incorporó una etapa de molienda al proceso de síntesis con el fin de obtener una superficie específica más alta por la eliminación de aglomerados; la presencia de estos últimos son los que ocasionan valores bajos de área superficial. Por otro lado, se deben eliminar los aglomerados porque ellos influyen negativamente en las propiedades finales del cerámico deseado, para el presente caso los varistores.

6.6 PROCESAMIENTO CERÁMICO

Para determinar las condiciones más adecuadas de sinterización del polvo cerámico sintetizado, inicialmente se realizaron curvas de prensado con el fin de determinar la presión óptima que garantice la mayor densidad en verde del material. Las curvas de contracción lineal relativa ($\Delta L/L_0$) y velocidad de contracción lineal ($d(\Delta L/L_0)/dT$), obtenidas por dilatometría, se utilizaron para analizar la sinterabilidad del compacto y para determinar la temperatura más adecuada de sinterización con el fin de garantizar la mayor densificación del producto final.

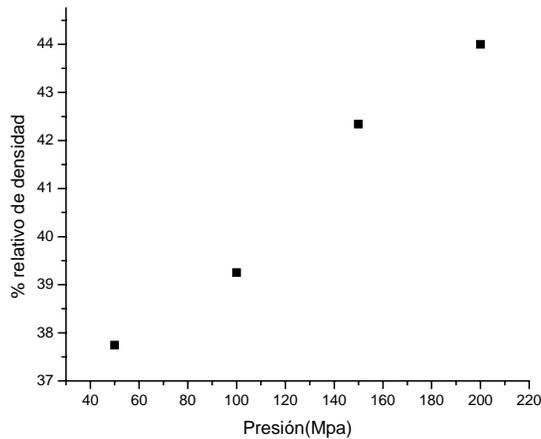
6.6.1 Curvas de prensado

La tabla 6.2 indica las densidades obtenidas para las muestras a las que se les realizó impregnación de cobalto. Las densidades en verde fueron muy bajas a pesar de los 200 Mpa utilizados para conformar las pastillas. Por este comportamiento de las muestras no se consideró la necesidad de obtener las curvas de prensado de las mismas ya que los valores de densidad obtenidos evidenciaba la presencia de gran porosidad en el material; esto llevó a concluir que la impregnación de cobalto realizada, para obtener una densificación óptima, no era muy efectiva.

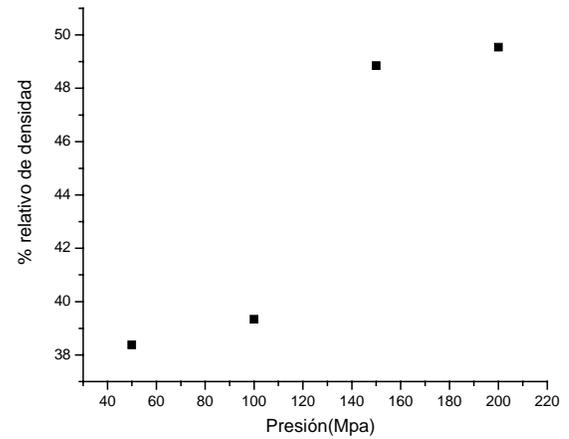
Las curvas de prensado de la figura 6.36 se obtuvieron, utilizando presión isostática para las muestras de los sistemas SCNT2AC y SCNT2AP (tabla 5.2.). A bajas presiones, 50Mpa, por ejemplo, se obtuvo poca densificación pero al aumentar la presión se incremento la densificación de las muestras. Entre 100 y 150 Mpa debió de presentarse el rompimiento de los aglomerados y reacomodamiento de las partículas, lo que permitió obtener una mayor densificación de la pastilla.

Tabla 6.2. Densidad en verde (ρ_v) y densidad relativa(ρ_r) de los polvos obtenidos por MPC y PCH, del material cerámico impregnado, compactado y sinterizado a 1300°C durante 1h.

NOMBRE	ρ_v (%)	ρ_v (g.cm ⁻³)	ρ_r (%)	ρ_r (g.cm ⁻³)
IMP 1	44.18	3.07	95.2	6.56
IMP2	41.58	2.89	97.8	6.73
IMP3	44.59	3.09	96.4	6.63
IMP7	47.27	3.28	94.7	6.51
IMP8	48.66	3.38	93.4	6.42
IMP9	56.68	3.96	97.0	6.60
IMP10	44.92	3.12	92.7	6.37
IMP11	43.87	3.04	85.0	5.83
IMP12	41.79	2.90	91.2	6.28
IMP 13	43.72	3.03	97.1	6.68
IMP 14	47.91	3.32	90.4	6.22
IMP 15	45.25	3.14	93.8	6.46



(a)



(b)

Figura 6.36. Curvas de prensado en verde para las muestras SCNT2AC (a) y SCNT2AP (b).

La diferencia de comportamiento de los compactos de las muestras sintetizadas por MPC y PCH, en esta zona, se debe, posiblemente, a que los aglomerados presentes en la última muestra son blandos y por lo tanto más fáciles de romper. Finalmente, en la zona entre 150 y 200 Mpa, figura 6.36, se obtuvo un buen “ordenamiento” de las partículas para la muestra obtenida por PCH ya que el aumento de la densificación de la misma es poca, con tendencia a estabilizarse. Lo contrario ocurre con las muestras obtenidas por MPC para las cuales aún se presenta una ganancia considerable de densidad al aplicar altas presiones. Por lo tanto, la presión óptima para conformar los compactos de las muestras SCNTA se encuentra en esta última zona.

6.6.2 Densificación

La densidad del polvo cerámico compactado (densidad en verde ρ_v) se obtuvo a través del método geométrico y por el método de Arquímedes (densidad relativa ρ_r) relacionando los valores experimentales con la densidad teórica del SnO₂ ($\rho_{\text{Teórica}} = 6.95 \text{ g/cm}^3$); los resultados obtenidos se indican en las tablas 6.2 y 6.3. Como se mencionó anteriormente, la densidad en verde de las muestras impregnadas (tabla 6.2) es relativamente baja y la densidad obtenida para los compactos, luego de la sinterización, no supera el 95% de la densidad teórica en la mayoría de ellos. Es decir, la porosidad presente en las muestras es alta, lo que afectará las propiedades eléctricas de los varistores de SnO₂, tal como se evidenciará más adelante (numeral 6.6.4.2 y 6.7.1.1).

La densidad en verde de los sistemas SCNTA, tabla 6.3, está alrededor del 47% de la densidad teórica y los compactos sintetizados por PCH presentan valores de densificación más homogéneos que los obtenidos por MPC. La densidad relativa obtenida para los compactos SCNTA luego de sinterizarlos es alta, superior al 97% de la densidad teórica, salvo para los sistemas SCNT05AC y

SCN05T1AC, los cuales presentaron valores inferiores al 97% de la densidad teórica.

Tabla 6.3. Densidad en verde (ρ_v) y densidad relativa(ρ_r) de polvos cerámicos obtenidos por MPC y PCH de muestras del sistema SCNTA compactadas y sinterizadas a 1350°C durante 1h.

<i>Muestra</i>	ρ_v (%)	ρ_v (g.cm ⁻³)	ρ_r (%)	ρ_r (g.cm ⁻³)
SCNT05AC	47.62	3.31	99.85	6.94
SCNT1AC	47.48	3.30	99.71	6.93
SCNT2AC	46.62	3.24	99.56	6.92
SCN05T1AC	45.90	3.19	93.97	6.53
SCN0T05AC	51.65	3.59	91.36	6.35
SCN0T1AC	47.19	3.28	96.41	6.70
SCN0T2AC	46.47	3.23	98.52	6.84
SCNT05AP	--	--	98.05	6.81
SCNT1AP	48.05	3.34	97.12	6.75
SCNT2AP	--	--	97.89	6.80
SCNT5AP	51.07	3.55	97.92	6.81
SCN05T1AP	49.49	3.44	98.27	6.83
SCN0T05AP	50.07	3.48	99.62	6.92
SCN0T1AP	49.78	3.46	98.02	6.81
SCN0T2AP	50.07	3.48	97.12	6.75

Al parecer el aluminio favorece la densificación de los sistemas SCN0TAC ya que al aumentar su concentración se incrementa el valor de ρ_r . Este aumento de la densidad final de la muestra se puede justificar considerando que hay un aumento en la concentración de vacancias de oxígeno, ocasionada por el alúmina, favoreciendo los procesos difusionales que llevan a una mayor densificación. Sin embargo en los sistemas de la misma composición obtenidos por PCH, SCN0TAP, la densidad relativa no aumenta con el incremento en la concentración de Al₂O₃; la densidad de estos materiales se mantiene estable alrededor del 98% de la densidad teórica.

6.6.3 Sinterabilidad de los polvos cerámicos: Estudios de dilatometría

Los estudios de densificación de los sistemas de interés se realizó utilizando ensayos de dilatometría a partir de las curvas de contracción lineal relativa ($\Delta L/L_0$) y de velocidad de contracción lineal ($d(\Delta L/L_0)/dT$).

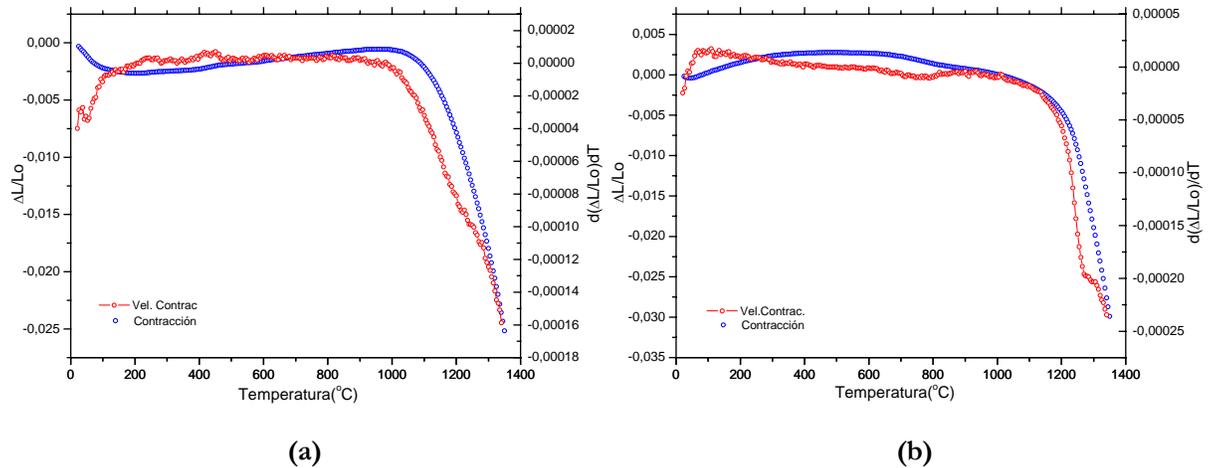


Figura 6.37 Curvas de contracción y velocidad de contracción obtenidas para muestras sintetizadas por PCH (a), y MPC(b) del sistema 98.35%Sn-1%Ti-0.05%Nb-0.5%Co-0.1%Al .

En la figura 6.37 se observa que los sistemas con 0.5% en moles de CoO no presentaron densificación apreciable debido a la poca cantidad de este óxido en las muestras. La impregnación realizada a las muestras sintetizadas, tanto por MPC como por PCH que contenían este porcentaje de Co, permitió obtener una mejor densificación de los compactos, figura 6.38, sin embargo, la densificación final no fue óptima tal como se mencionó en el numeral 6.6.2.

Por lo tanto, considerando la necesidad de optimizar los métodos de síntesis y de incrementar la cantidad de cobalto para obtener una mayor densificación de las muestras, se obtuvieron los sólidos, tal como se indicó en el numeral 6.2.3; a estas muestras se les realizaron ensayos dilatométricos que permitieron definir los

mecanismos de densificación que actuaban durante la sinterización de los sistemas SCNTA.

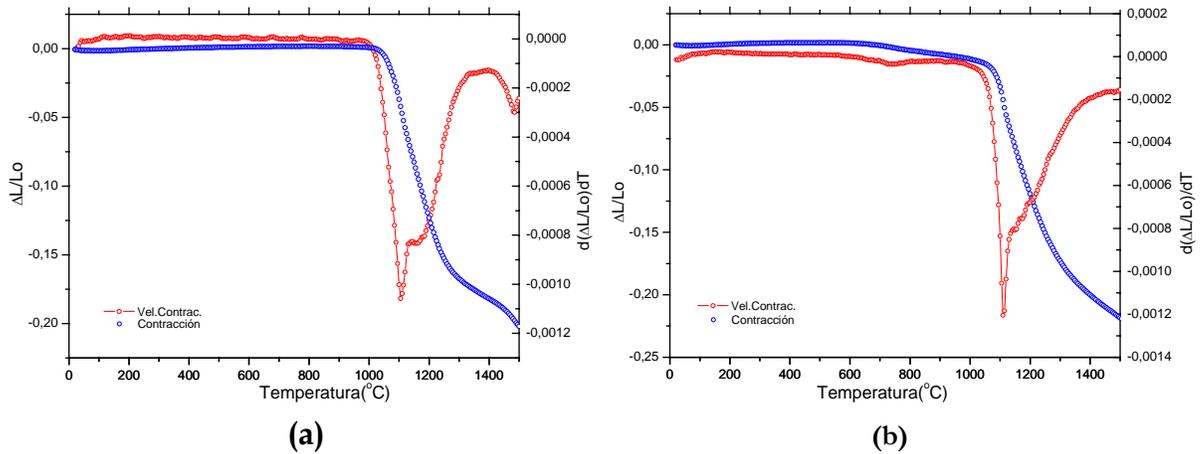


Figura 6.38 Curvas de contracción y velocidad de contracción de muestras impregnadas obtenidas por PCH (a), y MPC (b), del sistema 97.9%Sn-1%Ti-0.05%Nb-1%Co-0.05%Al .

Las figuras 6.39-6.40, y D1-D2 del anexo, ilustran las curvas de dilatometría obtenidas para los sistemas SCNTAC. En ellas se puede observar que entre 0 y 150°C hay una mínima contracción que se puede atribuir a la pérdida de humedad en los sistemas; entre 150 y ~990°C no hay contracción alguna de los sistemas. A partir de esta última temperatura, los sistemas empiezan a contraerse debido a la acción de los mecanismos de densificación aumentando la densidad de los sistemas que actúan a estas altas temperaturas.

Las curvas de contracción y velocidad de contracción, en función de la temperatura para los sistemas obtenidos por MPC, muestran claramente varias regiones bien definidas donde ocurren los diferentes mecanismos de densificación; la temperatura representativa a la que se presentan estos mecanismos de densificación se indica en la tabla 6.4.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

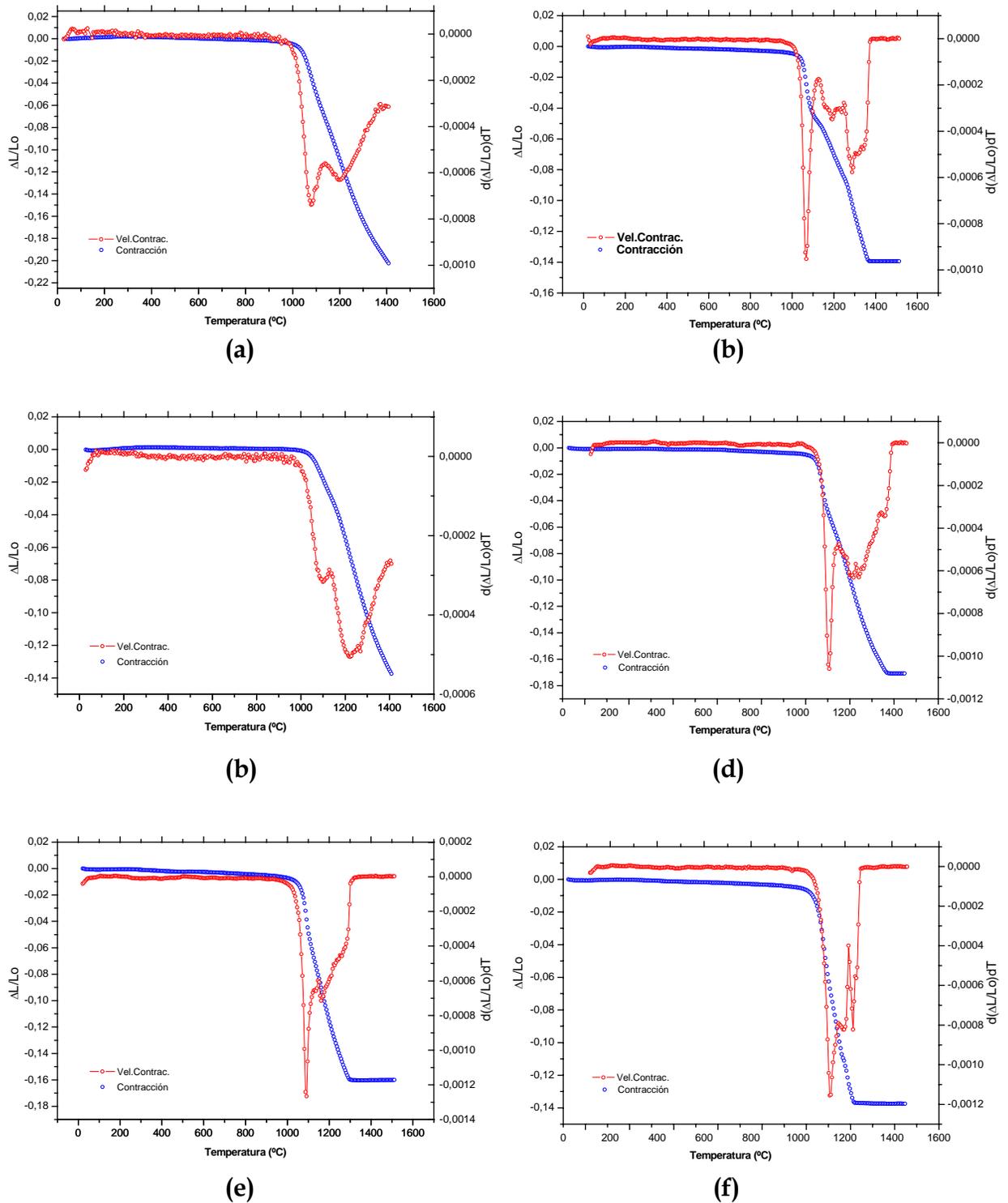


Figura 6.39. Curvas de contracción y velocidad de contracción de diferentes sistemas sintetizados por MPC: (a) SCNT05AC, (b) SCNT1AC, (c) SCNT2AC, (d) SCN0T05AC, (e) SCN0T1AC y (f) SCN0T2AC.

Tabla 6.4. Temperaturas representativas a las que ocurren los mecanismos de densificación (T_{md}) para los compactos del sistema SCNTA.

MUESTRA	T_{md1} (°C)	T_{md2} (°C)		T_{md3} (°C)
SCNT05AC	1078*	1203		
SCNT1AC	1068*	1193		1287
SCNT2AC	1098			1224*
SCN05T1AC	1091*	1181		
SCN0T05AC		1107*		1242 1357
SCN0T1AC		1092*	1162	1267
SCN0T2AC		1111*	1171	1211
SCNT05AP	1084*	1169		1234
SCNT1AP	1066*	1116	1141	
SCNT2AP	1074*	1174		1254
SCNT5AP	1068	1133*	1158	
SCN05T1AP		1106*		
SCN0T05AP		1149*		
SCN0T1AP		1112*		
SCN0T2AP		1140*		
SCN0T5AP		1120		1180*

*Temperatura de máxima contracción lineal

El mecanismo de densificación que actúa a temperaturas inferiores, o cercanas a $\sim 1090^{\circ}\text{C}$, T_{md1} , en la tabla 6.4, debe estar relacionado con el titanio ya que en sólidos de TiO_2 puro se presenta un mecanismo a 1000°C [24]. Es posible que a esta temperatura exista una alta concentración de defectos, destacándose vacancias de oxígeno y Ti^{4+} intersticiales, los que al difundir favorecerían la densificación [24]. El desplazamiento hacia 1090°C de este mecanismo se podría deber a la interacción del Ti^{4+} con otros cationes, principalmente con el Co^{2+} , y a la modificación de la naturaleza del enlace, ya que mientras en el Sn-O es covalente, en el TiO prima el carácter iónico.

En la tabla 6.4 y las figuras 6.39a, 6.39f y D1(anexo), se observa que la temperatura a la que ocurre el mecanismo de densificación relacionado con el titanio (T_{md1}) disminuye, tendiendo hacia los $\sim 1050^{\circ}\text{C}$ a medida que aumenta la concentración

de este cation en las muestras SCNxTiAC; lo anterior también se ha observado en las cerámicas policristalinas de (Sn,Ti)O₂ [24].

El mecanismo de densificación que ocurre entre 1100 y 1200°C, T_{md2}, corresponde al efecto del CoO en el sistema SCNTAC, figura 6.39. En sistemas SnO₂-CoO este mecanismo se presenta entre 1100 y 1300°C desplazándose hacia bajas temperaturas al aumentar la concentración de Co [25]. La densificación representada en las curvas de contracción, figura 6.39, en el rango de temperatura entre 1100 y 1200°C, puede ser atribuida a la sustitución de iones reticulares de Sn⁴⁺ por iones de Co²⁺ en el SnO₂, generándose vacancias de oxígeno según la siguiente reacción:



Por lo tanto, la generación de vacancias de oxígeno, a través de la reacción 6.8, facilita el transporte de masa por la red de SnO₂ promoviendo la densificación del material [26-27].

En los sistemas SnO₂-CoO, con concentraciones de cobalto de 1 y 2% en moles, se presentan dos picos en las curvas de velocidad de contracción lineal a ~1100 y ~1200°C. El pico principal, ubicado a ~1100°C, estaría relacionado con la difusión de vacancias individuales según la ecuación 6.8, mientras que el pico a ~1200°C (figura 6.39), de baja intensidad, estaría relacionado con el movimiento de asociaciones o “clusters” de vacancias [25].

Los mecanismo de densificación que actúan a temperaturas mayores a 1200°C (T_{md3}), en la figura 6.39, estarían relacionados con la presencia del Al³⁺ en la estructura del SnO₂. Si el Al₂O₃ presente en las muestras se disuelve sustitucionalmente en el SnO₂, crearía defectos aceptadores de electrones de acuerdo a la siguiente reacción:

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

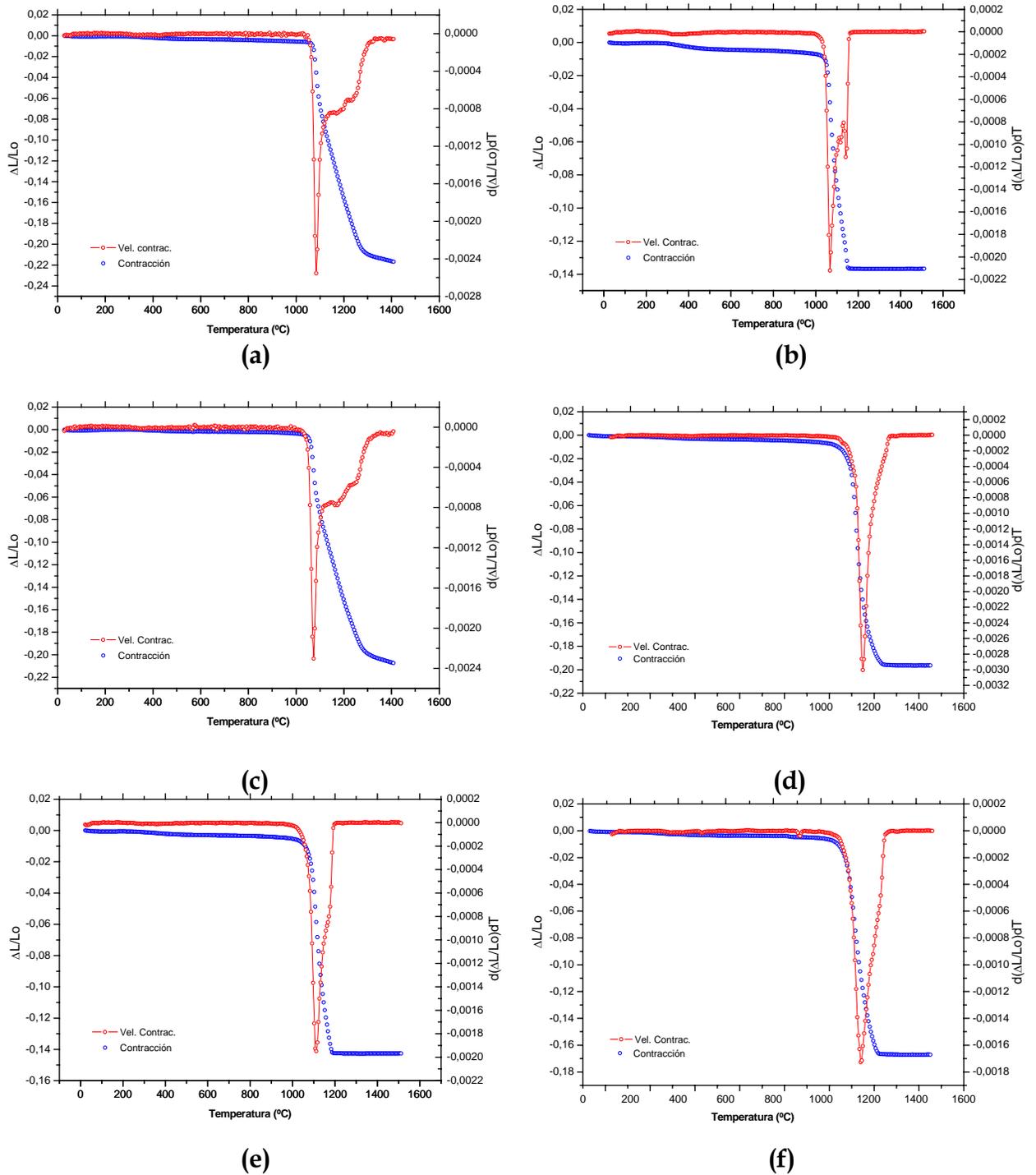


Figura 6.40. Curvas de contracción y velocidad de contracción de diferentes sistemas sintetizados por PCH: (a) SCNT05AP, (b) SCNT1AP, (c) SCNT2AP, (d) SCN0T05AP, (e) SCN0T1AP y (f) SCN0T2AP.



De acuerdo con la reacción 6.9, la concentración de vacancias de oxígeno existentes en el sistema aumentaría ya que previamente se habrían generado vacancias a través de la sustitución de Sn^{4+} por Co^{2+} .

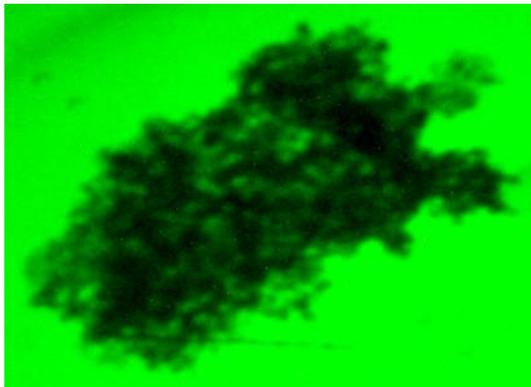
La figura 6.40 ilustra las curvas de contracción y velocidad de contracción de muestras sintetizadas por PCH; estas presentan una mejor densificación en comparación a las obtenidas por MPC. En las muestras SCNTxAP se observa la presencia de los mecanismos de densificación T_{md1} , T_{md2} y T_{md3} . En las curvas de contracción de la figura 6.40b y D2c no se observa claramente la influencia de los mecanismos de densificación asociados a la alúmina. Esto se puede deber, posiblemente, a la interacción de los cationes Al^{3+} y Co^{2+} que afectaría negativamente los mecanismos de densificación que ocurren a T_{md2} y T_{md3} , tal como se observa en la tabla 6.4. En las curvas de contracción y velocidad de contracción, figuras 6.40d a 6.40f de muestras que no contienen TiO_2 , son más evidentes los mecanismos de densificación asociados al Co^{2+} (T_{md2}).

Cuando la concentración de Al^{3+} es alta, muestras SCN0TxAP, aparece otro mecanismo por encima de $\sim 1150^\circ C$ tal como se observa en la figura 6.40f y se indica en la tabla 6.4; por lo tanto, el mecanismo de densificación relacionado con el ion Al^{3+} sólo se presenta en muestras SCN0TxAP con concentraciones de alúmina superiores al 0.2% en moles. En las muestras SCN0TxAP, el mecanismo de densificación que predomina es el debido a la acción del ion Co^{2+} en la red de SnO_2 (ecuación 6.8).

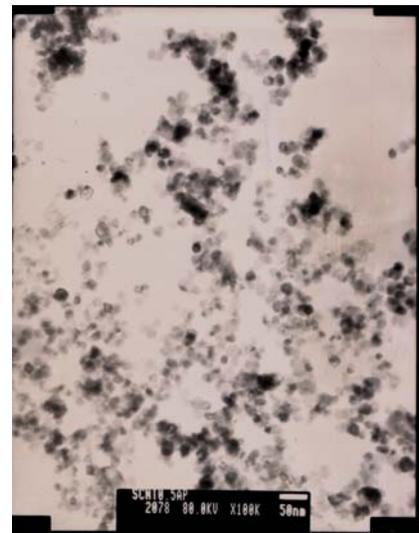
Con base en las curvas de dilatometría de las figuras 6.39 y 6.40 se pudo determinar que la temperatura óptima de sinterización, de los compactos cerámicos, era de $1350^\circ C$ ya que permitía obtener una mejor densificación de los mismos.

6.6.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Mediante MET se determinó que el polvo cerámico de los sistemas SCNTA presencia partículas menores a los 10nm (ver figura 6.40A(b)), con agrupamiento de aglomerados blandos tal como se observa en la figura 6.40A(a).



(a)



(b)

Figura 6.40A. Fotografías obtenidas por MET del sistema SCNT05A obtenido por (a)MPC y (b) PCH.

6.6.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El complemento del análisis microestructural de las muestras fue realizado utilizando MEB con el fin de obtener información sobre el tamaño y forma de partícula de los polvos cerámicos, y el tamaño de grano los compactos sinterizados.

6.6.5.1 MEB de muestras en polvo

Las fotografías de los polvos cerámicos sintetizados por MPC y PCH se ilustran en la figura 6.41.

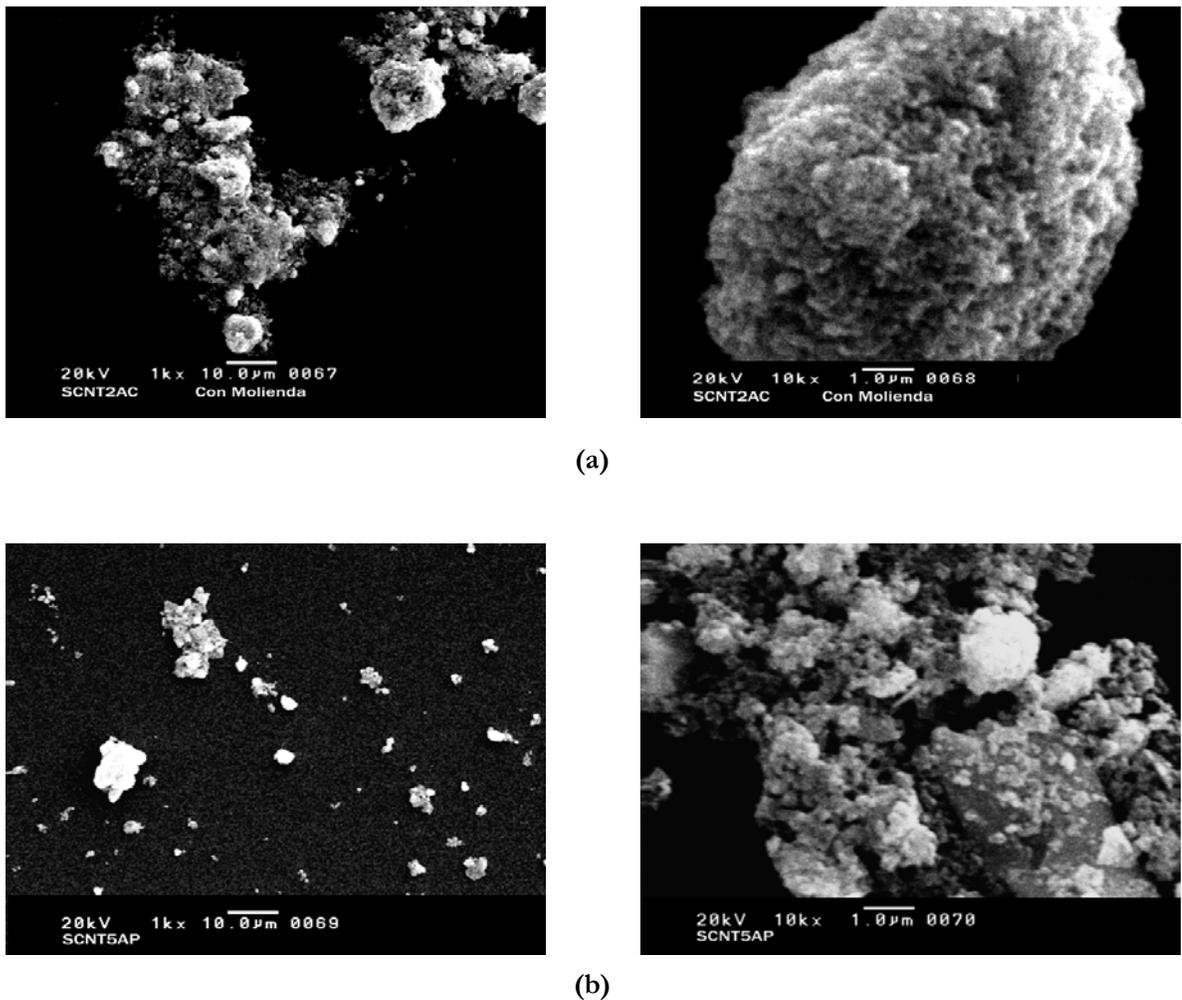


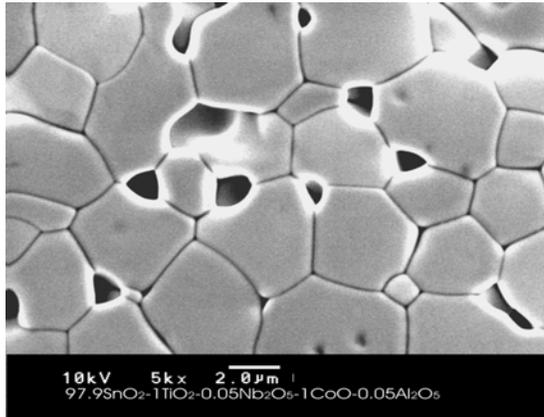
Figura 6.41. Fotografías obtenidas con MEB de polvos cerámicos sintetizados por (a) MPC, y (b) PCH.

En la muestra tratada térmicamente a 600°C se observa la presencia de aglomerados blandos, figura 6.41, tal que la distribución de tamaño de las partículas de los polvos calcinados es heterogénea y aparentemente las partículas de las muestras obtenidas por PCH presentan menor tamaño.

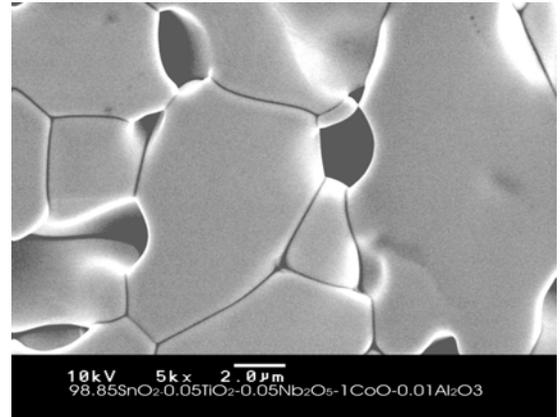
6.6.5.2 MEB de muestras impregnadas sinterizadas

Las figuras 6.42 y E1, muestran la microestructura de sólidos sinterizados de los compactos de muestras impregnadas, polvos obtenidos por los dos (2) métodos de síntesis utilizados. En ellas se observa que los sistemas no presentan buena densificación como era de prever de los resultados de densificación de las muestras en verde indicados en la tabla 6.2. Por consiguiente, la baja densificación de los dispositivos por presencia de porosidad, el crecimiento anormal de grano y la no uniformidad del tamaño de grano en las muestras, independiente del método de síntesis, no favorecen un buen comportamiento varistor de las muestras conformadas con esta materia prima.

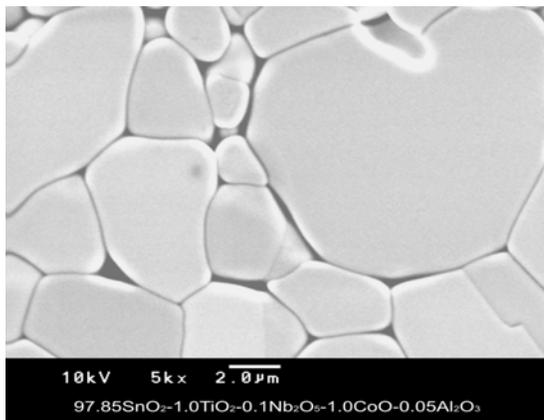
Con relación a los valores de tamaño de grano indicados en la tabla 6.5, se observa que las muestras obtenidas por PCH presentan un menor tamaño de grano en comparación a las obtenidas por MPC.



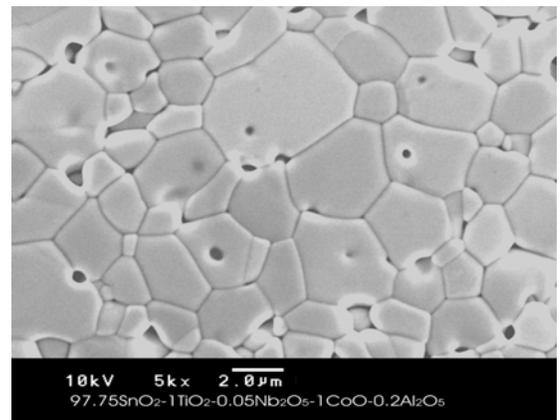
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.42. Fotografías obtenidas con MEB de muestras sinterizadas a 1300°C, durante 2h, conformadas con polvos cerámicos impregnados con cobalto que presentaban diferentes concentraciones de TiO_2 y Al_2O_3 . Los polvos cerámicos fueron sintetizados utilizando los métodos de (a,b) MPC y (c,d) PCH.

Tabla 6.5. Tamaño Medio de Grano (TMG) de muestras conformadas con polvos cerámicos impregnados y sinterizadas a 1300°C durante 2 h.

NOMBRE	TMG (μm)	Met. Síntesis
IMP 1	12.12	PCH
IMP2	12.30	PCH
IMP3	9.63	PCH
IMP7	7.62	PCH
IMP8	6.45	PCH
IMP9	4.30	PCH
IMP10	6.89	MPC
IMP11	12.12	MPC
IMP12	8.16	MPC
IMP 13	7.84	PCH
IMP 14	9.41	MPC
IMP 15	12.5	MPC

6.6.5.3 MEB de muestras con 1% en moles de Co: incorporación directa del cobalto

Las fotografías obtenidas con MEB del sistema SCN0TxA, donde se varió la cantidad de alúmina, se ilustran en las figuras 6.43-6.46. En la figura 6.43 se observa que la superficie de las muestras sin Ti^{4+} , SCN0TxAC, conformadas con polvos sintetizados por MPC, presentan buena densificación tal que al aumentar la concentración de Al_2O_3 se redujo la porosidad, ocasionando, por lo tanto un aumento de la densificación; además se observa una disminución en el tamaño medio de grano y la aparición de precipitados en el sólido que contenía 0.2% en moles de Al_2O_3 .

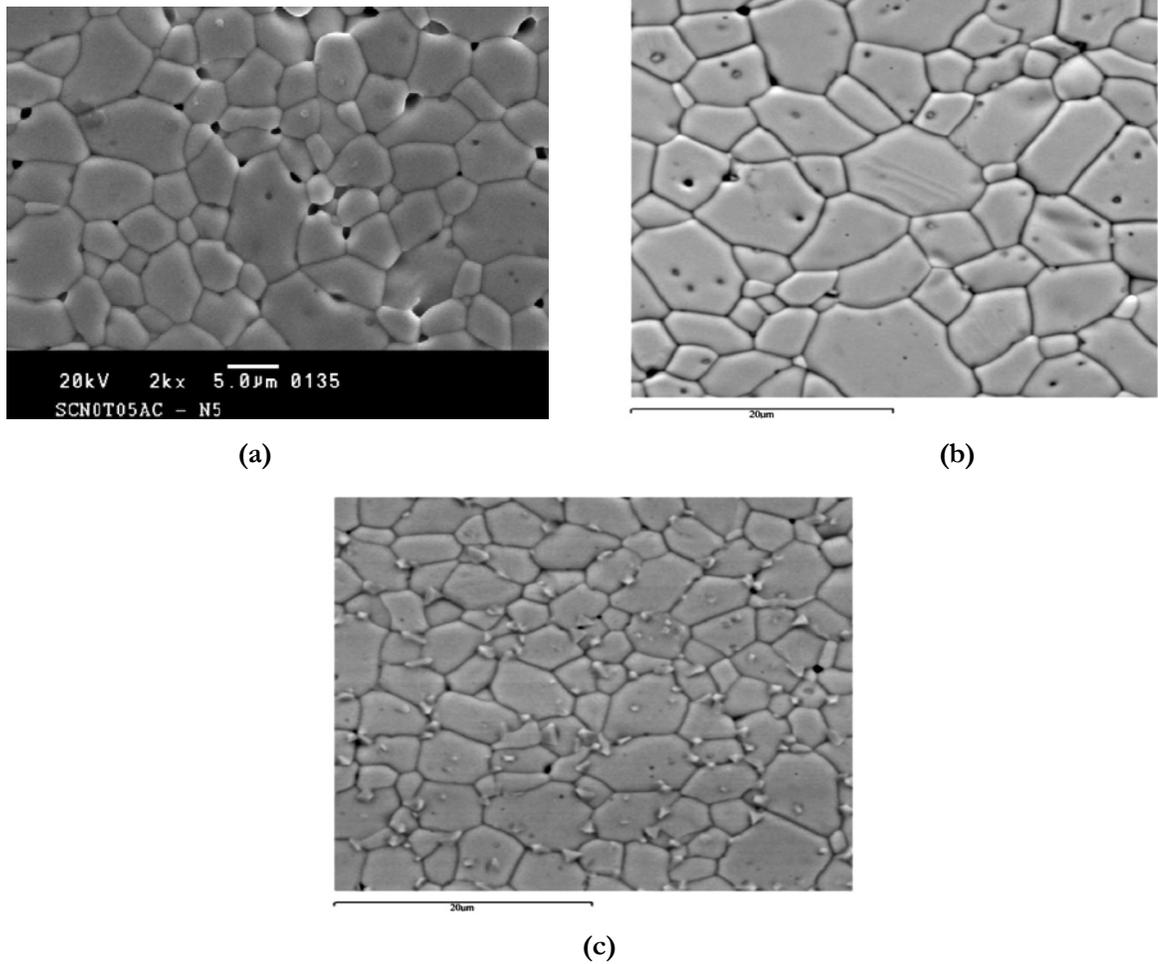


Figura 6.43. Fotografías obtenidas con MEB de la superficie de muestras sinterizadas a 1350°C durante 1h, que corresponden a los siguientes sistemas: (a) SCN0T05AC, (b) SCN0T1AC y (c) SCN0T2AC.

Los precipitados que se observan en la figura 6.43c, correspondientes al sistema SCN0T2AC, están situados en el contorno de grano, principalmente, y son ricos en Sn, Co y Al tal como lo ilustra un análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos x (EDS), figura 6.44; estos precipitados se asemejan a los encontrados en estudios previos por otros grupos de investigación[28-30].

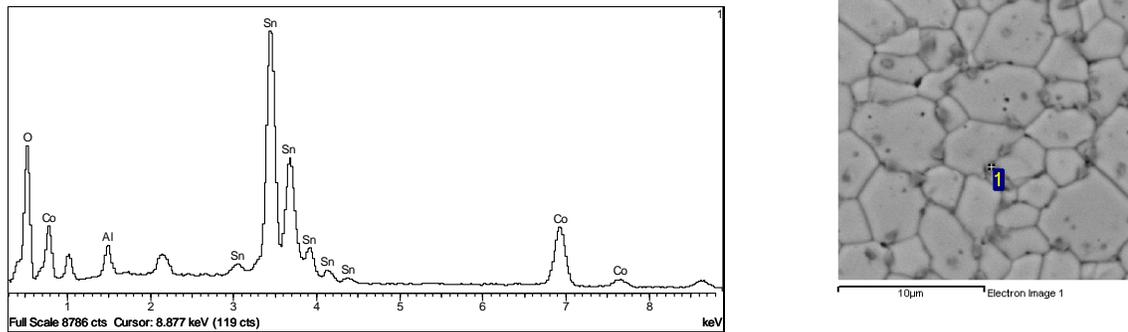


Figura 6.44. Espectro obtenido con microsonda, EDS, del contorno de grano de una muestra del sistema SCN0T2AC sinterizada a 1350°C durante 1h.

Las muestras del sistema en estudio, pero obtenidas por PCH, presentan características similares a las obtenidas por MPC tal como se observa en la figura 6.45. Sin embargo, el tamaño de grano obtenido es más uniforme y la influencia del Al_2O_3 es más evidente; comparando las microestructuras de las muestras indicadas en la figura 6.45 se nota una apreciable disminución en el tamaño de grano al aumentar la cantidad de alúmina presente en los sólidos del sistema SCN0TAP.

Los precipitados que se observan en la muestra SCNT2AP, figura 6.45c, probablemente se formaron después del ataque térmico a que se sometió la muestra y no son parte de la muestra original, tal como se indicará en el análisis de las características I-V de los sólidos sinterizados. Al aumentar la concentración de alúmina, los precipitados no aumentan en cantidad por lo que la formación de los precipitados no depende de la concentración de este catión.

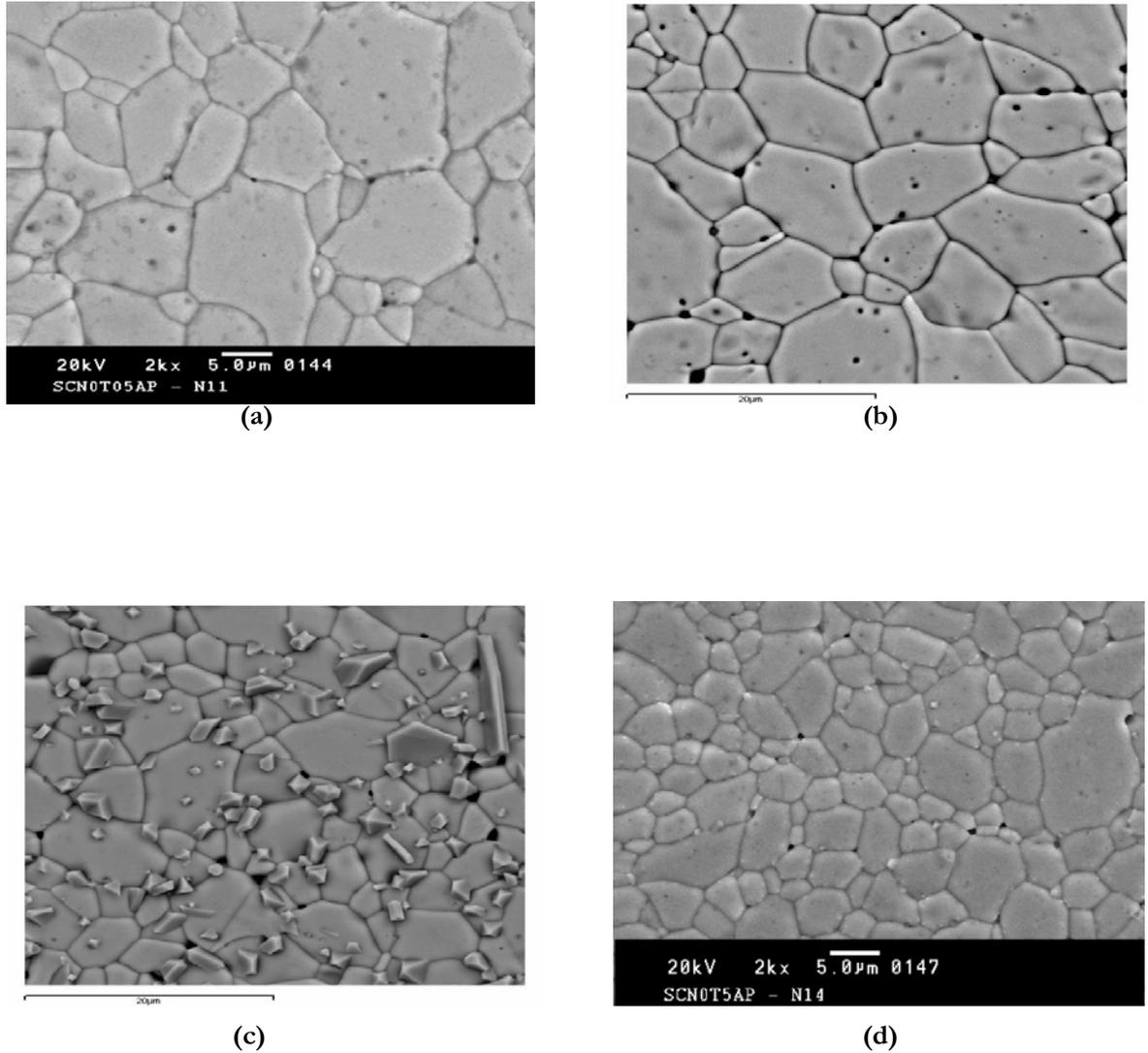


Figura 6.45. Fotografías obtenidas con MEB de la superficie de una pastilla sinterizada a 1350°C, durante 1h, de los siguientes sistemas: (a) SCN0T05AP, (b) SCN0T1AP, (c) SCN0T2AP y (d) SCN0T5AP.

La figura E3, ver anexo E, presenta una fotografía de la superficie de la muestra del sistema SCN0T5AP, con un aumento en 5Kx, donde los precipitados que se observaron fueron pocos, con tamaño pequeño y casi imperceptibles. Estos

precipitados, figura 6.45c, tienen una composición similar a los del sistema SCN0T2AC: ricos en estaño, cobalto y aluminio (ver figura 6.46).

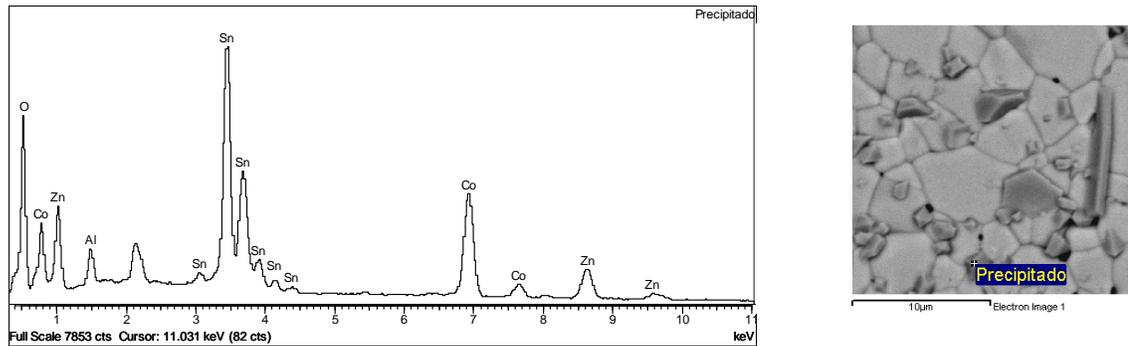


Figura 6.46. Espectro obtenido con microsonda, EDS, de los precipitados presentes en el sistema SCN0T2AP y que fue sinterizado a 1350°C durante 1h.

Las fotografías obtenidas con MEB del sistema SCNxT1A, muestras con diferente concentración de TiO_2 , y 0.1% en moles de Al^{3+} , se ilustran en las figuras 6.47-6.49. Comparando la microestructura de las muestras, SCN0T1AC y SCN05T1AC, figuras 6.43b y 6.47a respectivamente, se observa un aumento en el tamaño de grano al incrementar la concentración de TiO_2 , de cero a 0.5 molar; la presencia de TiO_2 en estos sistemas favorece el crecimiento de grano, contrario al efecto de la alúmina que lo inhibe. Es por esto que, cuando la concentración de TiO_2 se incremento a 1 molar, figura 6.47b, el grano no crece de manera apreciable debido, posiblemente, a la competencia entre los efectos del TiO_2 y la Al_2O_3 por aumentar o disminuir el tamaño de grano, respectivamente.

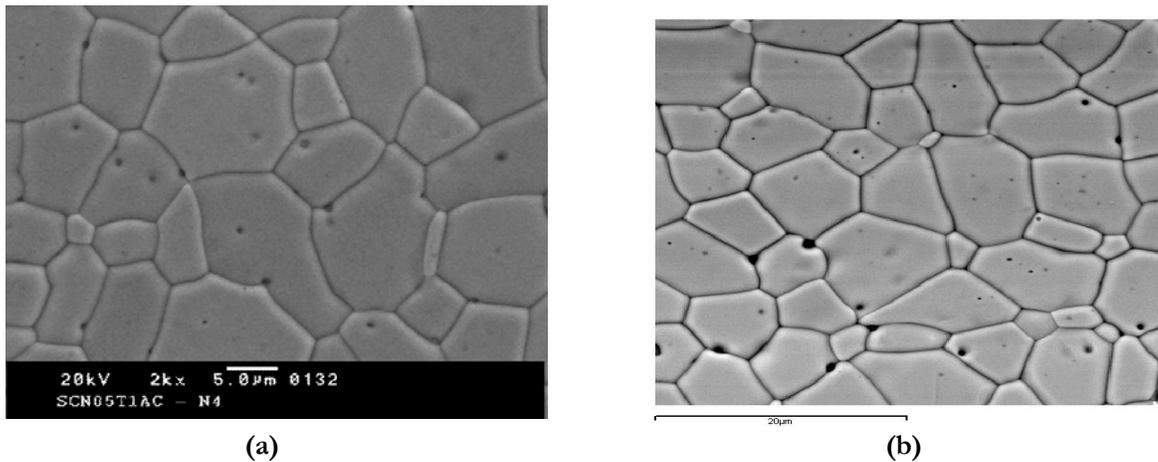


Figura 6.47. Fotografías obtenidas con MEB de las superficies de muestras sinterizadas a 1350°C, durante 1h, de los sistemas: (a)SCN05T1AC y (b)SCNT1AC.

Los espectros EDS obtenidos de la muestra SCNT1AC, figura 6.48, muestran datos de diferentes regiones de la misma. La región oscura es rica en Sn, Co, Ti y Al, (porcentajes de 32.7, 25.2, 2.3, 3.3%, respectivamente), como lo ilustra la figura anexa E4 . El contorno de grano de esta muestra presenta una composición similar a la del grano, siendo evidentes solamente los picos de Sn y O. Esto se puede deber a que la técnica de análisis EDS, acoplada a MEB, no permite analizar pequeñas zonas de la muestra con elevado grado de exactitud, por lo contrario, el análisis realizado en el contorno de grano y en el interior del grano, figura 6.48, indica que el SnO₂ es el compuesto con mayor presencia en donde se realizó el análisis.

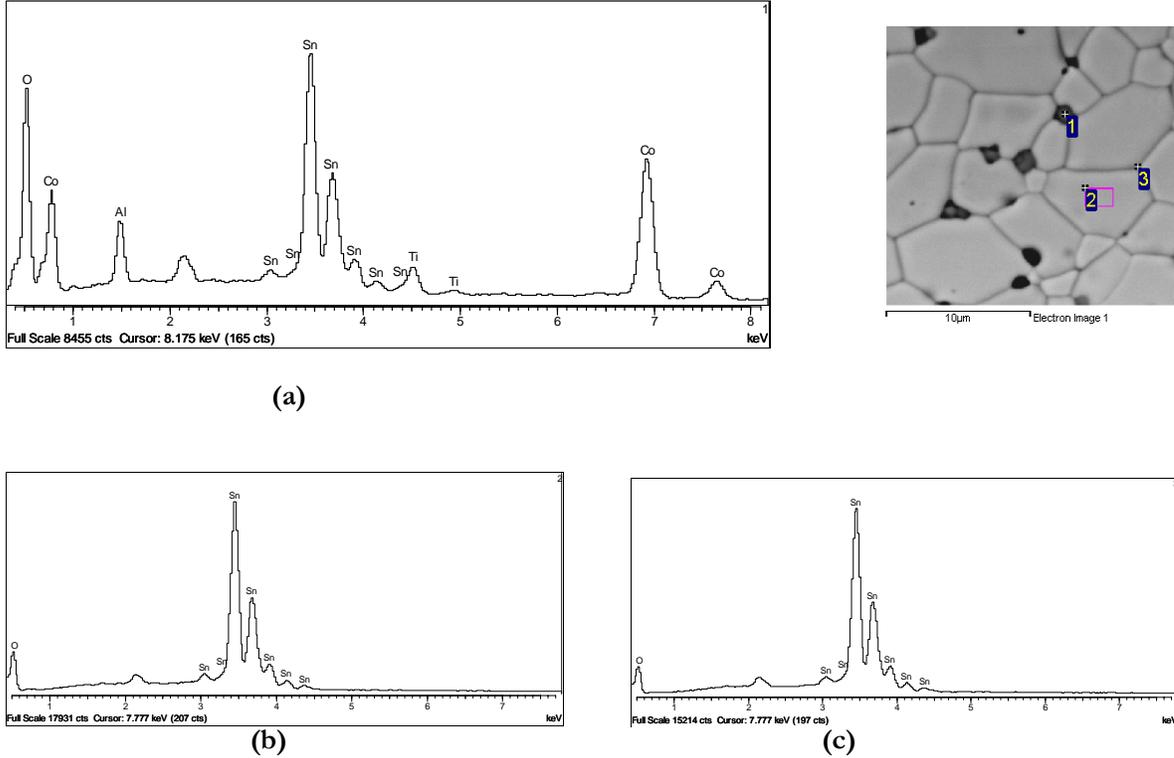


Figura 6.48. Espectros obtenidos con microsonda del MEB en: (a) región oscura, (b) grano y (c) contorno de grano del sistema SCNT1AC sinterizado a 1350°C durante 1h.

Las figuras 6.49 y 6.45b, ilustran la microestructura de los sistemas obtenidos por PCH, muestras que contenían diferente cantidad de TiO_2 . Estos sistemas presentan características similares a los obtenidos por MPC, figura 6.47; el tamaño de grano aumenta a medida que se incrementa la cantidad de TiO_2 . Además, existen poros inter e intragranular y vacíos causados por el desprendimiento de granos durante el pulido.

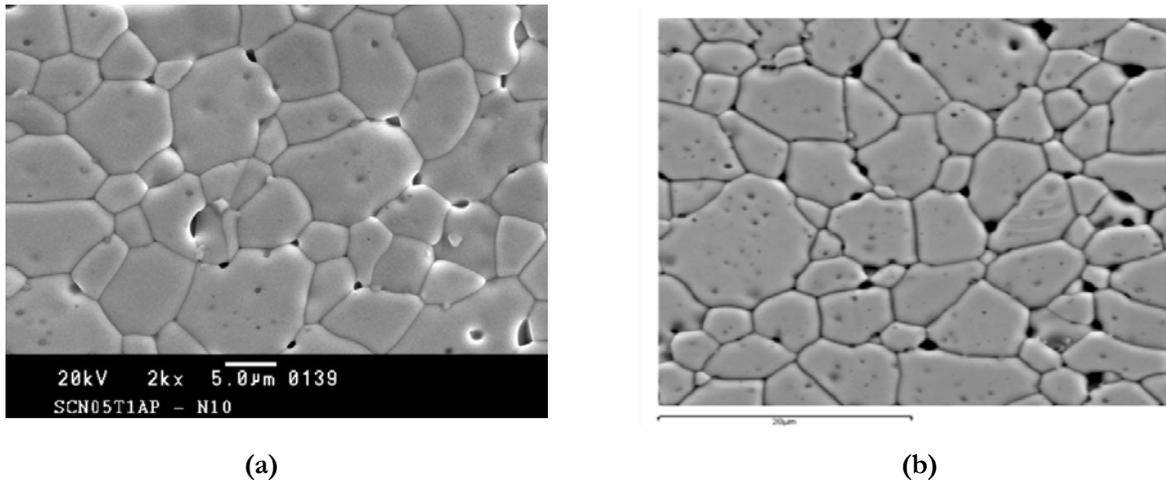


Figura 6.49. Fotografías obtenidas con MEB de los sistema (a) SCN05T1AP y (b) SCNT1AP sinterizados a 1350°C, durante 1h, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

La microestructura de las muestras con 1% en moles de TiO_2 , a las que se les varió la concentración de alúmina, se ilustran en las figuras 6.50 y 6.51. Las muestras obtenidas utilizando polvos cerámicos sintetizados por MPC, figura 6.50, muestran una disminución en el tamaño de grano al incrementar el contenido de alúmina; aunque es mayor en comparación con las que no tenían TiO_2 (figura 6.45). Las muestras obtenidas utilizando la materia prima sintetizada por PCH, figura 6.51, presentan características similares en cuanto a tamaño de grano y porosidad al compararlas con las muestras obtenidas por MPC.

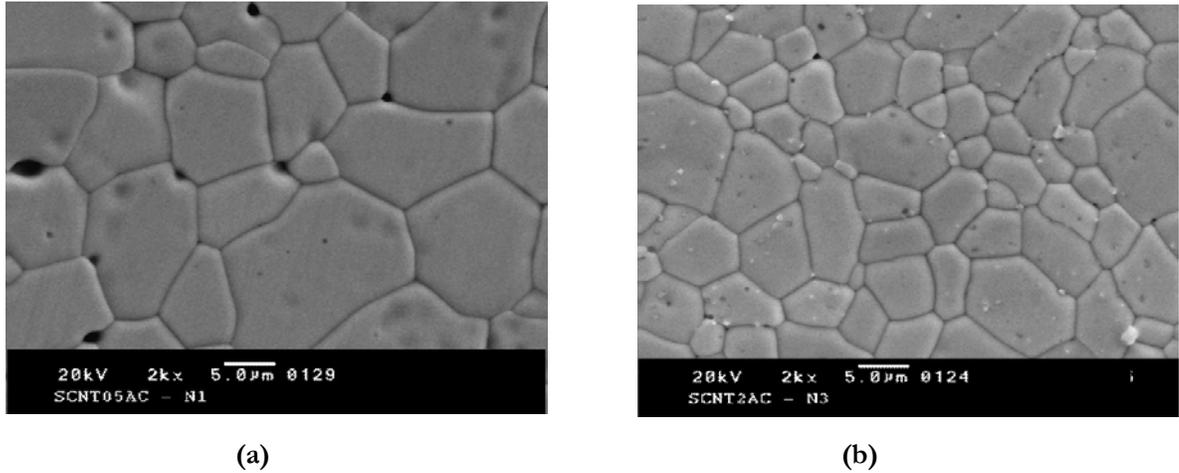


Figura 6.50. Fotografías obtenidas con MEB de los sistemas (a) SCNT05AC y (b) SCNT2AC, sinterizados a 1350°C, durante 1h, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Por otra parte, el efecto de la molienda de la materia prima sobre la microestructura de las muestras sinterizadas se puede observar en la figura 6.52. Las muestras a las que no se les realiza molienda la microestructura es muy porosa, diferente a lo que sucede con las muestras que se conformaron utilizando materia prima molida, la microestructura presenta porosidad baja y por lo tanto buena densificación.

Finalmente, se observa en el mapeo elemental que se le realizó a la muestra SCNT2AP, utilizando la microsonda (figura 6.53), que los aditivos y dopantes que componen los sistemas SCNTA están distribuidos homogéneamente en la muestra.

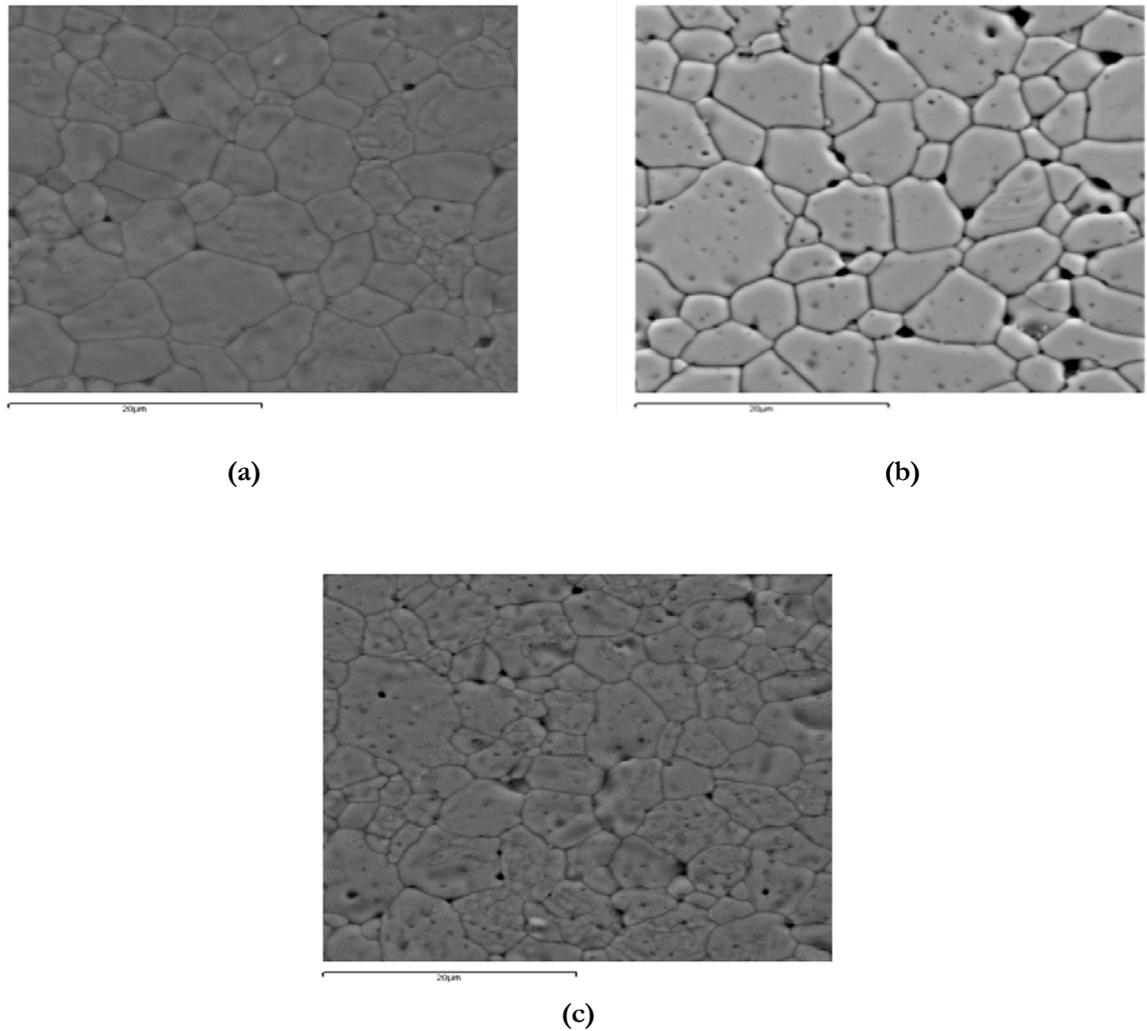


Figura 6.51. Fotografías obtenidas con MEB de los sistemas: (a) SCNT05AP, (b) SCNT1AP y (c) SCNT2AP sinterizados a 1350°C, durante 1h, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

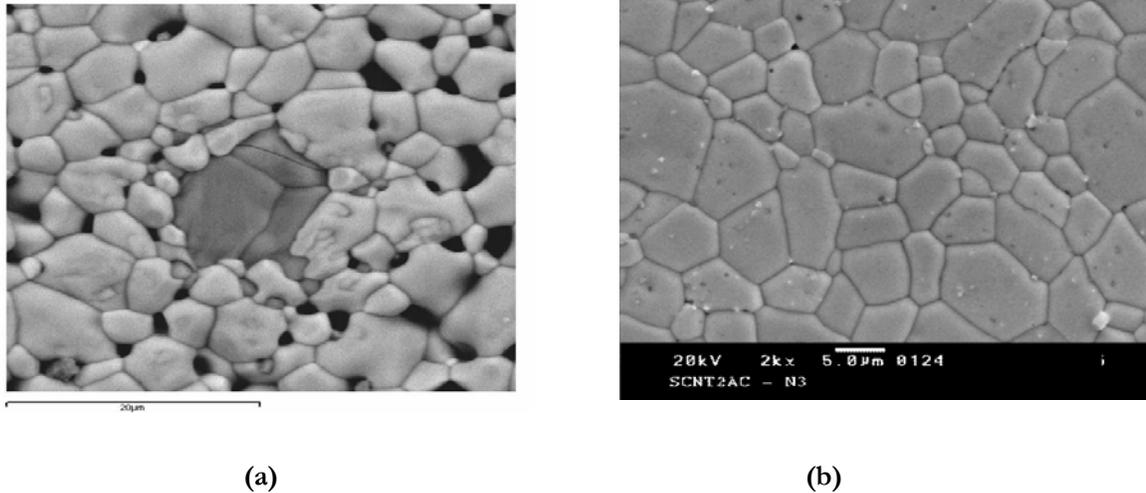


Figura 6.52. Fotografías obtenidas con MEB del sistema SCNT2AC sintetizado por MPC, sin molienda (a) y con molienda (b), sinterizados a 1350°C, durante 1h, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Con base en lo enunciado anteriormente se puede concluir que a medida que se incrementa la cantidad de aluminio en los sistemas SCNTA, sintetizados por MPC y PCH con 0 y 1% en moles de TiO_2 , se produce una disminución en el tamaño de grano, tabla 6.6. Por lo tanto, una de las funciones del aluminio sería controlar el crecimiento de grano. Este resultado se puede relacionar con los datos obtenidos con espectroscopía FTIR, numeral 6.4.2 y 6.4.3, donde se mencionó que el enlace Sn-O se ve fortalecido por la presencia del Al_2O_3 , lo que dificultaría la difusión del oxígeno y por lo tanto el crecimiento de grano. Lo contrario ocurriría con la adición de TiO_2 ; el tamaño de grano se incrementa al incorporar el Ti debido a que se debilita el enlace Sn-O, y se facilita por lo tanto la difusión del oxígeno.

En las muestras analizadas se observan dos tipos de precipitados tal como los que se pueden ver en las figuras 6.45c, 6.50b y E4(anexo). Estos precipitados se generarían, posiblemente, por el exceso de alúmina en los sistemas o por el ataque

térmico realizado a los sólidos sinterizados para resaltar los bordes de grano; aparentemente durante el ataque se produce “expulsión” de material de la matriz de estaño como se observa en la figura E6 del anexo. La influencia en las propiedades varistoras de estos precipitados se discutirá más adelante. (numeral 6.7.1.2).

Tabla 6.6. Tamaño Medio de Grano (TMG) de los sistemas SCNTA sinterizados a 1350°C durante 1 h.

NOMBRE	TMG (μm)
SCNT05AC	13.46
SCNT1AC	10.38
SCNT2AC	8.36
SCN05T1AC	12.16
SCN0T05AC	7.43
SCN0T1AC	6.66
SCN0T2AC	6.14
SCNT05AC	12.44
SCNT1AP	10.51
SCNT2AP	7.42
SCNT5AP	5.44
SCN05T1AP	9.76
SCN0T05AP	10.71
SCN0T1AP	9.05
SCN0T2AP	7.16
SCN0T5AP	5.25

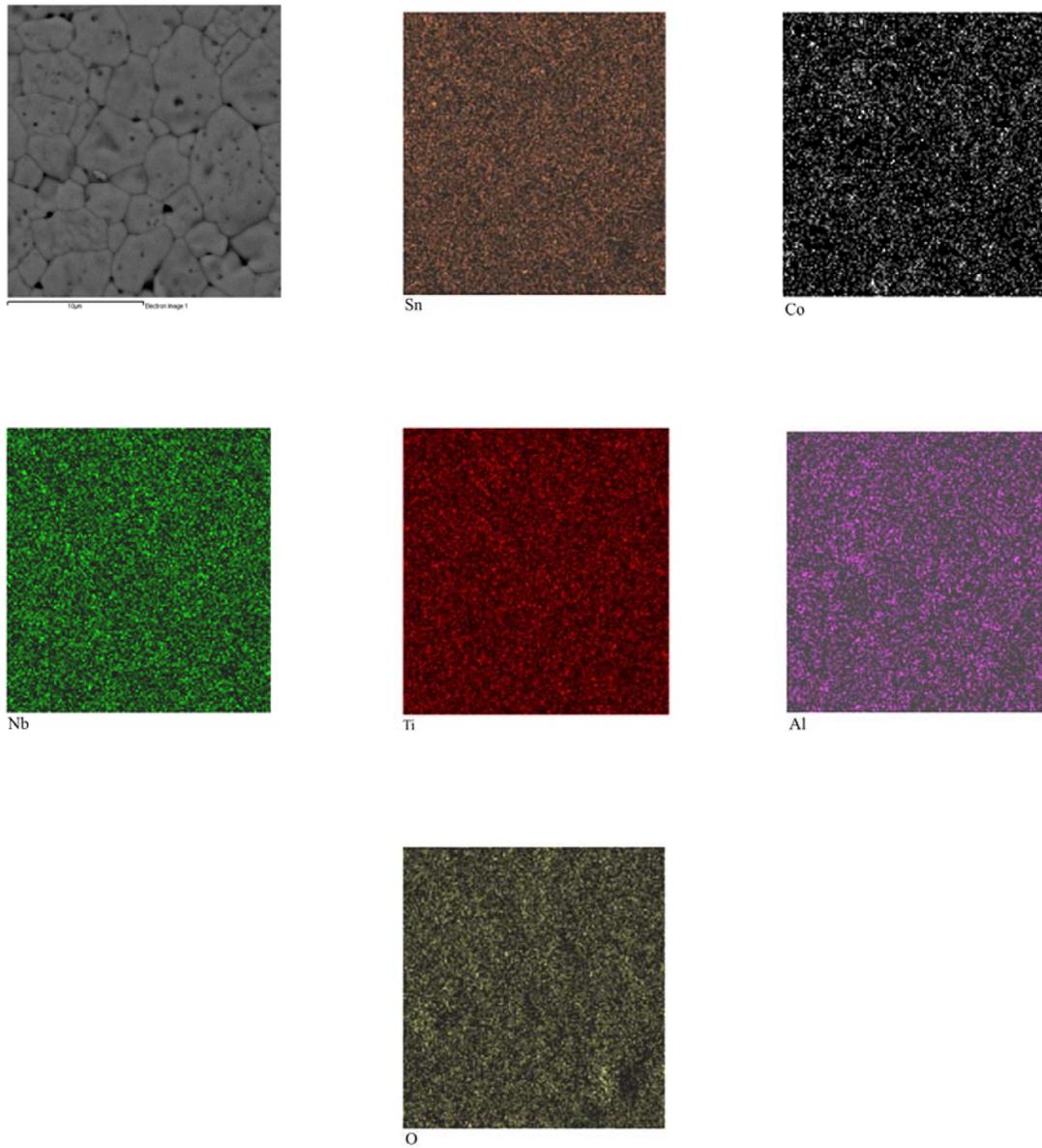


Figura 6.53. Mapeo de los principales elementos que existen en el del sistema SCNT2AP, utilizando la microsonda incorporada al MEB. En la parte inferior de cada mapeo se indica a qué elemento corresponde.

6.7 CARACTERIZACIÓN ELECTRICA

6.7.1 Medidas de Tensión - Corriente

Medidas de tensión-corriente fueron realizadas para determinar el coeficiente de no linealidad (α), campo eléctrico (E_x), corriente de fuga y voltaje de barrera (V_b).

6.7.1.1 Medidas de Tensión - Corriente para las muestras impregnadas

La figura 6.54, muestra las curvas características del logaritmo de la densidad de corriente en función del logaritmo del campo eléctrico de muestras conformadas utilizando los polvos cerámicos impregnados.

Estos dispositivos presentan comportamiento varistor pero para bajos valores de campo eléctrico se observa dispersión en los datos obtenidos, ocasionado principalmente por la porosidad presente en las muestras y que afecta las propiedades eléctricas de los sistemas basados en SnO_2 , tal como lo indican los valores de los parámetros eléctricos de la tabla 6.7. El coeficiente de no-linealidad (α), obtenido presenta altos valores y las corrientes de fuga son del orden de los microamperios, pero la reproducibilidad de estas características eléctricas, tabla 6.7, se dificulta por la existencia de alta porosidad en las muestras sinterizadas a 1300°C durante 2 horas.

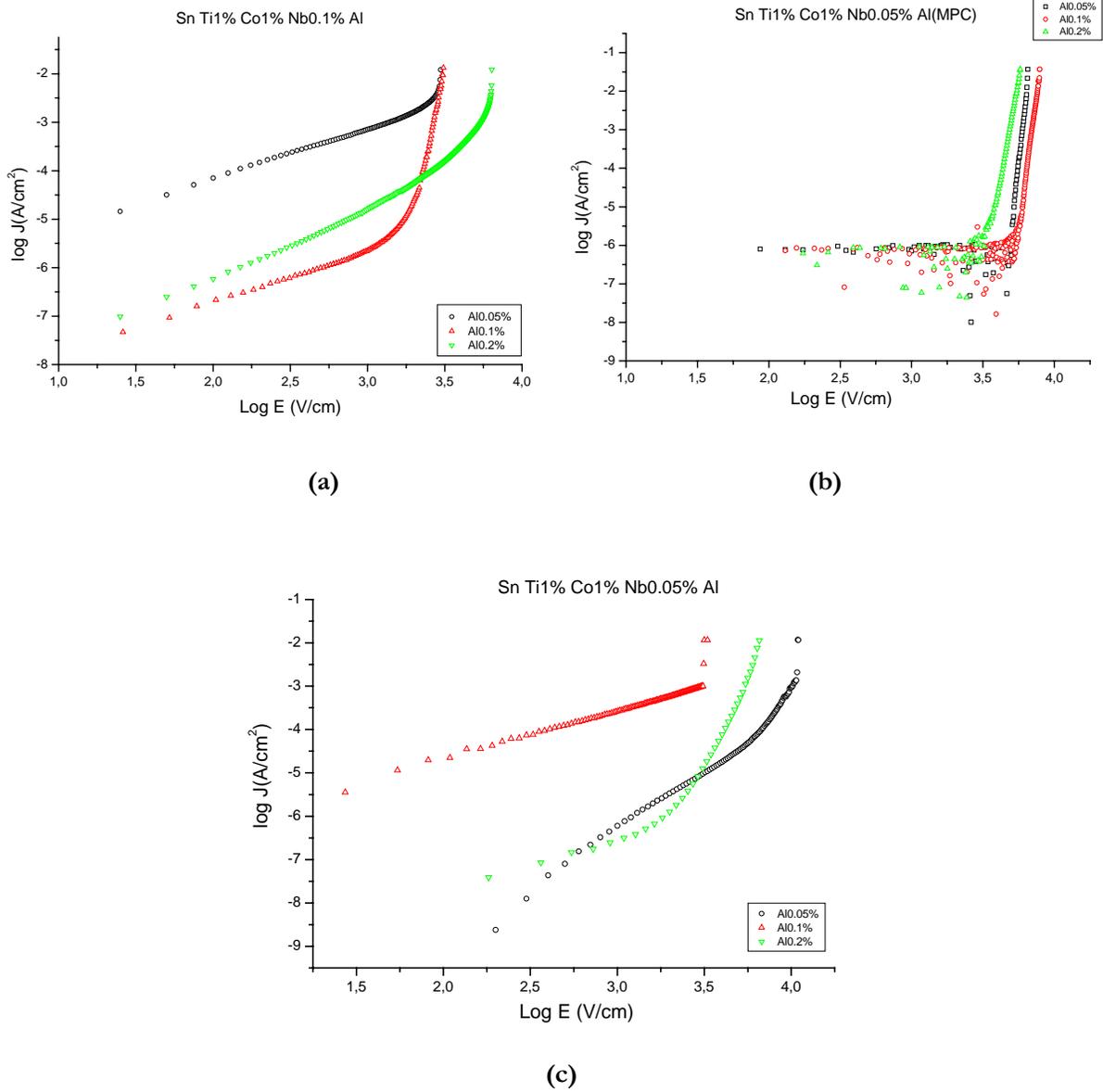


Figura 6.54. Gráficos $\log J$ versus $\log E$ de muestras conformadas con los polvos cerámicos impregnados, obtenidas por PCH(a,c) y MPC(b), y sinterizadas a 1300°C

Tabla 6.7. Medidas de coeficiente de no linealidad(α), campo de ruptura E_r , y corriente de fuga(I_f) para las muestras conformadas con polvos impregnados.

Nombre	α	E_r (V/cm)	I_f (mA/cm ²)
IMP 1	2.13	1400	0.57
IMP2	15.97	2686	0.01
IMP3	10.39	5475	0.22
IMP7	31.32	6700	0.04
IMP8	37.30	3081	0.50
IMP9	12.43	5454	0.04
IMP10	31.75	5565	0.21x10 ⁻³
IMP11	24.66	6443	0.17x10 ⁻³
IMP12	20.16	4391	0.13x10 ⁻³
IMP 13	---	---	---
IMP 14	---	---	---
IMP 15	25.21	8041	0.32x10 ⁻³

6.7.1.2 Medidas de Tensión - Corriente de muestras con 1% en moles de Co: incorporación directa del cobalto

Las curvas características de densidad de corriente versus campo eléctrico del sistema SCN0TxA, donde se varió la cantidad de alúmina, se ilustran en la figura 6.55; estas muestras presentaron un comportamiento no lineal. Para las muestras obtenidos por MPC, figura 6.55a, existe una concentración óptima donde se obtiene un alto valor de α y una corriente de fuga pequeña. En la tabla 6.8 se observa que cuando la muestra contiene 0.1% en moles de Al₂O₃ se obtiene un α de 25.07 y una corriente de fuga (I_f) de 0.07mA/cm²; y al incrementar la concentración de aluminio, no se obtuvieron mejores características eléctricas debido a que los

precipitados que se conforman en el sistema SCN0T2AC toman los átomos metálicos segregados a su alrededor.

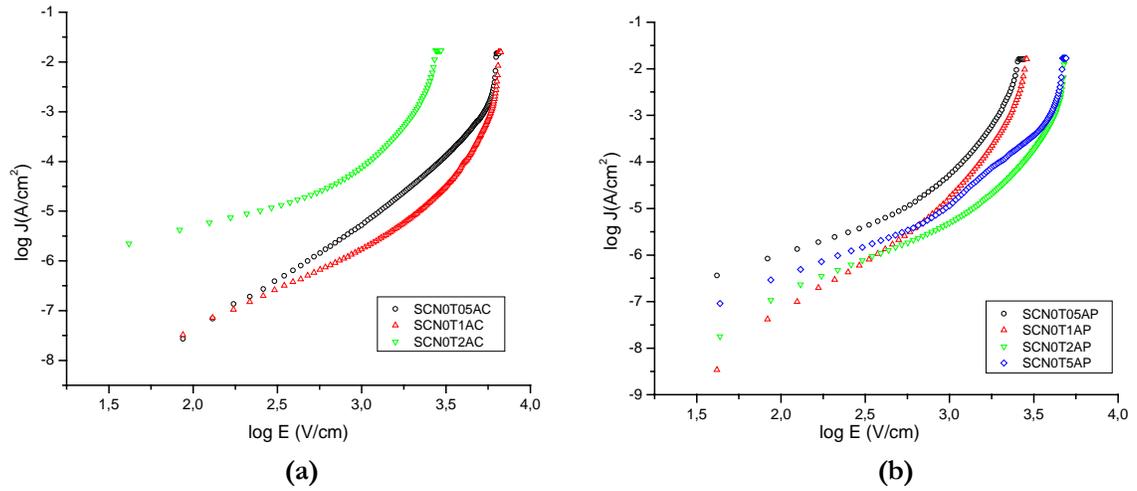


Figura 6.55. Gráficos log J versus log E del sistema SCN0TA, obtenidos por (a) MPC y (b) PCH, y sinterizado a 1350°C durante 1h.

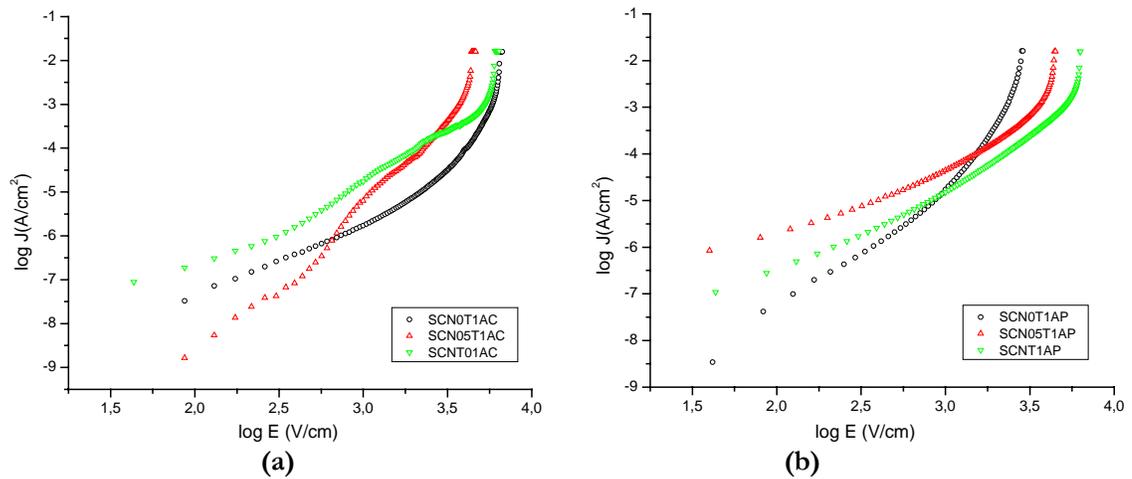


Figura 6.56. Gráficos de log J versus log E del sistema SCN_xT1A, obtenidos por (a) MPC y (b) PCH, y sinterizado a 1350°C durante 1h.

Tabla 6.8. Medidas de coeficiente de no linealidad(α), campo de ruptura E_r , y corriente de fuga(I_f) de muestras sinterizadas a 1350°C durante 1h.

Muestra	α	E_r(V/cm)	I_f(mA/cm²)	V_b(V/cm)
SCNT05AC	8.10	2809	0.22	3.78
SCNT1AC	14.24	5304	0.31	5.50
SCNT2AC	10.21	3217	0.20	2.69
SCN05T1AC	12.30	3739	0.14	4.54
SCN0T05AC	12.40	5391	0.20	4.00
SCN0T1AC	25.07	5869	0.07	3.90
SCN0T2AC	8.39	2083	0.22	1.28
SCNT05AP	14.7	3410	0.07	4.24
SCNT1AP	17.89	5087	0.27	5.34
SCNT2AP	21.7	6330	0.09	4.69
SCNT5AP	16.45	4416	0.09	2.40
SCN05T1AP	9.68	3520	0.27	3.43
SCN0T05AP	9.33	1958	0.09	2.10
SCN0T1AP	11.83	2291	0.09	2.07
SCN0T2AP	18.53	4217	0.07	3.02
SCN0T5AP	17.97	3956	0.16	2.08

Por lo tanto, en la interfase entre los granos y puntos triple, donde se ubican los precipitados, se generan barreras de potencial no activas. La conducción que se da a través de estas barreras no activas es responsable del aumento en la corriente de fuga y del deterioro, en general, de las propiedades eléctricas del varistor SCN0TxAC[31].

Para las muestras sintetizadas por PCH, figura 6.55b, se observa que la corriente de fuga disminuye con el aumento de la composición de Al_2O_3 , acompañado del incremento en el coeficiente de no-linealidad y campo de ruptura, E_r . La composición para la que se obtuvo el mayor valor de α (18.53) y bajo valor de I_f (0.07mA/cm²) fue para el sistema SCN0TxAP con una concentración de 0.2% en moles de Al_2O_3 .

El aumento en la concentración de alúmina en el sistema SCN0TxA, obtenido a partir de los dos métodos de síntesis, lleva a un incremento en el coeficiente de no-linealidad para cierta concentración de este compuesto. Para las muestras estudiadas, la concentración ideal de alúmina dependió de si habían sido conformadas con polvos cerámicos obtenidos por MPC o PCH; los valores fueron de 0.1 y 0.2% si los polvos fueron sintetizados por MPC o PCH, respectivamente. Para estos valores de concentración se obtuvieron los parámetros eléctricos más destacados como se observa en la tabla 6.8.

Las curvas características de densidad de corriente en función del campo eléctrico para el sistema SCNxT1A, donde se varió la cantidad de titanio, se ilustran en la figura 6.56. Los parámetros eléctricos de la tabla 6.8, obtenidos para los sistemas SCNxT1AC, indican que el coeficiente de no-linealidad máximo (α_{\max}) se obtiene cuando la muestra no posee TiO₂; a su vez el sistema SCN0T1AC posee el menor valor de I_f . Como se ha mencionado, a medida que se incrementa la concentración de TiO₂ el tamaño medio de grano aumenta, causando una reducción en el valor de E_r ; el crecimiento de grano ocasiona una disminución en el número de barreras, lo que conlleva a una disminución en el campo de ruptura (E_r).

Las muestras obtenidas por PCH, figura 6.56b, que evidencian un crecimiento en el grano como se discutió en 6.6.4.3, presentaron un aumento en el E_r a medida que incremento la concentración de TiO₂. Era de esperarse que el sistema SCNT1AP presentara un E_r menor al obtenido en el sistema SCN0T1AP (2291 V/cm) , ya que el tamaño de grano en el primero es mayor que en el segundo. A pesar de su alto valor de campo de ruptura ($E_r= 5087$ V/cm), el coeficiente de no-linealidad α , de mayor valor se obtuvo para el sistema SCNT1AP. Independiente de lo anterior, el sistema SCN0T1AP presenta un comportamiento adecuado como varistor de bajo

voltaje: campo de ruptura bajo y corriente de fuga pequeña ($E_r = 2291$ V/cm, $I_f = 0.09$ mA/cm² y $\alpha = 11.83$).

La presencia de 0.1% en moles de alúmina en los sistemas sintetizados por PCH, donde se varió la cantidad de titanio (figura 6.56b), no permitió determinar claramente la influencia del titanio. Posiblemente, el aumento en el campo de ruptura se pueda atribuir al incremento en el voltaje de barrera a medida que se aumenta la concentración de titanio, tabla 6.8.

Las curvas características de densidad de corriente en función del campo eléctrico del sistema SCNTxA, donde se varió la cantidad de Al₂O₃, se ilustran en la figura 6.57. Para las muestras sintetizadas por MPC se observa que al incrementar la concentración de alúmina se incrementa el E_r . Cuando la concentración de Al₂O₃ fue del 0.2% en moles esta relación no se cumplió a pesar de la disminución del tamaño de grano. Al parecer el porcentaje óptimo de alúmina, para los sistemas varistores basados en óxido de estaño estudiados, está alrededor del 0.1% en moles de alúmina ya que para este valor se obtuvo el mejor valor de coeficiente de no-linealidad, $\alpha = 14.24$.

En las muestras obtenidas por PCH del sistema SCNTxAP, figura 6.56b, se observó claramente la influencia del aluminio ya que el comportamiento de los resultados de E_r se pueden relacionar muy bien con la disminución en el tamaño de grano de las cerámicas al incrementar el contenido de Al₂O₃; se obtuvieron valores que van desde $E_r = 3410$ V/cm, para el sistema SCNT05AP, hasta $E_r = 6330$ V/cm, sistema SCNT2AP. Así mismo, se obtuvo un valor máximo de $\alpha = 21.7$ para el sistema SCNT2AP que tenía una concentración de alúmina de 0.2% molar; el valor de los otros parámetros eléctricos de esta muestra fueron de $E_r = 6330$ y $I_f = 0.09$ mA/cm², tal como se indica en la tabla 6.8. Por lo tanto, el porcentaje óptimo de alúmina para los sistemas varistores estudiados, sistema SCNTxAP, fue de 0.2% moles de Al₂O₃.

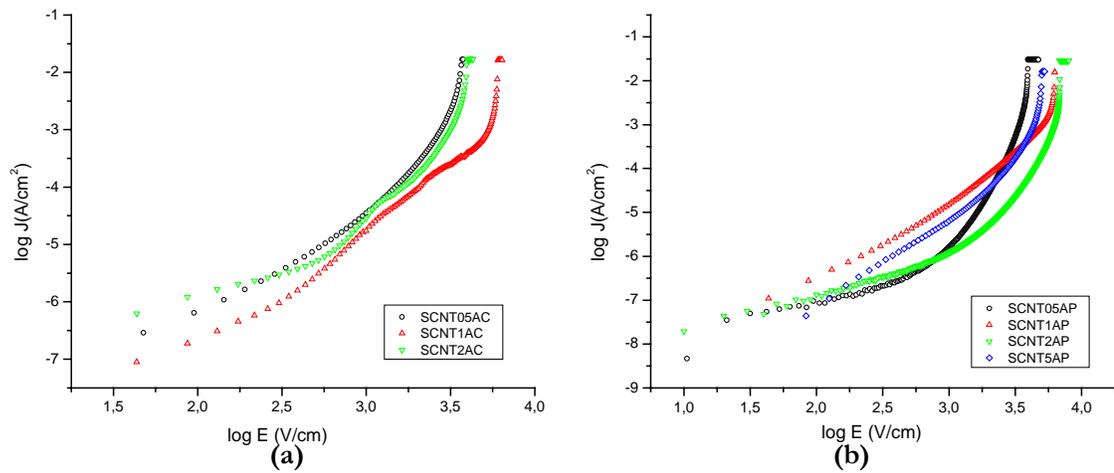


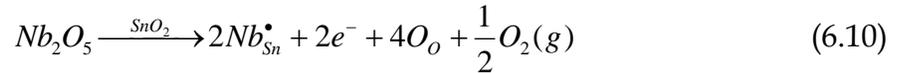
Figura 6.57. Gráficos de $\log J$ versus $\log E$ del sistema SCNTxA, obtenidos por (a) MPC y (b) PCH, y sinterizado a 1350°C durante 1h.

Al sinterizar algunos sistemas a 1300°C , durante 2 horas, se encontraron mejores valores para alguno de los parámetros eléctricos como se indica en la tabla f1 de los anexos. Para los sistemas SCNT05AP y SCNT1AP se obtuvo un valor de α superior a 40, sin embargo los campos de ruptura correspondientes a estas muestras fueron superiores a los 8000 V/cm . Estos resultados indican que es necesario realizar un estudio sistemático más cuidadoso para determinar el efecto de la temperatura de sinterización sobre el comportamiento varistor de los electrocerámicos basados en SnO_2 .

6.7.1.3 Efecto de los dopantes: Barrera de potencial

El origen del comportamiento eléctrico no lineal del varistor de SnO_2 , dopado con CoO y Nb_2O_5 , se puede explicar considerando las reacciones 6.8 y 6.10, donde la generación de defectos, por la presencia de estos óxidos, es el fenómeno más importante y el principal responsable de la formación de barreras de potencial en

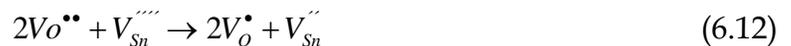
el borde de grano. La reacción pseudoquímica de los defectos debido al niobio se indica a continuación:



La adición de Nb₂O₅ disminuye el ancho y altura de la barrera de potencial formada en el borde de grano, produciendo un comportamiento no lineal y un aumento en la conducción eléctrica en la red de SnO₂, debido a la sustitución de Sn⁺⁴ por Nb⁺⁵ [11,34], según la reacción 6.10. Estudios más recientes [35-37], indican que los defectos generados por la presencia de Nb₂O₅, ecuación 6.11, son fundamentales en la formación de la capa de vaciamiento en el borde de grano, favoreciendo la creación de la barrera de potencial, y por lo tanto un comportamiento no-lineal del dispositivo. Estos defectos forman una solución sólida con el SnO₂ y promueven un aumento en la conductividad de los granos:



Por otro lado, el CoO presente en el sistema estudiado SCNTA, es el principal responsable de la densificación de la muestra ya que promueva la generación de vacancias de oxígeno adicionales según la reacción 6.8. Las vacancias de oxígeno generadas se pueden combinar con las vacancias de estaño de acuerdo con la reacción:



Por lo tanto, el primer modelo propuesto [38-39] de la barrera de potencial para el sistema de estaño, figura 6.58, considera una gran concentración de cargas negativas en la superficie de los granos de SnO₂ producidas por las vacancias de estaño (V_{Sn}'') y en la interfase de iones de estaño por iones de cobalto (Co_{Sn}''). Estas cargas eléctricas negativas son balanceadas por cargas positivas distribuidas sobre una distancia ω ; la carga positiva es generada por las vacancias de oxígeno (V_O''), átomos de estaño intersticiales Sn_o^{***} y defectos positivos de tipo Nb_{Sn}^{\bullet} que son el resultado de la formación de la solución sólida substitucional.

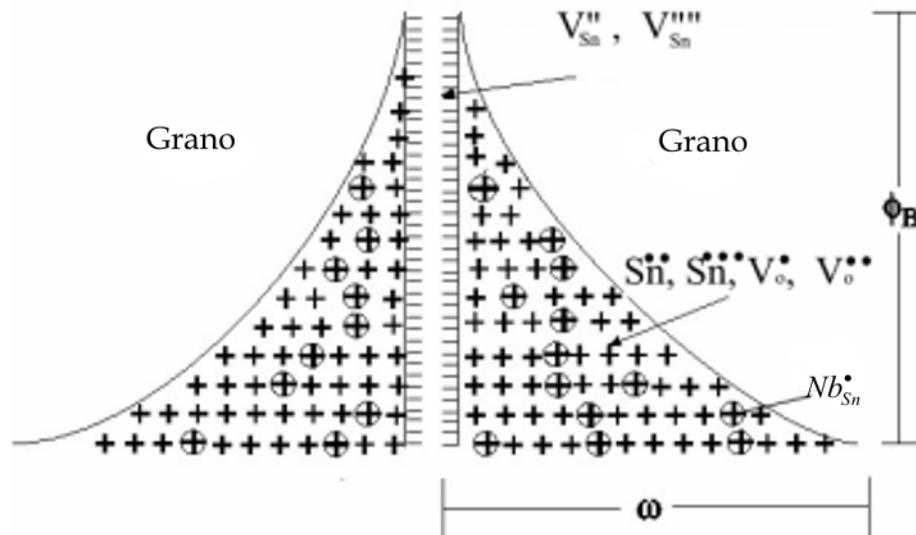
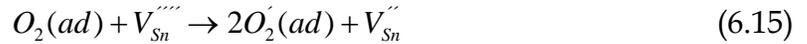
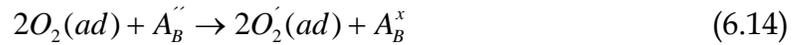
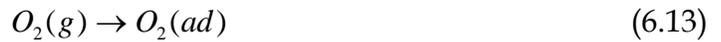


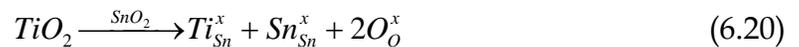
Figura 6.58. Modelo de defecto atómico propuesto para explicar la formación de barreras de potencial en los bordes de grano del SnO₂ [11].

Durante el proceso de sinterización, puede ocurrir la difusión de oxígeno molecular a través del borde de grano, y su reacción con los defectos V_{Sn}'' , Sn_{Sn}'' , Co_{Sn}'' , Al_{Sn}^{\prime} . [40]:



donde A_B'' son las especies antes mencionadas y $O(ad)$ es el oxígeno adsorbido en los bordes de grano.

La adición de TiO_2 en el sistema varistor en estudio se puede representar a través de la siguiente reacción:



Por lo tanto, la principal función del TiO_2 en el sistema SCNTA es la de promover el crecimiento de grano, como se puede observar en las figuras 6.47-6.49, lo que ocasiona y así contribuir en la disminución del campo eléctrico de ruptura tal como se mencionó en el numeral 6.7.1.2.

En cuanto a la adición de Al_2O_3 , ésta puede ocasionar el aumento de la concentración de defectos en el borde de grano del SnO_2 . Debido a la substitución del Sn por el Al favorece la generación de defectos atómicos cargados negativamente del tipo Al_{Sn}' , ecuación 6.8, pudiéndose generar sitios donde ocurren donaciones de electrones al O_2 adsorbido en la superficie del borde de grano. Este efecto contribuye a la generación de las especies de oxígeno O' y O''

que ayudan a la formación de la barrera de potencial [32-33]; lo anterior justifica la influencia del Al_2O_3 en las propiedades varistoras del sistema SCN0TA.

Considerando la secuencia de defectos que se pueden formar durante el proceso de sinterización, se ha propuesto un segundo modelo de barrera basado en lo descrito por diversos investigadores [35]. Este modelo, se caracteriza porque los dos borde de grano están unidos, figura 6.59, debido a que el sistema varistor SCNTA no presentó segundas fases en el borde de grano, tal como lo indican los resultados de MEB/EDS, figuras 6.44 y 6.48. La barrera esta conformada por la una capa de vaciamiento de ancho ω donde se encuentran las cargas positivas (densidad de donores N_d), figura 6.59, y una interfaz negativa que se formó durante la sinterización, atribuida principalmente a la existencia de las especies de oxígeno, O', O'' , las cuales serían adsorbidas por los dopantes como $\text{Co}_{\text{Sn}}'', \text{Al}_{\text{Sn}}'$ presentes en el borde de grano y que donan electrones a estas especies de oxígeno [40-41]

En resumen, los defectos presentes en la red cristalina crean capas de vaciamiento en los bordes de grano, permitiendo la formación de los voltajes de barrera (tabla 6.8) para el transporte electrónico. Este transporte ocurre por tunelamiento y es el responsable del comportamiento no-lineal del sistema SCNTA estudiado.

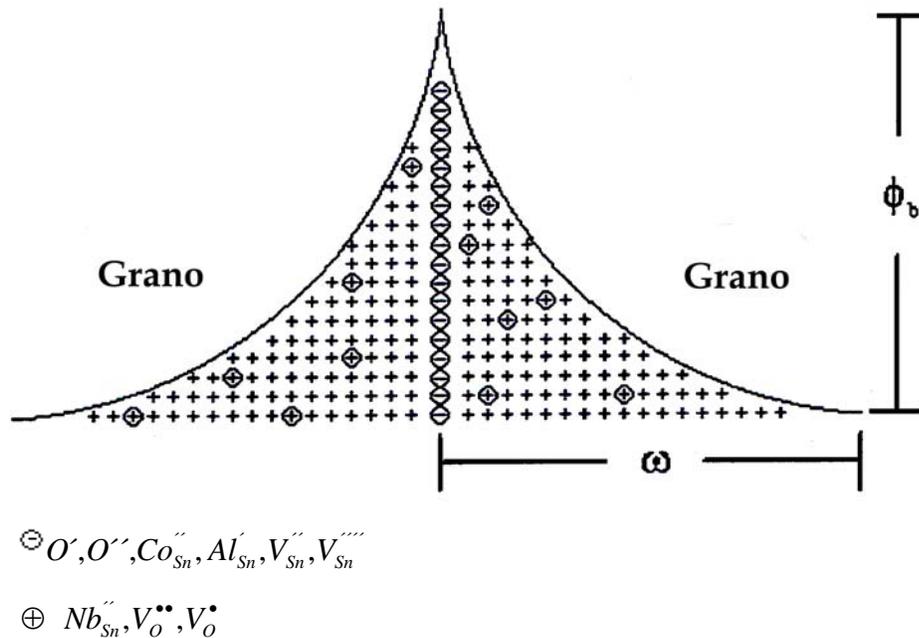


Figura 6.59. Modelo de defecto atómicos de la barrera de potencial en los bordes de grano del Sistema SCNTA [35].

6.7.1.4 Medidas de impedancia compleja

Por medio de la técnica de impedancia compleja, y utilizando la aproximación de Mukae [42-43], se determinó la altura(ϕ) y ancho de la barrera de potencial (ω), así como la densidad de estados N_{IS} , ecuación 4.9, y la concentración de donores N_d en la interfase en los sistemas SCNTA.

A partir de los datos de capacitancia en función de la tensión aplicada (curvas C-V), se obtuvieron las curvas de la figura 6.60, las cuales se ajustaron por medio de regresión lineal para determinar ϕ , y N_d .

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

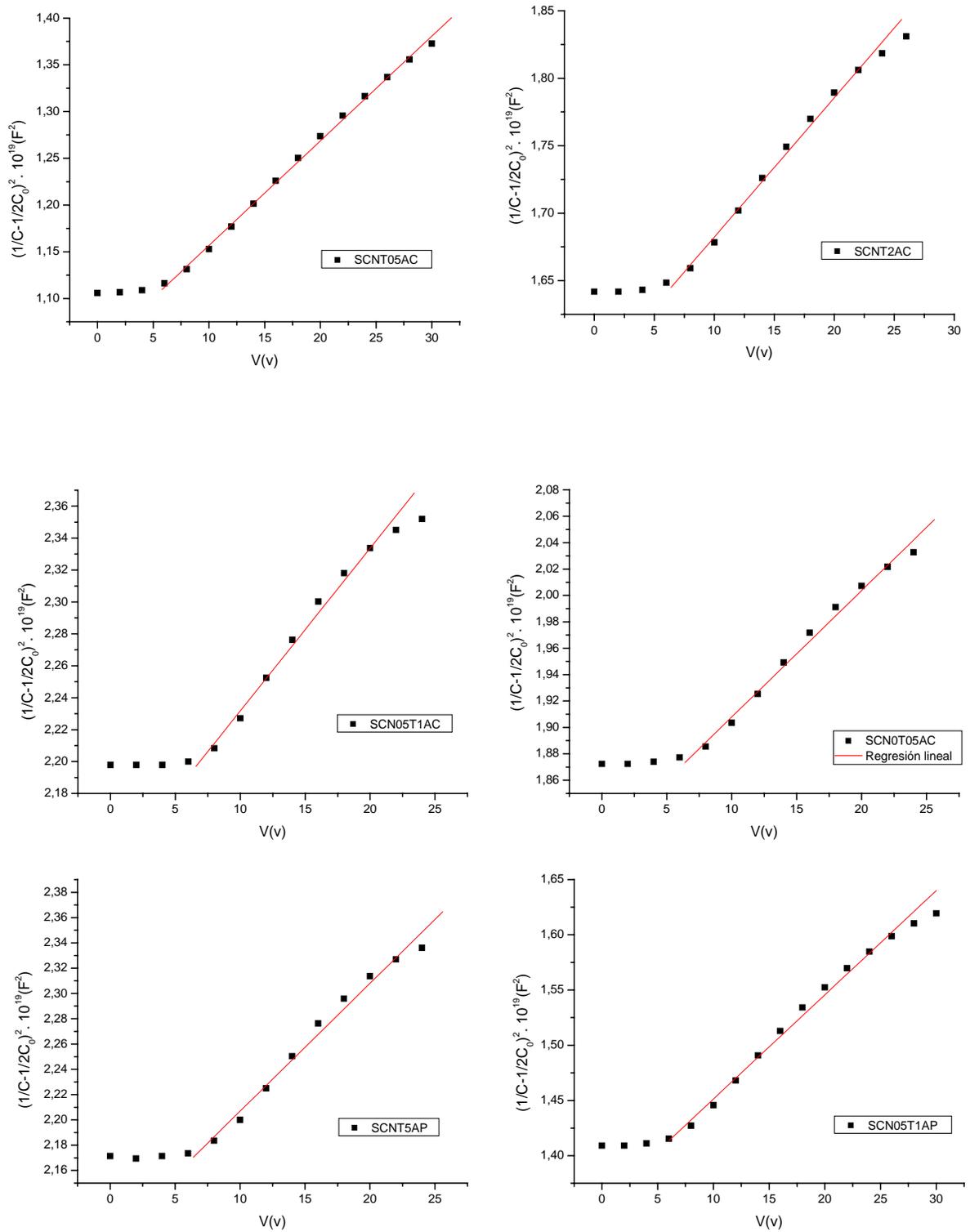


Figura 6.60. Curvas de capacitancia en función de la tensión aplicada, por borde de grano, para las diferentes muestras sinterizadas a 1350°C, durante 1h.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

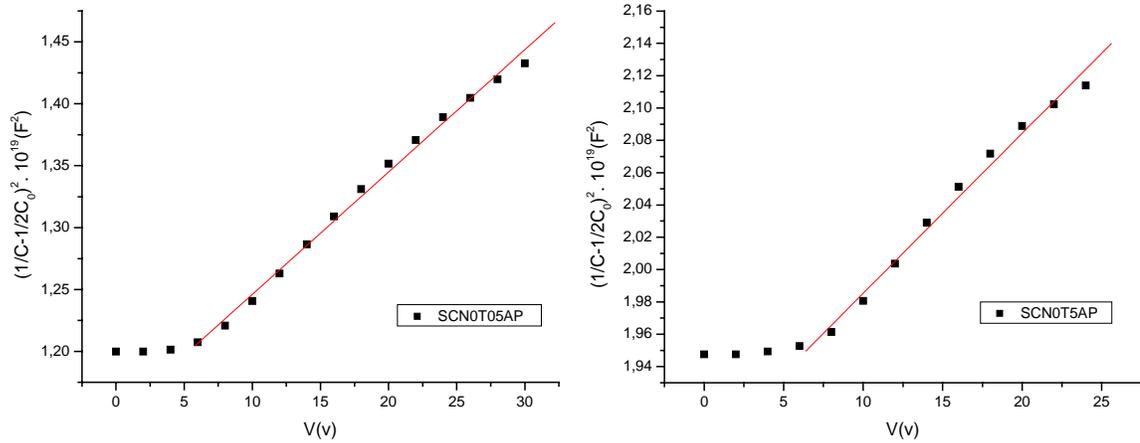


Figura 6.60. Continuación.

En la tabla 6.9 se indican los datos de altura y ancho de la barrera de potencial, número de donores y números de estados superficiales para las diferentes muestras analizadas.

Tabla 6.9. Valores obtenidos para la altura de la barrera de potencial (ϕ), el ancho de la barrera (ω), la densidad de donores (N_d) y la densidad de estados superficiales (N_{is}).

Muestra	ϕ (eV)	ω (nm)	N_d ($\times 10^{22}$)/m ³	N_{is} ($\times 10^{15}$)/m ²	α
SCNT05AC	1.21	164	1.74	5.72	8.10
SCNT2AC	1.28	122	3.35	8.15	10.21
SCN05T1AC	2.54	220	2.03	8.94	12.30
SCN0T05AC	1.4	134	3.03	8.11	12.40
SCNT5AP	1.14	95.8	4.79	9.19	16.45
SCN05T1AP	1.3	142	2.50	7.11	9.68
SCN0T05AP	1.14	140	2.25	6.30	9.33
SCN0T5AP	1.00	84.7	5.42	9.18	17.97

Los sistemas SCNTA analizados presentan una buena correlación entre los valores de altura de la barrera de potencial, ϕ , y los de α , tabla 6.8. Era de esperarse que los

valores de α fueran aún más altos considerando los valores de ϕ y ω , pero hay que tener en cuenta que para el cálculo de estos parámetros se considera que todos los granos presentan barreras de potencial activas, y es posible que para el sistema SCNTA no todas las barreras sean efectivas; el número de barreras entre granos (p), presentes en el material, se calcula como un estimativo entre el espesor de la muestra (pastilla) y el tamaño medio de grano, sin tener en cuenta un factor que considere el número de barreras efectivas.

Por otra parte, la formación de una barrera de potencial del tipo Schottky es atribuida a la presencia de un conjunto de cargas negativas en la superficie que están correlacionadas con los niveles de energía discretos existentes en el gap. Por lo tanto, el aumento en el valor de N_{is} debería ocasionar un incremento en el valor de α . Por ejemplo, los sistemas SCNT5AP y SCN0T5AP que presentan la mayor cantidad de estados superficiales, N_{is} , tienen un valor de α elevado tal como se indica en la tabla 6.8. El sistema SCN05T1AC que presenta la barrera de potencial más alta, tabla 6.9, no cumple con la condición de presentar un alto valor de α debido a que ϕ también depende de la concentración de donores ($\phi = \phi(N_{is}, N_d)$ ecuación 4.9), y este sistema, presenta un valor bajo de N_d .

No solo es importante el valor ϕ para predecir el valor de α , también lo es el valor de ω , ya que para sistemas que presentan un valor similar de altura de barrera, el valor del coeficiente de no-linealidad se ve afectado por la variación en ω ; para barreras de potencial más estrechas se dificulta la conducción entre los granos, por lo que se obtendrían valores altos de coeficiente de no-linealidad. Por ejemplo, los sistemas SCN0TAP con diferente concentración de alúmina presentan una altura de barrera de alrededor de 1.07 eV, tabla 6.9, y el sistema SCN0T5AP tiene un valor de $\omega=84.7$ nm que es menor que la del sistema SCN0T05AP ($\omega=140$ nm). Por lo tanto es de esperar que para este último sistema, al presentar una barrera de potencial más ancha, tendría un coeficiente de no-linealidad menor en

comparación al sistema SCN0T5AP, tal como se indica en la tabla 6.9. Para otros sistemas, el comportamiento es el mismo al relacionar los valores de ϕ y ω indicados en la tabla 6.9 (comparar, por ejemplo, las muestras SCNT05AC y SCNT2AC).

En resumen, las barreras de potencial del sistema SCNTA con alto valor de ϕ , alta densidad de estados (N_{is} y N_d) y confinados en una capa delgada (ω bajo) presentan un mayor valor de α , lo que favorece un mejor desempeño no lineal del varistor.

BIBLIOGRAFÍA

1. RODRIGUEZ J. E., Síntesis de Polvos Cerámicos por el Método de Precipitación. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio., v.40, n.3, p.173-183, 2001.
2. ARARAT C., MOSQUERA A., RODRIGUEZ J.E., Uso del Método de Precipitación Controlada Para Obtener SnO₂. Noticias Químicas., v. 23. n.76, p. 73, 2001.
3. RODRIGUEZ J. E., CABALLERO A.C., VILLEGAS M., FERNANDEZ J. F., Controlled Precipitation Methods: Formation Mechanism of ZnO Nanoparticles. J. Eur. Ceram. Soc., v.21, p. 925-930, 2001.
4. ARARAT C., RODRIGUEZ J. E., VARELA J. A., Efecto del Método de Síntesis Sobre la Sinterabilidad de los Polvos Cerámicos de (Sn, Ti)O₂. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales., v.29, n.111, 2005.
5. BURRIEL F., CONDE F., ARRIBAS S., HERNÁNDEZ J., Química analítica cuantitativa., editorial Paraninfo S.A., 1994.
6. Smith J Peter., Chemistry of Tin. Chapman & hall. 2ed. London., 1998.
7. ORTIZ A., MENDOZA M., RODRÍGUEZ J.E., Naturaleza y formación de los complejos intermedios del sistema SnCl₂-NH₄OH-H₂O, Mater. Res., v.4, p. 265-272, 2001.
8. ARARAT C., VARELA J.A., RODRÍGUEZ J.E., Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema (Sn, Ti)O₂, Bol, Soc. Esp. Ceram., v.44 (2), p. 215-222, 2005.
9. ARARAT Carlos., Síntesis de SnO₂ por mpc y su uso como catalizador o soporte catalítico de sn, ni o sn-ni en reacciones de transesterificación del aceite de palma. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca, 2005.
10. VIDAL Alexis. Determinación de Compuestos intermedios en el sistema Zn(CH₃OO)₂-NH₄OH-H₂O durante la síntesis de ZnO por el métodos de

precipitación controlada (MPC). Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca, 2003.

11. PIANARO S.A., BUENO P. R., LONGO E., VARELA J. A., A new SnO₂ based varistor, *J. Mater. Sci. Lett.*, v.14, p.692-694, 1995.

12. CERRI J. A., LEITE E. R., LONGO E., VARELA J. A., Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of Tin(IV) oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, p. 799-804, 1996.

13. ZHANG J., GAO L., Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. *J. Solid. Chem.*, v.177, p. 1425-1430, 2004.

14. HAIR M., Infrared spectroscopy in surface chemistry. Marcel Dekker inc. New York. 1ed. p. 200, 1997.

15. NAKAMOTO K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc. 1962.

16. SERGENT N., GÉLIN P., Preparation and characterization of high surface area stannic oxides. *Sensors and actuators B.*, v.84, p. 176-188, 2002.

17. SONG K., KANG., Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method. *Mater. Lett.*, v.42, p. 283-289, 2000.

18. JIMÉNEZ V. M., CABALLEROA., FERNÁNDEZ A., ESPINÓS J.P., OCAÑAS M., Structural characterization of partially amorphous SnO₂ nanoparticles by factor analysis of XAS and FT-IR spectra. *Solid. Stat. Ion.*, v.116, p. 117-127, 1999.

19. DENG H., HOSSELOPP J., Combined X-ray Diffraction and Diffuse Reflectance Analysis of Nanocrystalline Mixed Sn(II) and Sn(IV) Oxide Powders. *J. Phys. Chem.*, v.109, p. 66-73, 2005.

20. SOCRATES G., Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1994.

21. FARMER V. C., The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society 41 Queens Gate London SW7 5HR, 1974.

22. POPESCU D.A., VERDURZ F.B., Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂. *Catalysis Today.*, v.70, p. 139-154, 2001.
23. RUSSO Daniela. Caracterização eléctrica de cerâmicas à base de SnO₂ dopadas com Mn,Nb e Cr. Tesis de Maestría. Instituto de Química de Araraquara-Brasil, UNESP. 2002.
24. BUENO P.R., LEITE E.R., BULHOES L.O., LONGO E., Sintering and mass transport features of (Sn,Ti)O₂ polycrystalline ceramics. *J. Eur. Ceram.*, v.23, p. 886-896, 2003.
25. CERRI J.A., LEITE E.R., GOUVEA D., LONGO E., Effect of Cobalt (II) oxide and Manganese (IV) oxide on sintering of Tin(IV) oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, p. 799-804, 1996.
26. ANTUNES C.A., ANTUNES S.M., PIANARO S.A, VARELA J.A., Effect of Ta₂O₅ doping on the electrical properties of 0.99SnO₂-0.01CoO ceramic. *J. Mater.Sci.*, v.35, p. 1453-1458, 2000.
27. DIBB A., TEBCHERANI S.M., LACERDA W., VARELA J.A., Influence of simultaneous addition of MnO₂ and CoO on properties of SnO₂ based ceramic. *Mater. Lett.*, v.46, p. 39-43, 2000.
28. OLIVEIRA M.M., SOARES P.C., BUENO P.R., LEITE E.R., LONGO E., VARELA J.A., Grain-boundary segregation and precipitates in La₂O₃ and Pr₂O₃ doped SnO₂.CoO-based varistors. *J. Eur. Ceram.*, v.23, p. 1875-1880, 2003.
29. BUENO P.R., CASSIA-SANTOS M.R., LEITE E.R., LONGO E., Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO₂ systems displaying nonohmic behavior. *J. Appl.Phys.*, v.88, p. 6545-6548, 2000.
30. BUENO P.R., ORLANDE M.O., SIMOES L.G., LEITE E.R., CERRI J.A., LONGO E., Nonohmic behavior of SnO₂-MnO polycrystalline ceramics. I. Correlations between microstructural morphology and nonohmic features. *J. Appl. Phys.*, v.96, p. 2693-2700, 2004.
31. SIMOES L.G., BUENO P.R., ORLANDI M.O., LEITE E.R., LONGO E., The Influence of Excess Precipitate on the Non-Ohmic Properties of SnO₂-Based Varistors. *J. Electroceram.* v.10, p. 63-68, 2003.

32. PIZARRO A. R., Influência de dopantes na degradação de varistores a base de SnO₂. Tesis de doctorado. Universidad Federal de Sao Carlos-Brasil, 1996.
33. OLIVEIRA M. M., Estudos da influencia dos óxidos de Al, Pr, Ce e La nas propiedades varistoras do sistema SnO₂.CoO.Nb₂O₅ e um novo modelo de degradação. Tesis de Doctorado. Universidad Federal de Sao Carlos-Brasil, 2002.
34. PIANARO S.A., BUENO P.R., OLIVI P., LONGO E., VARELA J.A., Electrical properties of the SnO₂ based varistor. J. Mater. Sci., v.9, p. 159-165, 1998.
35. BUENO P.R., PIANARO S.A., PEREIRA E.C., BULHOES L.O.S., LONGO E., VARELA J.A., Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy. J. Appl. Phys., v.84, p. 3700-3705, 1998.
36. LI C.P., WANG J.F., CHEN H.C., WANG W.X., ZHUANG D.X., XU L., Nonlinear electrical properties of cobalt doped SnO₂.NiO₃.Nb₂O₅ varistor. Eur. Phys. J.A.v.16, p.3-9, 2001.
37. BACELAR W.K., OLIVEIRA M.M., SOUZA V.C., LONGO E., LEITE E., VARELA J. A., Influence of oxygen adsorbed on tin varistors doped with Co, Mn and Cr oxides. J. Mater. Sci., v.13, p. 409-414, 2002.
38. GUPTA T. K., CARLSON W. G., A grain boundary defect model for instability of a ZnO varistor. J. Mater. Sci., v. 20, p. 3487-3500, 1985.
39. LEITE E. R., VARELA J. A., A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors. J. Mater. Sci. Lett., v. 27, p. 5325-5330, 1992.
40. LEITE E.R., NASCIMENTO A.M., BUENO P.R., LONGO E., VARELA J.A., The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic of properties of SnO₂ based varistor. J. Mater. Sci. v.10, p. 321-327, 1999.
41. FILHO F.M., SIMOES A.Z., RIES A., SILVA I.P., PERAZOLLI A., LONGO E., VARELA J.A., Influence of Ta₂O₅ on the electrical properties of ZnO and CoO doped SnO₂ varistors. Ceram. Inter. v.30, p. 2277-2281, 2004.
42. MUKAE, K.; TSUDA, K.; NAGASAWA, I. Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors. J. Appl. Phy., v. 50, p. 4475-4476, 1979.
43. BUENO P. R., OLIVEIRA M. M., BACELAR-JUNIOR W. K., LEITE E. R., LONGO E., GARCIA-BELMONTE G., BISQUERT J. Analysis of the admittance-

frequency and capacitance-voltage of dense SnO₂ center dot CoO-based varistor ceramics. J. Appl. Phy., v. 91, p. 6007-6014, 2002.

7. CONCLUSIONES

Considerando los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

1. Las muestras del sistema SCNTA sintetizadas por los métodos de síntesis MPC y PCH, presentan como única fase cristalina la casiterita luego del tratamiento térmico a 600°C. Previo a ello, a temperatura inferiores a 300°C, las muestras sintetizadas por MPC presentan como fase mayoritaria la romarchita, siendo los dopantes los responsables de la estabilización de esta fase cristalina.
2. A través de la espectroscopía Infrarroja (FTIR) es posible determinar la fase cristalina mayoritaria de óxido de estaño presente en las muestras sintetizadas del sistema SCNTA, ya que se determinó que las bandas ubicadas por debajo de 630cm⁻¹ se pueden asociar a la fase romarchita (SnO), mientras que las bandas ubicadas por encima de este número de onda, son característica de la casiterita (SnO₂). Por otra parte, el aumento en la concentración de alúmina en las muestras causa un desplazamiento de las bandas asociadas al grupo funcional Sn-O hacia bajos números de onda, indicando el fortalecimiento del enlace. El titanio, por el contrario, aumenta el número de onda de la banda asociada al estaño, lo que indica que el enlace Sn-O se debilita.
3. Es posible obtener a través del MPC y PCH, materia prima sintetizada con partículas del orden nanométrico (menor a los 10nm) para la conformación de los varistores basados en óxido de estaño. La microestructura de las muestras obtenidas por PCH presentaron un menor tamaño de grano en comparación a las microestructura de muestras sintetizadas por MPC.

4. La adición de los diferentes dopantes no promueve la formación de segundas fases cristalinas en los sistemas SCNTA estudiados. Estos están distribuidos homogéneamente en la microestructura de los diferentes sistemas varistores conformados mediante los métodos de síntesis MPC y PCH.
5. En los sistemas SCNTA sintetizados por MPC y PCH con 0 y 1% en moles de TiO_2 , donde se varió la concentración de alúmina, se produce una disminución en el tamaño de grano. Una de las funciones del aluminio es controlar el crecimiento de grano. Esta disminución esta relacionada con el fortalecimiento del enlace Sn-O producido por este mismo catión, dificultando así la difusión del oxígeno y por lo tanto el crecimiento de grano. Por el contrario, en los sistemas SCNTA, donde se varía la concentración de TiO_2 , se incrementa el tamaño de grano debido a que se debilita el enlace Sn-O, facilitando la difusión del oxígeno.
6. La concentración ideal de alúmina en el sistema SCNTA depende del método de síntesis utilizado. Para el sistema SCN0TxAC , obtenido por MPC es de 0.1% molar . Este sistema presentan los mejores parámetros eléctricos, $\alpha=14.24$, $E_r=5869 \text{ V/cm}$ e $I_f=0.07\text{mA/cm}^2$. Para los sistemas SCN0TxA , obtenidos por PCH, la concentración ideal de alúmina es de 0.2% molar, el sistema SCN0T2AP presenta un $\alpha=18.53$, $E_r=4257 \text{ V/cm}$ e $I_f=0.07\text{mA/cm}^2$.
7. La principal función del Ti^{+4} en los varistores basados en SnO_2 es promover el crecimiento de grano, lo cual ocasiona una disminución en el número de barreras lo que conlleva un disminución en el campo de ruptura (E_r). Sin embargo, en los sistema SCNxT1A sintetizados por PCH, donde se varió la concentración de titanio no se observa claramente la influencia de este catión debido a la presencia del aluminio, poniéndose en evidencia el efecto de este

mismo sobre la microestructura de las muestras (disminución del tamaño de grano).

8. La implementación de las etapas de lavado y molienda optimizó los métodos síntesis MPC y PCH utilizados para la obtención de la materia prima de los varistores basados en SnO₂. Dichas etapas permitieron obtener una materia prima libre de aglomerados duros y iones de cloro, que posteriormente afectarían las propiedades eléctricas y microestructurales de los varistores del sistema SCNTA sino son eliminados.
9. A través de los métodos de síntesis MPC y PCH se obtuvieron varistores del sistema SCNTA con altos valores de coeficiente de no-linealidad (α) y corrientes de fuga pequeñas (I_f). Los sistemas más destacados con un valor de $\alpha = 25.07$, $I_f = 0.07 \text{ mA/cm}^2$ y $\alpha = 21.7$, $I_f = 0.09 \text{ mA/cm}^2$ son el sistema SCN0T1AC y SCNT2AP respectivamente.

8. PROYECCIÓN DEL TRABAJO DE GRADO

8.1 DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

El trabajo de investigación ha sido difundido en diferentes eventos y revistas:

Evento: Seminario y mini foro de tecnología de materiales.

Lugar y fecha: La Habana, Cuba. 9 - 11 Mayo de 2005.

Título: Caracterización microestructural y eléctrica de varistores de SnO₂ obtenidos por métodos químicos.

Modalidad: Poster.

Evento: 9º Encuentro de expociencia y expotecnología.

Lugar y fecha: Bogota, Colombia. 11- 22 Octubre de 2005.

Título: Cerámicos y eléctricos y magnéticos.

Modalidad: Poster.

Evento: ELECTROCERAMICS X, International conference on Electroceramics.

Lugar y fecha: Toledo, España. 18 - 22 Junio de 2006.

Título: Synthesis of SnO₂ nanoparticles by chemical routes and its use in varistors production.

Modalidad: Poster.

- MOSQUERA A., VARELA J.A., RODRIGUEZ J.E., Varistores de SnO₂ obtenidos por el método de precursor polimérico (Pechini). Revista Ingeniería, Investigación y Tecnología de la UNAM., enviado para publicación (2005).

- MOSQUERA A., VARELA J.A., RODRIGUEZ J.E., Síntesis de nanopartículas de SnO₂ y su uso en la conformación de varistores. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia., aceptado para publicación (2006).
- MOSQUERA A., VARELA J.A., RODRIGUEZ J.E., Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO₂. Bol. Soc. Cerám. Y Vidr., aceptado para publicación (2006).

8.2 FUTUROS TRABAJOS

En el presente trabajo de investigación se realizaron diferentes estudios que permitieron obtener y conformar varistores del sistema SCNTA con propiedades eléctricas y microestructurales adecuadas para el funcionamiento de este dispositivo como protector de sobretensiones. Abordar las siguientes propuestas permitirá optimizar las características eléctricas finales del dispositivo varistor.

- Determinar que aditivo y sus concentraciones necesarias que permitan obtener el SnO como única fase estable. Para ello, se debe sintetizar materia prima del sistema Sn-Co, Sn-Ti, Sn-Nb, y Sn-Al.
- Estudiar la evolución de fases de muestras amorfas del sistema SCNTAP obtenidas al pre-calcinar la resina que se obtiene durante el proceso Pechini, así como las muestras obtenidas por MPC que presentan alta concentración de romarchita. Lo anterior, con el fin de determinar hasta que temperaturas es posible garantizar como fase estable la romarchita y así implementar una metodología de síntesis de SnO para su futura aplicación en baterías.
- Obtener varistores basados en el sistema SCNT, es decir sin la presencia de aluminio, para analizar el efecto de la concentración de titanio en las propiedades eléctricas de los varistores.
- Como se mencionó en el presente trabajo existe una concentración ideal de aluminio para la cual se presentan las mejores propiedades eléctricas de los varistores SCNTA. Posiblemente se pueda obtener mejores propiedades eléctricas en los varistores, al realizar un estudio y conformar este dispositivo con concentraciones más finas, alrededor del 0.1% y 0.2% en moles de aluminio según el método de síntesis.

ANEXOS

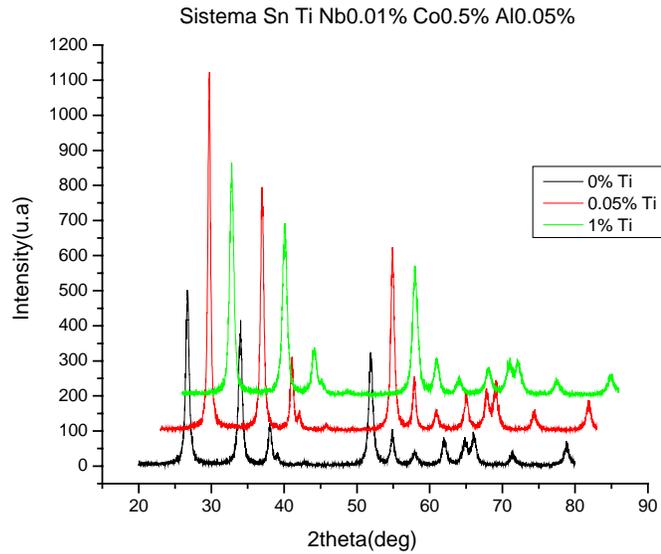
ANEXO A

Figura A1 . Difractogramas de rayos x de muestras obtenidas por MPC y calcinadas a 600°C durante 1h. Variación del contenido de Titanio.

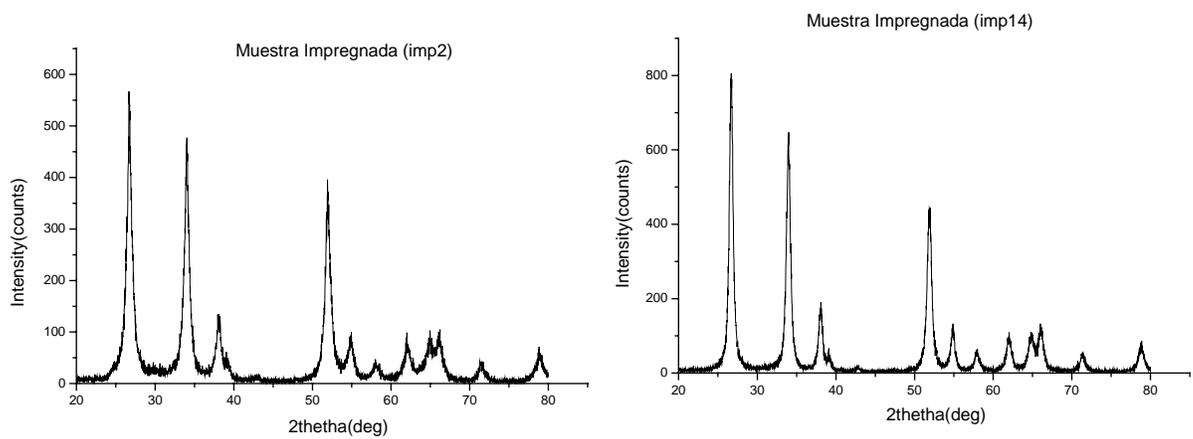


Figura A2. Difractogramas de diferentes sistemas impregnados con Cobalto.

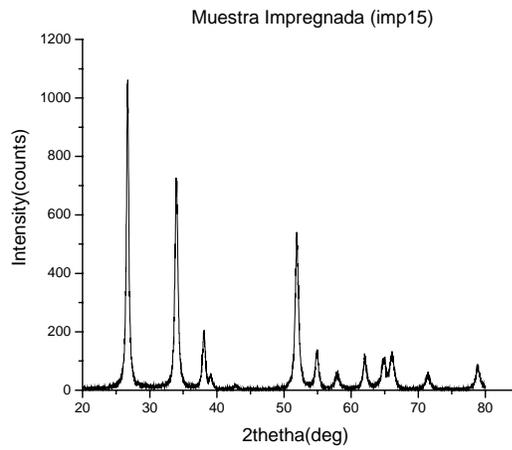


Figura A2. Continuación.

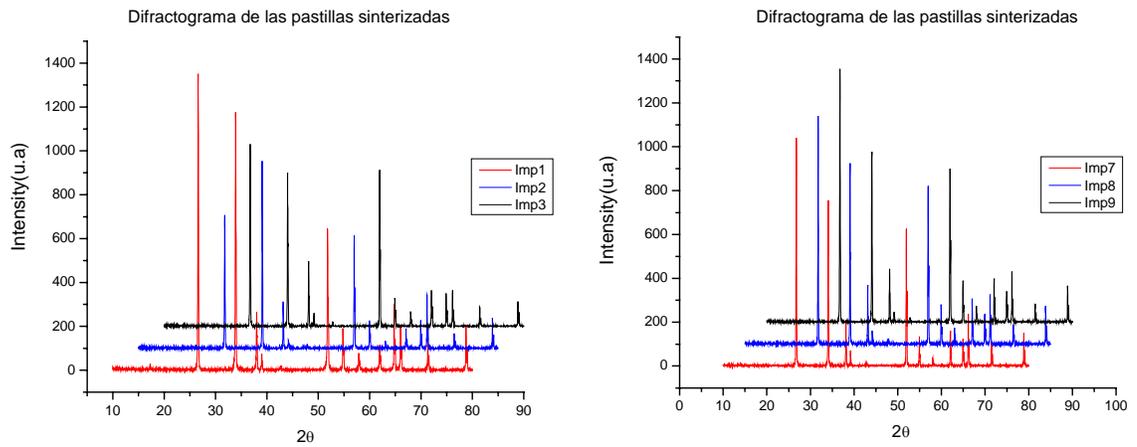


Figura A3. Difractogramas de los diferentes sistemas sinterizados a 1300°C durante 2h.

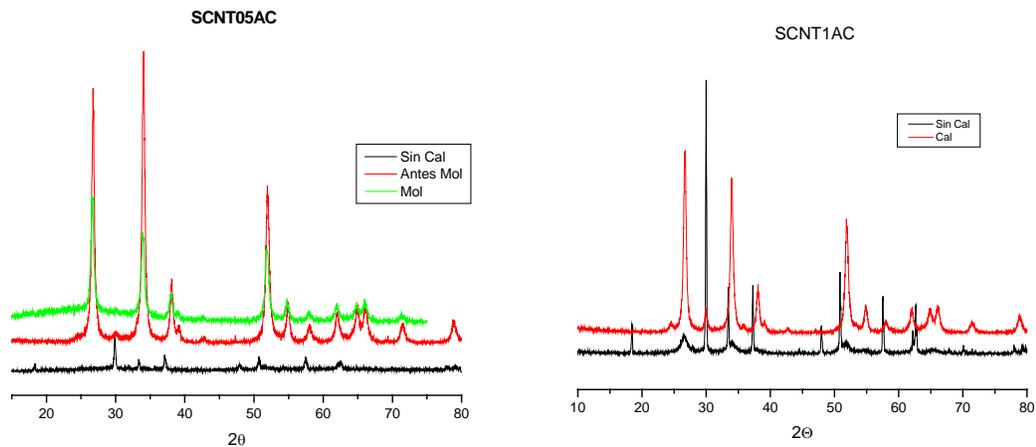


Figura A4. Difractogramas del polvo cerámico obtenido por MPC con diferentes concentraciones de Al^{3+} .

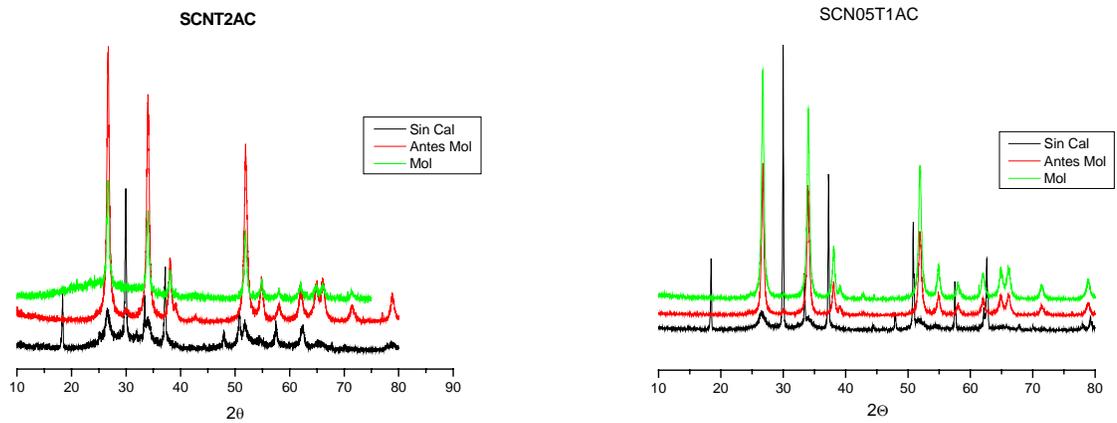


Figura A4. Continuación.

Las figuras que se muestran en A4, y en especial los difractogramas en **rojo**, son el resultado de la calcinación de los polvos cerámicos durante 1h a 600°C. Durante este proceso existe una transformación de SnO a SnO₂ (cambio de fase), debido a la oxidación que sufre el óxido de estaño(II) con la temperatura. La molienda amorfiza el óxido de estaño(IV) obtenido después de su calcinación (difractogramas en **verde**); este proceso es necesario, ya que garantiza que el polvo cerámico obtenido presente poca cantidad de aglomerados.

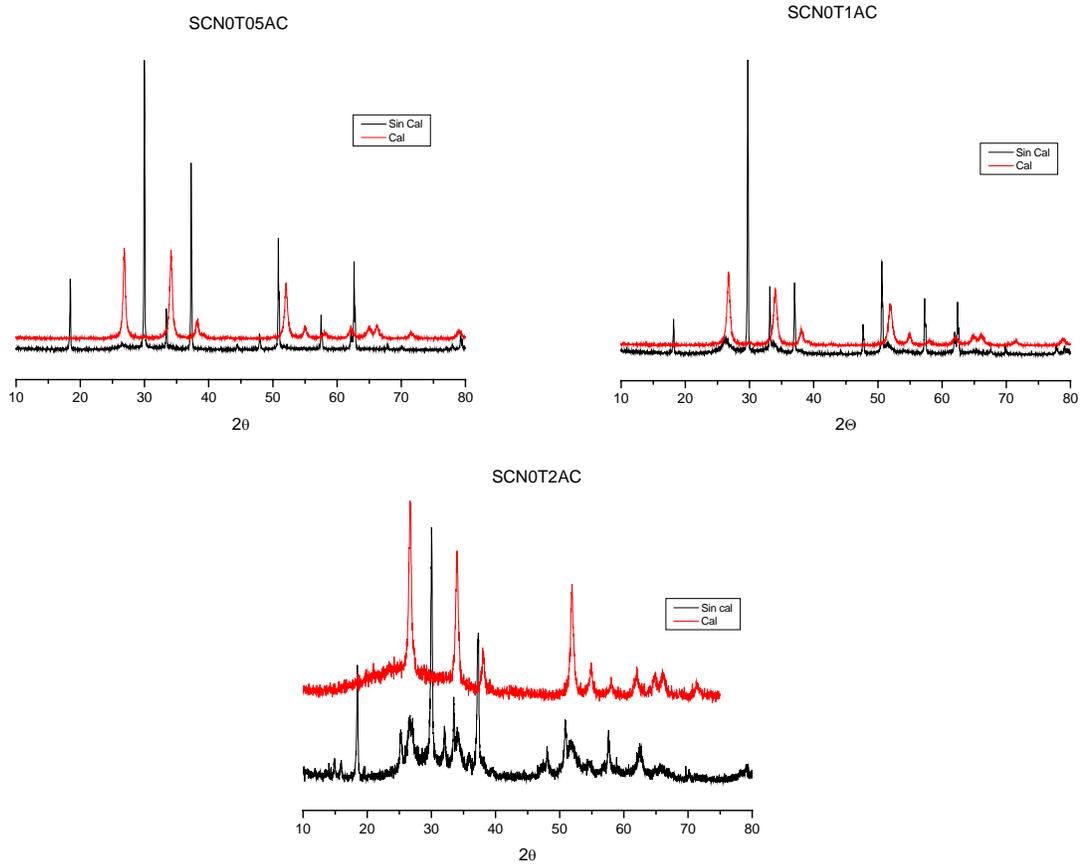


Figura A5. Difractogramas del polvo cerámico sin TiO₂ obtenido por MPC.

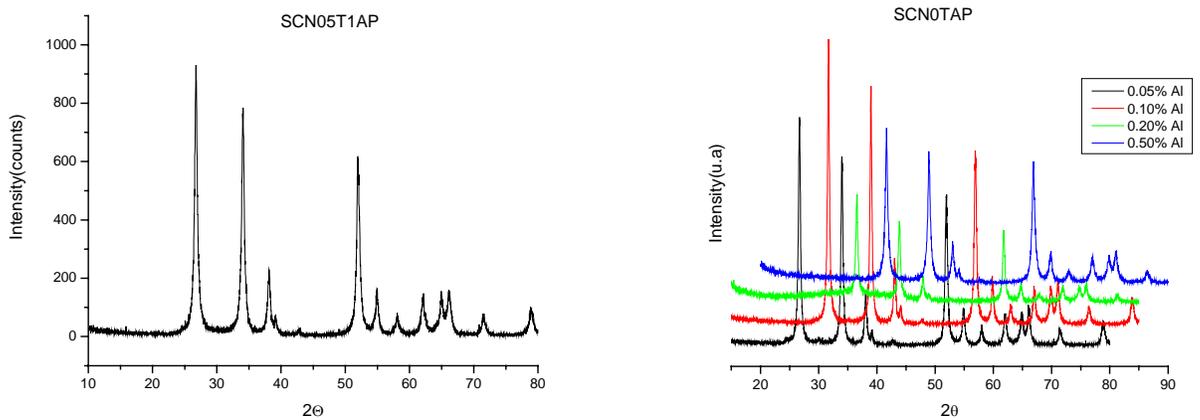


Figura A6. Difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas por PCH y calcinadas durante 2h a 600°C.

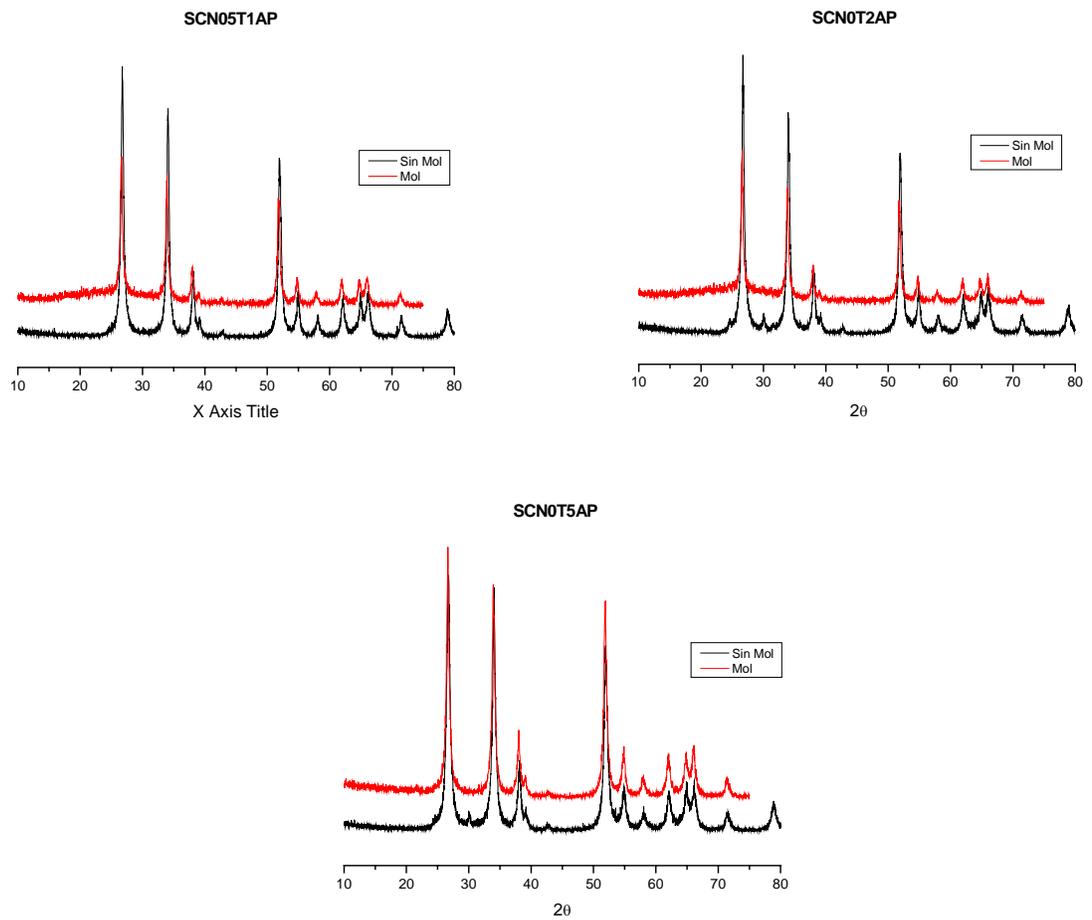


Figura A7. Difractogramas de rayos X que muestran el efecto de la molienda en las muestras sintetizadas por PCH.

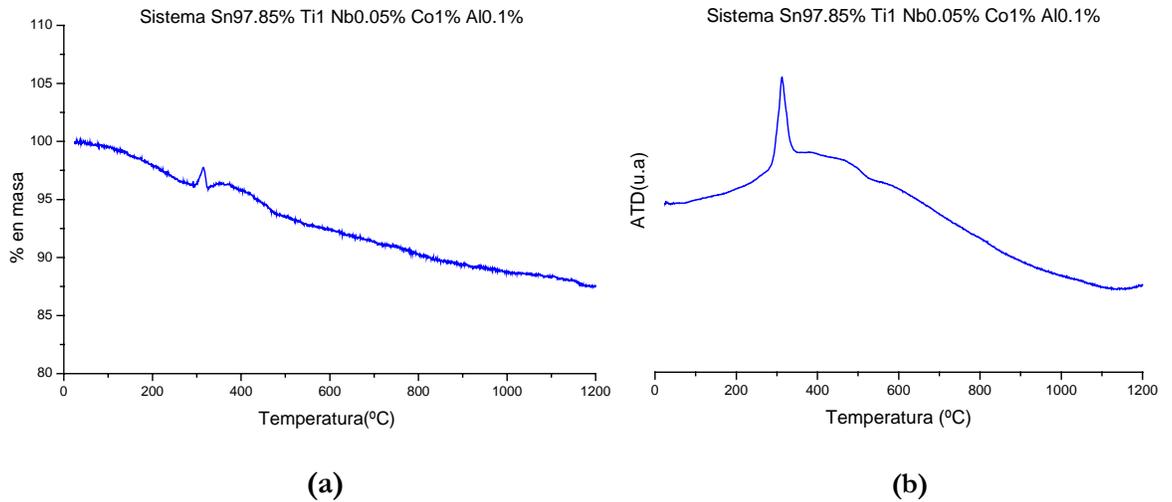
ANEXO B

Figura B1. Curvas de TG (a) y ATD (b) de una muestra en polvo con 0.1% en moles de Al_2O_3 , sintetizada por MPC.

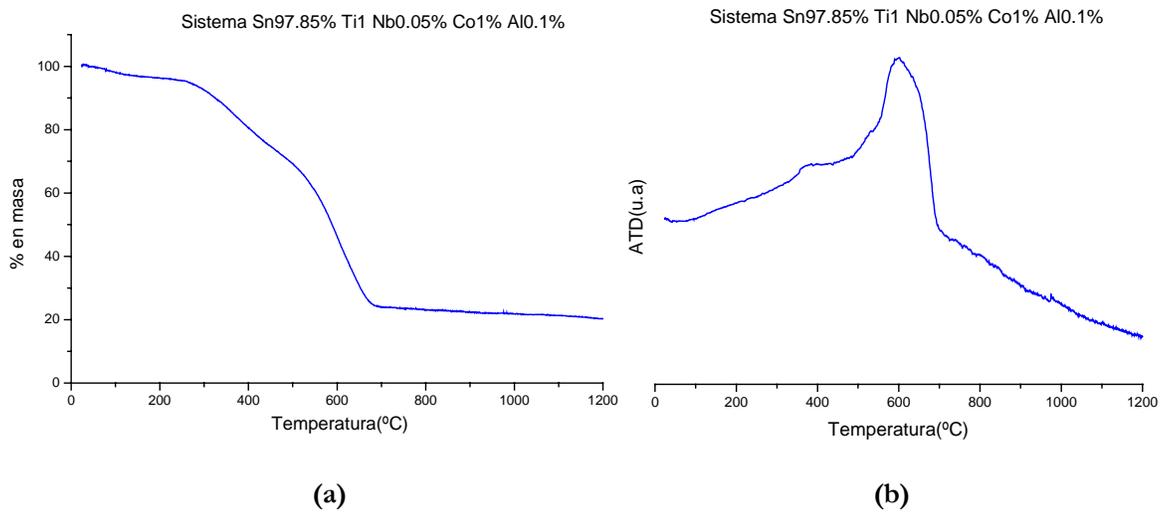


Figura B2. Curvas de TG (a) y ATD (b) de una muestra en polvo con 0.1% en moles de Al_2O_3 , sintetizada por PCH.

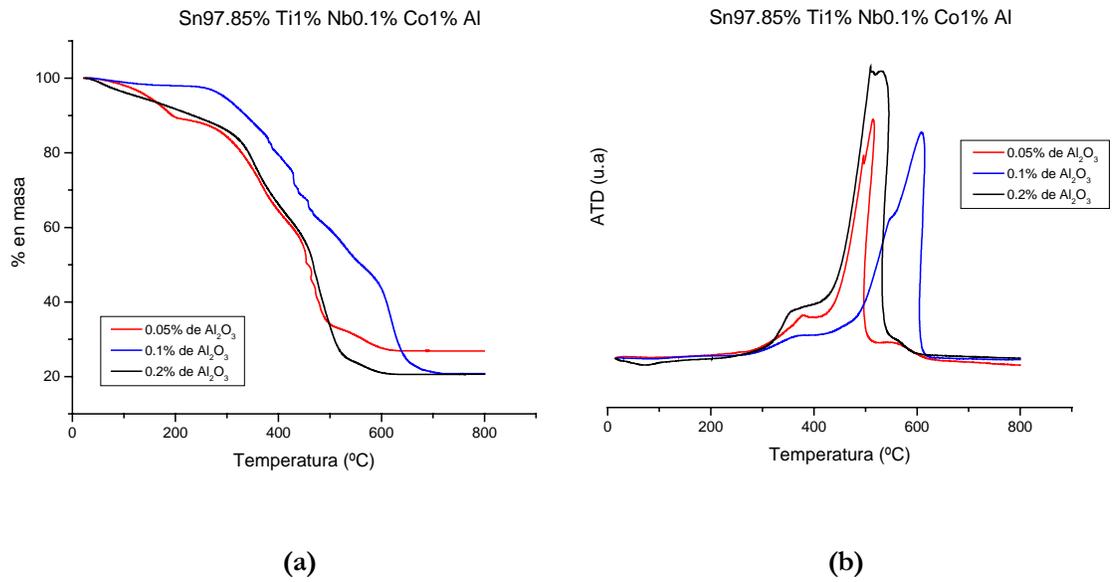


Figura B3. Curvas de TG (a) y ATD (b) de muestras en polvo con 0.1% en moles de Nb₂O₅, y diferentes concentraciones de Alúmina, sintetizadas por PCH.

ANEXO C

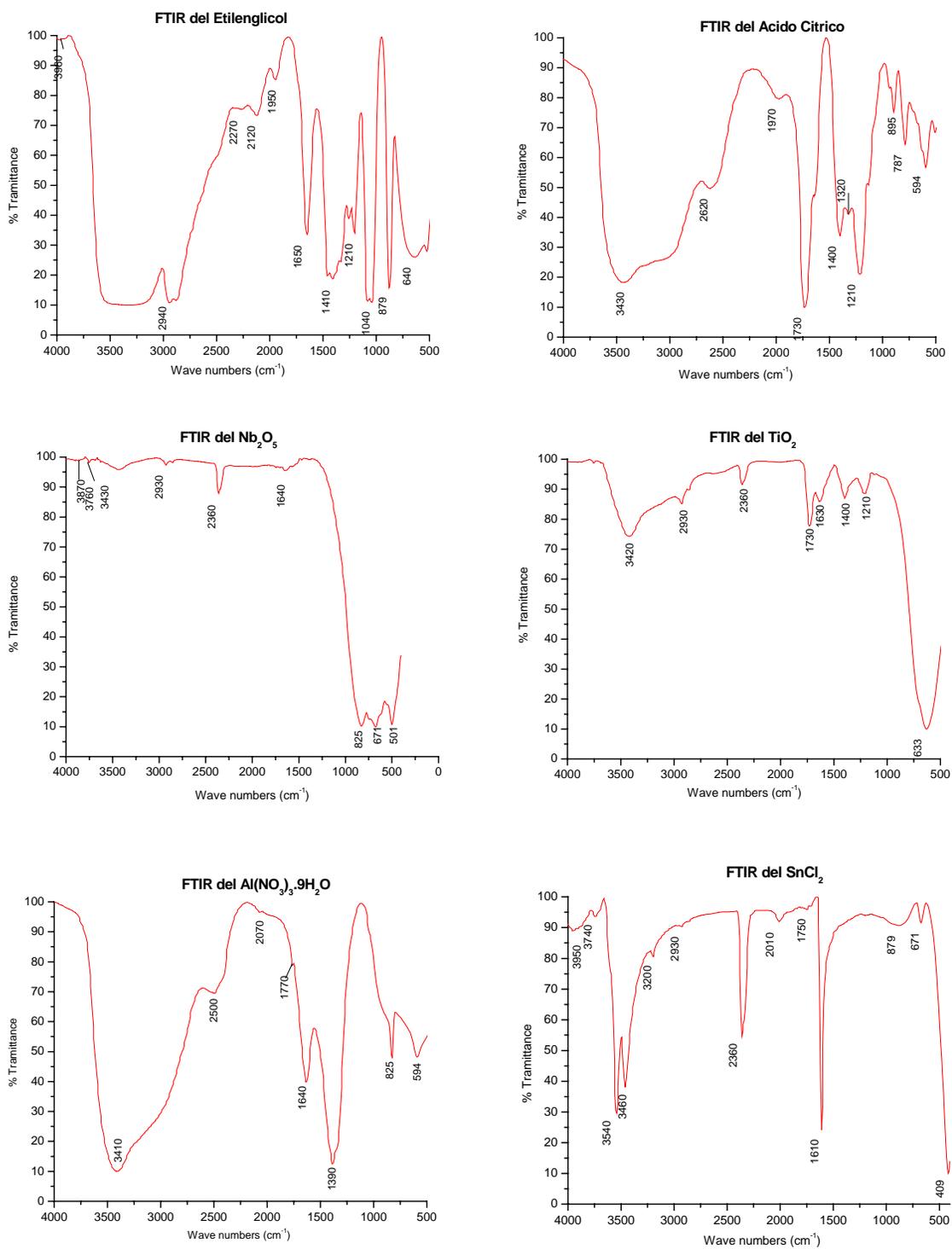


Figura C1. Espectros de FTIR de muestras sólidas de los precursores.

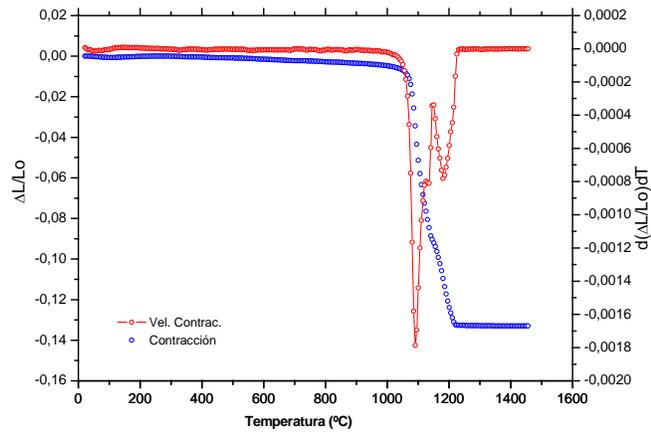
ANEXO D

Figura D1. Curvas de contracción y velocidad de Contracción del sistema SCN05T1AC.

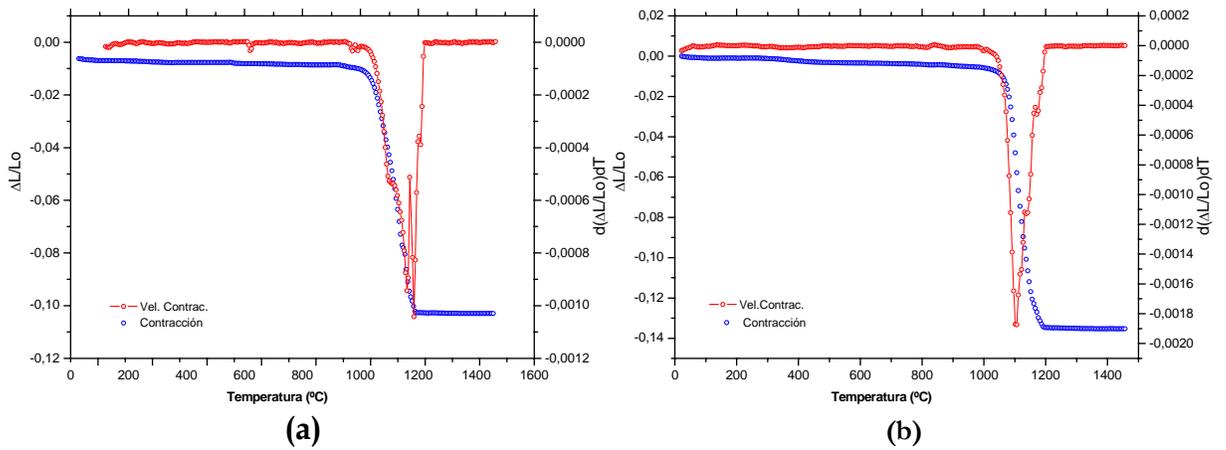
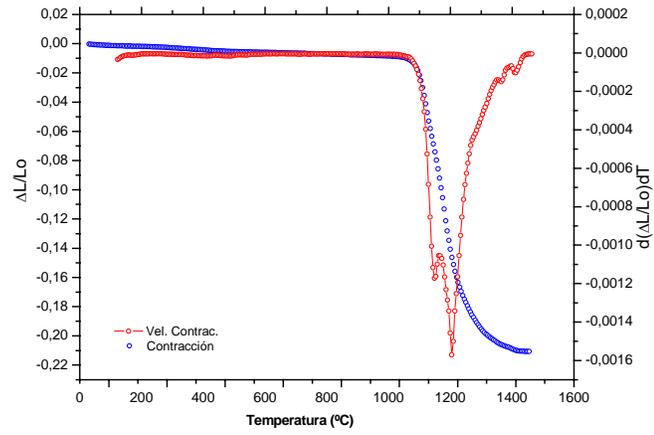
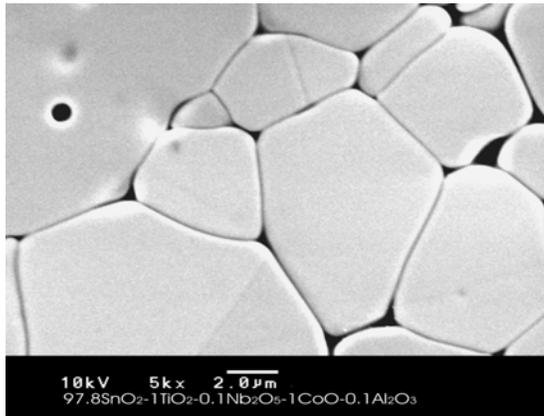


Figura D2. Curvas de contracción y velocidad de Contracción de los sistemas (a) SCNT5AP, (b) SCN05T1AP y (c) SCN0T5AP.

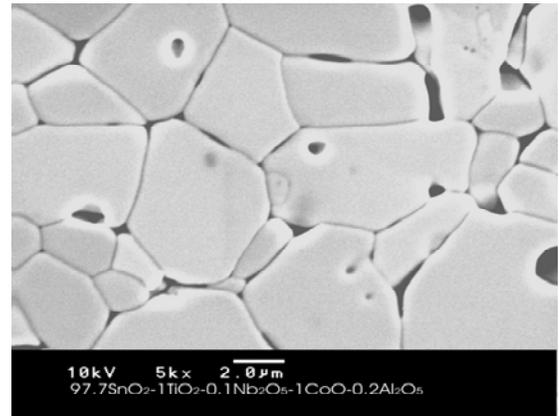


(c)

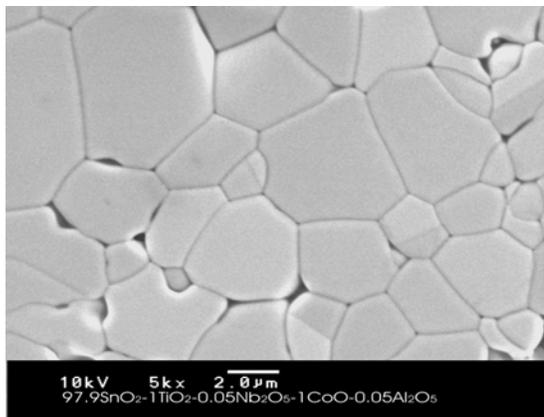
Figura D2. Continuación.

ANEXO E

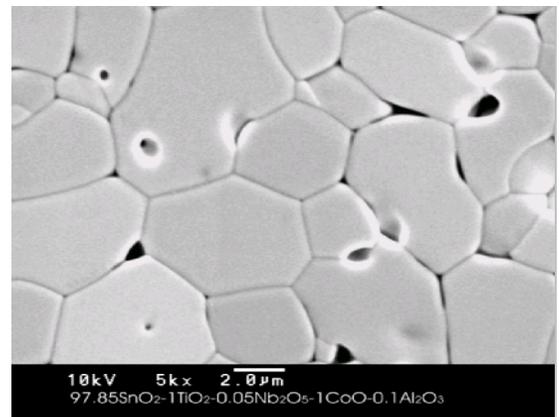
(a)



(b)

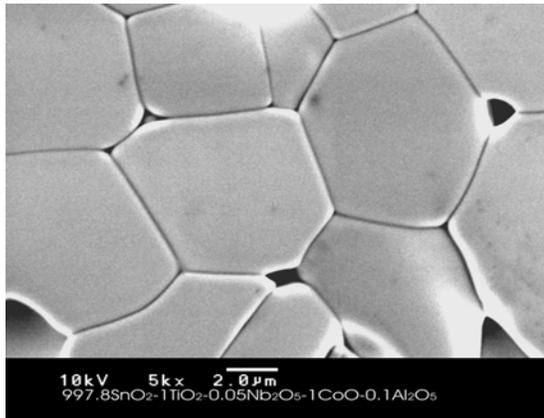


(c)

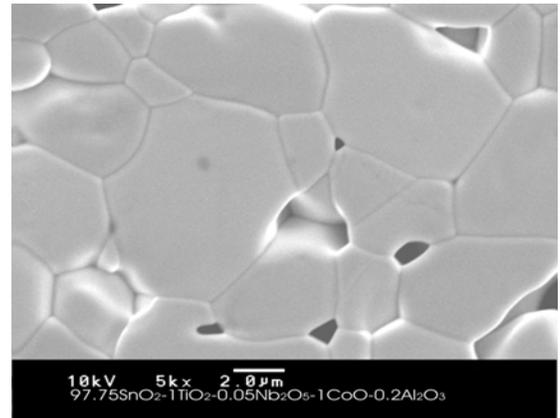


(d)

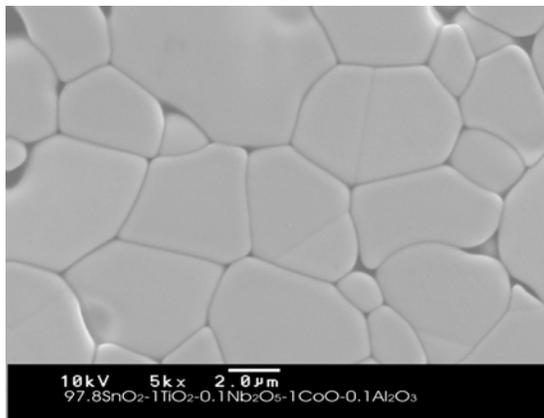
Figura E1. Fotografías obtenidas con MEB de los sistemas impregnados con Cobalto y que contenían diferentes concentraciones de TiO₂ y Al₂O₃; estas muestras fueron sinterizadas a 1300°C durante 2h y los polvos cerámicos sintetizados por PCH.



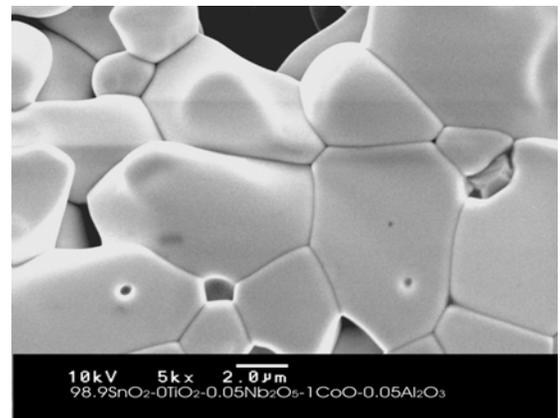
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura E2. Fotografías obtenidas con MEB de los sistemas impregnados con cobalto que contenían diferentes cantidades de TiO₂ y Al₂O₃. Las muestras fueron sinterizadas a 1300°C durante 2h y los polvos cerámicos sintetizados por los métodos de MPC (a,b,d) y PCH (c).

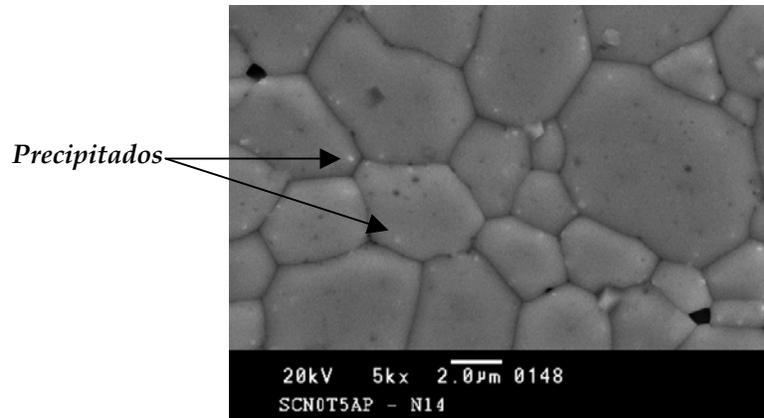


Figura E3. Fotografía obtenida con MEB del sistema SCN0T5AP, muestra sinterizada a 1350°C durante 1h.

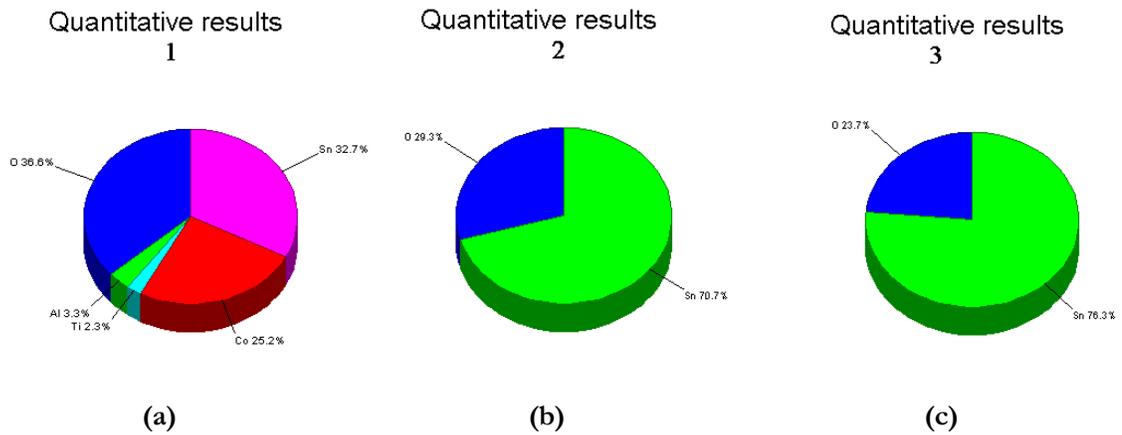
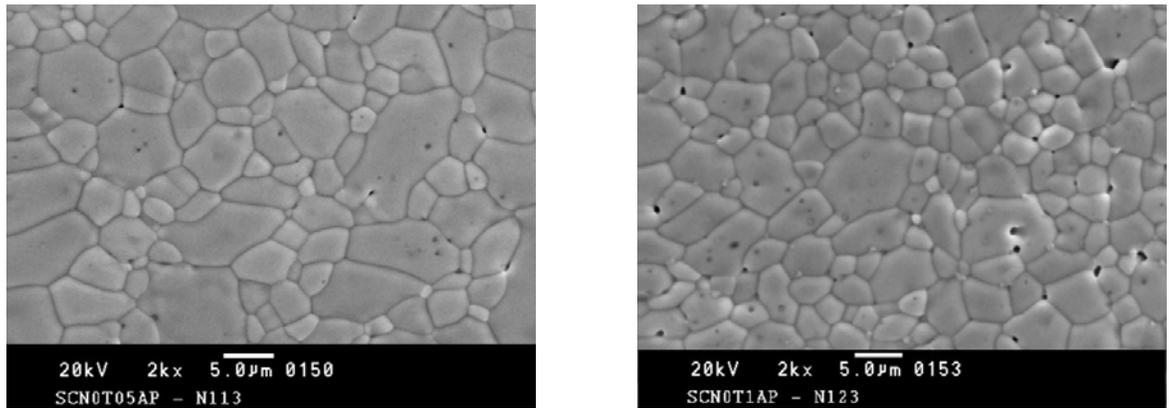


Figura E4. Diagrama circular representativo de la composición del sistema SCNT1AC (figura 6.48): en (a) la región oscura, (b) borde de grano y (c) grano.



(a) (b)
Figura E5. Fotografías obtenidas con MEB de los sistemas: (a)SCN0T05AP , (b)SCN0T1AP, sinterizados a 1300°C, durante 2h, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

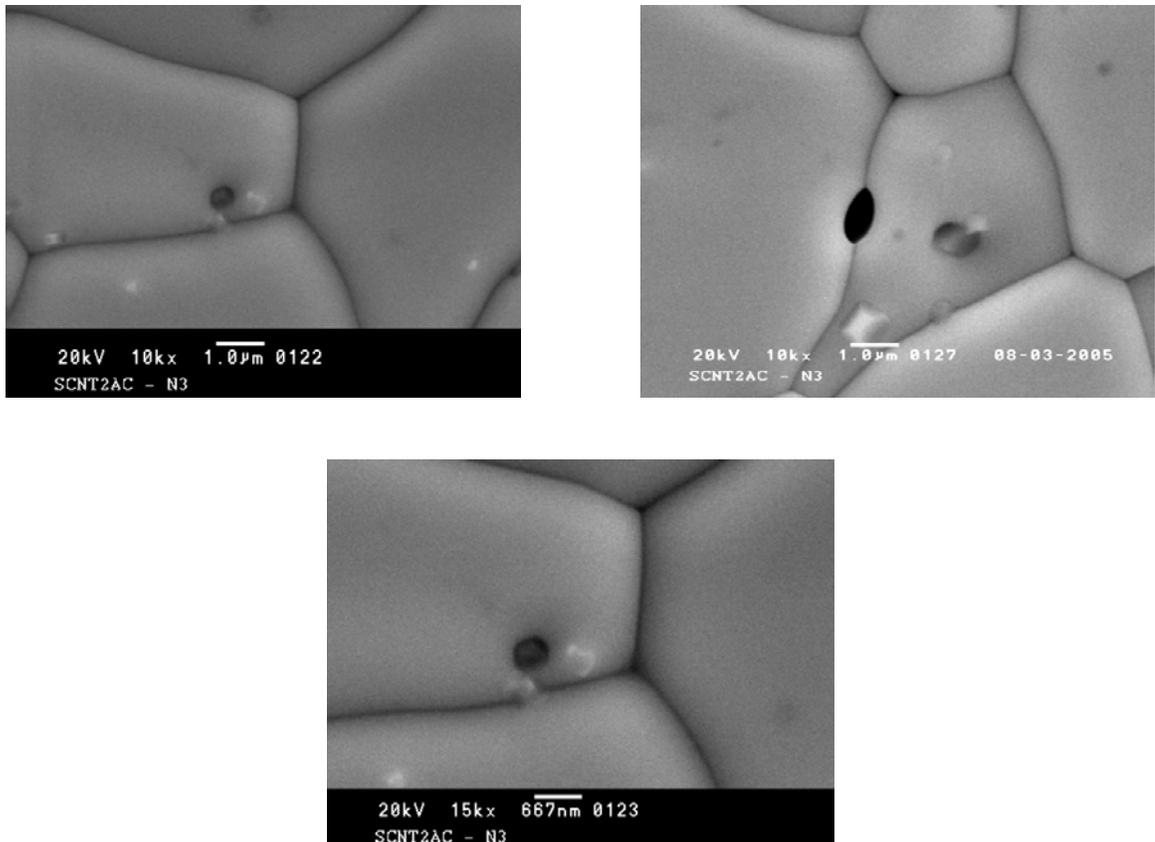


Figura E6. Fotografías obtenidas con MEB de la muestra SCNT2AC donde se observan precipitados.

ANEXO F**Tabla F1. Parámetros eléctricos y densidades correspondientes a las muestras sinterizadas a 1300°C durante 2h.**

<i>Muestra</i>	α	$E_r(V/cm)$	$I_f(mA/cm^2)$	ρ . Verde (%)	ρ . Verde (g.cm ⁻³)	ρ . Relativa (%)	ρ . Relativa (g.cm ⁻³)
SCNT1AC	2.54	1156	0.47	3.11	45.23	93.90	6.46
SCNT2AC	2.54	6458	0.47	3.15	45.44	99.26	6.83
SCN05T1AC	9.33	4782	0.33	3.13	45.59	94.50	6.50
SCN0T05AP	41.81	9100	0.10	3.40	49.51	98.86	6.81
SCN0T1AP	41.80	8208	0.05	3.34	48.53	98.46	6.78