



4

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"ESTUDIO DE UN CERAMICO CON
EFECTO VARISTOR"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO

PRESENTA:

JAIME PEREZ HUERTA

ASESOR:

M. en C. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

278269
2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Estudio de un Cerámico con Efecto Varistor".

que presenta el pasante: Jaime Pérez Huerta
con número de cuenta: 8553748-2 para obtener el TÍTULO de:
Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 6 de Abril de 1999

PRESIDENTE	I.O. Ana Leticia Fernández Osorio	<i>Ana Leticia Fernández Osorio</i>
VOCAL	Q. Rafael García Barrera	_____
SECRETARIO	Q. Victoria O. Hernández Pelacios	<i>Victoria O. Hernández Pelacios</i>
PRIMER SUPLENTE	I.O. Gilberto A. Amaya Ventura	<i>Gilberto A. Amaya Ventura</i>
SEGUNDO SUPLENTE	Dr. Juan Manuel Aceves Hernández	<i>Juan Manuel Aceves Hernández</i>

Agradecimientos

A mis padres.

Noemi Huerta y Didimo Pérez:

por sus enseñanzas y el guiarme a lo largo de mi vida,
por darme la libertad de tomar mis propias decisiones y respetarlas.

A la Maestra. Ana Leticia Fernández Osorio:

por su gran amistad y apoyo en el trabajo, así como su
ayuda en la realización de este trabajo.

A la Profesora Victoria Hernández Palacios

y Profesor Rafael García Barrera:

por interceder para terminar mi carrera,

gracias.

Dedico este trabajo a:

Karina, Luis Fernando, Abril Montserrat y Erick Emmanuel.

Porque son la fuerza de mi vida.

A los Profesores Jesús Fernández Madrigal
y Profesor Juan Manuel Torres Merino:
por su amistad y consejos.

A los sinodales Dr. Juan Manuel Aceves Hernández
y M. Gilberto A. Amaya Ventura:
por sus comentarios sobre este trabajo.

CONTENIDO

Introducción.....	3
Capítulo I Generalidades.	
I.1. Teoría de bandas.....	5
I.2. Metales, semiconductores y aislantes.....	7
I.3. Semiconductores.....	10
I.4. Semiconductores intrínsecos.....	13
I.5. Semiconductores extrínsecos.....	13
I.6 Semiconductores tipo - p.....	14
I.7. Semiconductores tipo - n.....	15
I.8. Varistor.....	16
I.9. Características generales.....	17
I.10. Efecto varistor.....	17
I.11. Propiedades eléctricas.....	17
I.12. Compuestos que presentan el efecto varistor.....	20
I.13. Estructura cristalina.....	23
I.14. Microestructura.....	24
I.15 Estructura del óxido de zinc.....	26
I.16 Estructura de espinela.....	27
I.17. Mecanismo de conducción de los varistores.....	28
I.18. Aplicación del varistor de ZnO.....	29

Capítulo II Procesos de fabricación.

2.1 Método de mezcla de óxidos por molienda.....	33
2.2 Método de coprecipitación alcalina.....	33
2.3 Método de sol - gel.....	34
2.4 Método de rociado.....	35
2.5 Método amina.....	35
2.6 Método urea.....	35

Capítulo III Parte experimental.

3.1 Síntesis.....	37
3.2 Mediciones I vs. V.....	39
3.3 Identificación de estructuras.....	42
3.5 Determinación del tamaño de partícula.....	55

Capítulo IV Discusión de resultados.....57

Conclusión.....62

Bibliografía.....63

INTRODUCCIÓN.

Los compuestos cerámicos policristalinos presentan una gran variedad de propiedades; mecánicas, eléctricas, magnéticas, electrónicas y ópticas.

En este trabajo se prepara un compuesto cerámico a partir de óxido de zinc y se estudia una propiedad electrónica llamada efecto varistor.

Los varistores fueron descubiertos a finales de la década de los años 60. En ese tiempo se fabricaron a partir de carburo de silicio y germanio. En el año de 1970 se descubrieron los varistores basados en óxido de zinc [4] y a 30 años de su descubrimiento estos dispositivos han tenido un gran avance en su manufactura, diseño y aplicaciones.

La importancia que presentan los varistores radica en que funcionan principalmente como protectores eléctricos y electrónicos en los circuitos, actuando contra repentinos incrementos de alto voltaje o sobre tensión que pueden dañar seriamente los equipos. Sus aplicaciones son muy variadas:

- a) En los aparatos electrónicos: televisión, horno de microondas, equipos de sonido, etc.
- b) Industria de la protección: motores, tiristores, relevadores, etc.
- c) Comunicaciones: teléfonos.
- d) Procesamiento de datos: computadoras.
- e) Electrónica militar: aviones, barcos, tanques, etc.
- f) Transportación: automotores, ferrocarril, etc.

g) Líneas de transmisión de potencia: transmisión en líneas, serie de capacitores, etc.

Es importante mencionar que estos dispositivos exhiben respuesta en tiempos muy pequeños (nanosegundos) y por lo tanto son más eficaces que otro tipo de protectores, además de que sus costos de fabricación son bajos.

Los objetivos de este trabajo son:

1. Preparación del sistema $\text{ZnO} + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ a diferentes temperaturas.
2. Estudio del efecto varistor del sistema a diferentes temperaturas.
3. Identificar las fases cristalinas mediante difracción de rayos x utilizando el método de polvos.
4. Determinar el tamaño de partícula en el varistor en función de las temperaturas de síntesis.

CAPITULO I
GENERALIDADES

1.1 Teoría de bandas.

Para entender el comportamiento de un semiconductor es necesario comprender la teoría de bandas a la que se ajusta el comportamiento de los sólidos cristalinos, su fundamento se basa en la mecánica cuántica. Si seleccionamos por ejemplo un átomo de "litio" encontramos que tiene un electrón de valencia " $2s^1$ ". Según la teoría del orbital molecular dos átomos de litio interaccionan, sus orbitales $2s$ dan lugar a un nivel energético de enlace σ y el nivel energético de antienlace σ^* como se muestra en la Figura 1.1.

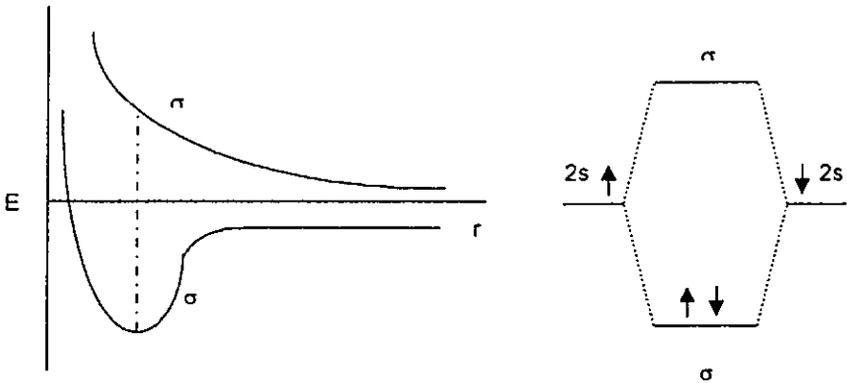


Fig. 1.1 Interacción de los orbitales $2s$ de dos átomos de litio para formar orbitales moleculares σ y σ^* .

En un cristal se tiene un arreglo infinito de átomos, consecuentemente la interacción de n átomos de litio da lugar a n niveles energéticos de enlace y antienlace, como se ve en la Figura 1.2.

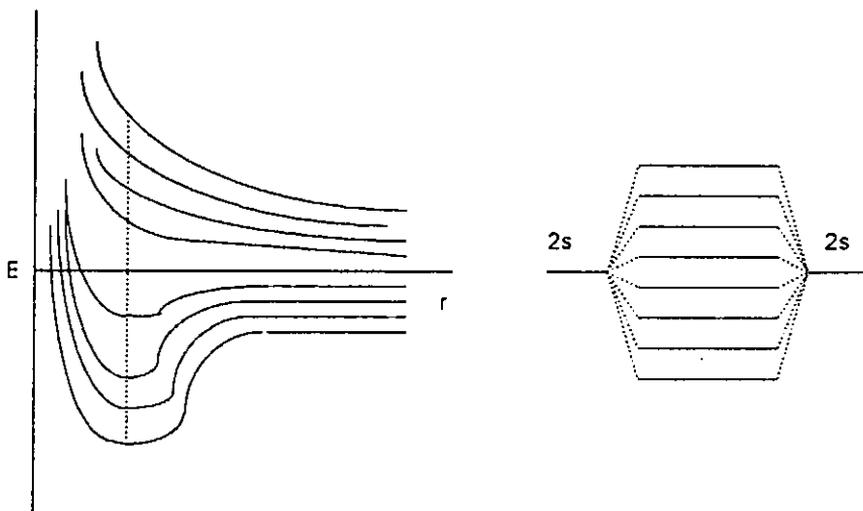


Fig. 1.2 Interacción de ocho orbitales 2s de ocho átomos de litio.

Esto da como resultado la formación de niveles de energía muy cercanos entre sí. A este conjunto se le denomina banda, siendo la más estable la de enlace y la menos estable la de antienlace [30]. En la banda de valencia se observan los estados (niveles) de energía que representan a los electrones, es decir, los electrones tienen energías permitidas o cuantizadas que se agrupan en las bandas. Así como existen bandas de energía permitida también existen bandas prohibidas

y que son regiones de energía no accesibles para los electrones. Estas bandas pueden ser de valores grandes de energía (aproximadamente de 6 eV).

La transición de los electrones se da de un estado ocupado a otro desocupado de mayor energía, debido a una distribución de la energía interna que es proporcionada por una fuente y que es necesaria para que las transiciones electrónicas se presenten.

Desde este punto de vista las diferencias entre metales, semiconductores y aislantes dependen de:

- a) la estructura de banda de cada uno.
- b) si las bandas de valencia están llenas o parcialmente llenas.
- c) la magnitud de algún intervalo de energía entre bandas llenas y bandas vacías.

1.2 Metales, semiconductores y aislantes.

Desde el punto de vista de propiedades eléctricas, los materiales se pueden dividir en tres principales grupos: conductores, semiconductores y aislantes.

A primera vista la diferencia principal de estos materiales está en la magnitud de la conductividad eléctrica (σ). Los metales conducen la electricidad muy fácilmente y sus valores cubren el intervalo de $\sigma = 10^4$ a $10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; los aisladores son malos conductores de electricidad, con orden de magnitud de $\sigma = 10^{-15} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y los semiconductores están entre $\sigma = 10^{-5}$ a $10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Los límites entre estos intervalos son arbitrarios y ocurre un cierto traslape en los valores de (σ).

Hay sin embargo, una diferencia en el mecanismo de conducción entre ellos. La conductividad eléctrica en semiconductores y aisladores aumenta rápidamente conforme se incrementa la temperatura, mientras que en los metales se aprecia una relación inversamente proporcional [43], como se muestra en la Figura 1.3.

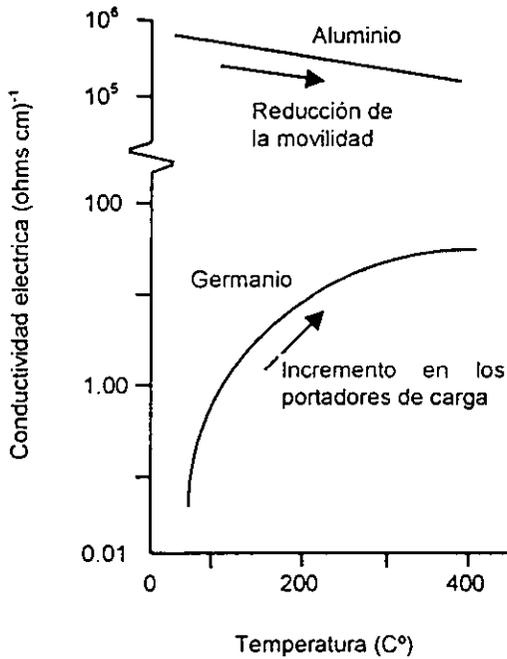


Fig. 1.3 Conductividad eléctrica en función de la temperatura para semiconductores comparados con metales.

En los materiales semiconductores cuya conductividad eléctrica es pequeña a bajas temperaturas, su capacidad de conducción puede cambiar debido a facto-

res externos, tales como cambios de temperatura, valor del voltaje aplicado, a la luz incidente o la acción de ciertas impurezas [28],[29].

Otra diferencia entre estos materiales se basa en su comportamiento óhmico, la resistencia eléctrica de los metales es constante dentro de ciertos límites de la diferencia de potencial (Ley de Ohm), Figura 1.4a. En cambio los semiconductores son no óhmicos, es decir, no obedecen la Ley de Ohm. En la Figura 1.4b se muestra el comportamiento de la corriente en función del voltaje para un semiconductor como el diodo (es una válvula que deja pasar la corriente en una sola dirección), este dispositivo deja pasar con facilidad la corriente eléctrica cuando el voltaje es positivo y evita el paso de la corriente cuando el voltaje es negativo (presenta alta resistencia).

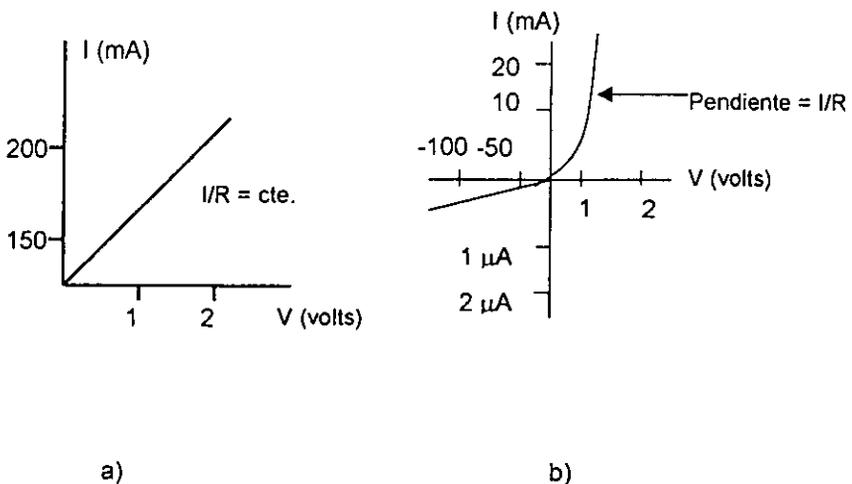


Fig. 1.4 a) Para los materiales óhmicos, la ley de Ohm establece que la relación V/I es constante. b) Los semiconductores no se apegan a la Ley de Ohm sin embargo la resistencia se define V/I , pero es variable.

La diferencia fundamental entre el comportamiento de conductores, semiconductores y aislantes, se puede explicar sobre la base de la teoría de bandas, que considera estados de energía para los electrones. Los electrones tienen energías permitidas o cuantizadas que se agrupan en bandas, estos estados están tan juntos que son prácticamente continuos y pueden estar ocupados o desocupados. Entre las bandas existe una banda de energía prohibida, en la que un electrón no puede ocupar algún estado de energía. Las transiciones electrónicas se presentan de un estado ocupado a otro estado desocupado de mayor energía debido a la distribución de la energía interna que proporciona la fuente de energía necesaria para que se presenten las transiciones electrónicas.

1.3 Semiconductores

Los semiconductores exhiben bandas de energía en la que una banda se encuentra completamente llena a temperatura de 0°K , separada de otra que está totalmente vacía por medio de una banda angosta de energía prohibida, de tal forma que a 0°K el semiconductor se comporta como un aislante por no contar con bandas parcialmente llenas. A temperatura ambiente algunos electrones de la banda de valencia se excitan térmicamente y pasan a la banda de conducción, como se ve en la Figura 1.5.

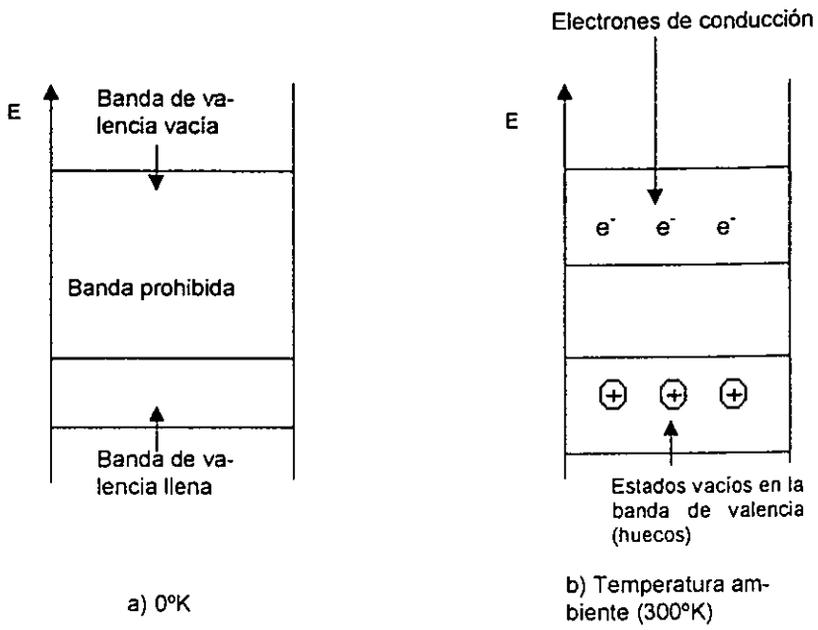


Fig. 1.5 Bandas de valencia y conducción a) a cero absoluto y b) a temperatura ambiente donde se muestra electrones y huecos excitados térmicamente.

En los semiconductores se distinguen dos tipos de conducción; cuando existe una excitación térmica algunos electrones son promovidos hacia la banda de conducción, esto implica la supresión de un electrón del enlace covalente y por consiguiente se transforma en un electrón libre fuera del enlace covalente en la red; por lo tanto, son considerados como portadores de cargas negativas y se mueven hacia el electrodo positivo cuando hay un potencial. Los vacíos electrónicos en la banda de valencia se consideran como cavidades (huecos) positivas. Las cavidades positivas se mueven cuando un electrón penetra en ellos dando lugar a otra posición vacante como una nueva cavidad positiva y éstas se mueven en dirección opuesta a los electrones, Figura 1.6.

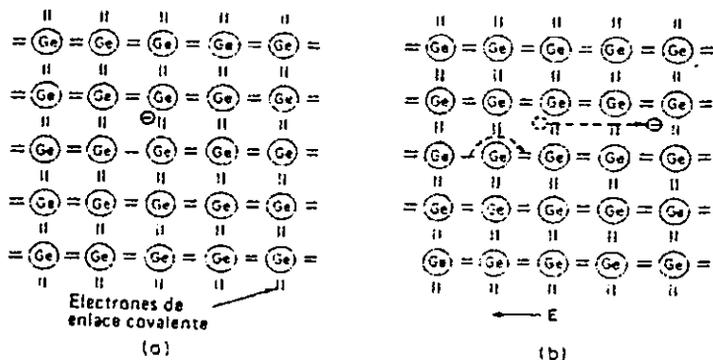


Fig. 1.6 a) Un electrón libre y hueco producido por la ionización térmica del enlace covalente. b) Movimiento del electrón y el hueco cuando se aplica un campo eléctrico.

Así pues, se genera un flujo de corriente que puede deberse tanto al movimiento de electrones libres como la migración de electrones de valencia y que se explica mejor por la migración de huecos positivos [44].

Los semiconductores se dividen en dos tipos generales:

- a) Semiconductores elementales: Como ejemplo de ellos son el silicio y germanio que pertenecen al grupo IV de la tabla periódica. Si observamos el incremento en el peso atómico, los elementos de este grupo cambian de aislantes (diamante) a semiconductores (Si, Ge, Sn_{verde}) a metales (Sn_{blanco}, Pb). Exceptuando a los metales, todos tienen estructura de diamante, en el cual, cada átomo está tetraédricamente rodeado de otros cuatro átomos.
- b) Compuestos semiconductores: Algunos compuestos inorgánicos son semiconductores, los más conocidos se forman entre el grupo III y el grupo V, algunos de estos compuestos son isoelectrónicos con los del grupo IV. Por ejemplo GaAs (triarsenuro de galio) es isoelectrónico con el germanio. La mayoría de

los compuestos que se dan entre el grupo III y el V tienen una estructura relacionada con el diamante.

Estos tipos de semiconductores se dividen en dos grupos: semiconductores intrínsecos y semiconductores extrínsecos.

1.4 Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son materiales puros en los que los electrones y huecos son creados mediante una excitación térmica a través de la banda prohibida de energía. Los electrones y huecos creados de esta manera se llaman portadores intrínsecos de carga y por lo tanto la conductividad generada se llama conductividad intrínseca. En estos materiales la concentración de electrones y huecos debe ser la misma, debido a que la excitación térmica del electrón origina sólo un hueco. La estructura de la banda se muestra en la Figura 1.5b.

El número de electrones en la banda de conducción está dado por: (1) la magnitud de la banda prohibida y (2) la temperatura.

1.5 Semiconductores extrínsecos.

Son materiales cuya conductividad se controla por la adición de impurezas tales como el galio, a cierto intervalo de temperatura puede ser independiente de ésta, por tal motivo, la conductividad es controlable y estable. El silicio puede ser convertido en un semiconductor extrínseco por adición de un elemento perteneciente al grupo III o grupo IV de la tabla periódica que actúa como impureza, no-

tándose el efecto a 10^{-2} átomos por cien átomos, por ejemplo de galio. Los conductores extrínsecos se dividen en conductores tipo – p y tipo – n, ambos dependen del tipo de impureza utilizado.

1.6 Semiconductor tipo – p.

El agregar una impureza a la red cristalina del silicio, tal como el galio, boro o aluminio que tienen valencia + 3, se permite que estos elementos sustituyan a los átomos de silicio en los sitios tetraédricos de la estructura de diamante, obteniéndose una solución sólida. Esta impureza crea enlaces Ga – Si con déficit de un electrón, por lo tanto, no hay electrones suficientes para dar el proceso de unión covalente creándose un hueco, el cual puede ser llenado por otros electrones. Estos huecos tienen una energía algo mayor que la normal, ya que desde el punto de vista de la teoría de bandas, los enlaces Ga – Si presenta niveles de energía que no forman parte de la banda de valencia. En su lugar forman niveles discretos de energía justo arriba en lo alto de la banda de valencia [28], Figura 1.7.

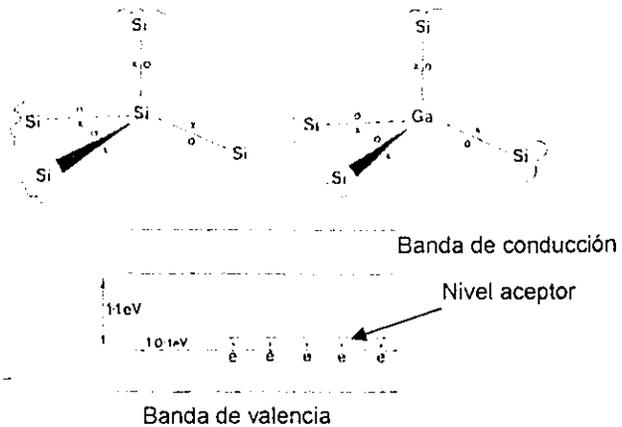


Fig. 1.7 Semiconductor tipo – p, silicio dopado con galio.

Este nivel es conocido como nivel aceptor, por que es capaz de aceptar un electrón. El intervalo entre el nivel aceptor y lo alto de la banda de valencia es de 0.1 eV, teniendo como resultado que los electrones de la banda de valencia tomen suficiente energía térmica para alcanzar el nivel aceptor creando así huecos en la banda de valencia, dando en consecuencia el movimiento de huecos y presentando transferencia de carga.

1.7 Semiconductor tipo – n.

Si al silicio se adiciona arsénico como impureza, el cual es un elemento pentavalente del grupo V, los átomos de arsénico sustituyen a los del silicio pero por cada átomo de arsénico existe un electrón adicional para formar los cuatro enlaces covalentes (Si – As), Figura 1.8.

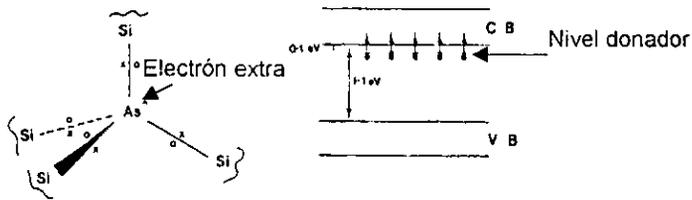


Fig. 1.8 Semiconductor tipo - n, silicio dopado con arsénico.

Sobre la descripción de la teoría de bandas, el electrón ocupa un nivel discreto que se encuentra situado cerca de 0.1 eV debajo de la última capa de la banda de conducción. Los niveles actúan como donadores, porque los electrones tienen suficiente energía térmica para subir hacia la banda de conducción, donde tienen libertad para moverse.

1.8 Varistor.

Un varistor es un compuesto cerámico en estado sólido, semiconductor de dos terminales, que tiene como característica principal un comportamiento corriente - voltaje no lineal, es decir, es un dispositivo de resistencia variable [1, 2].

I.9 Características generales.

La mayoría de los varistores cerámicos están hechos de ZnO. Las principales características que presentan son ^[3]:

- Capacidad para operar a altas temperaturas.
- Resistencia a la corrosión.
- La materia prima es de bajo costo.
- Se ajusta el voltaje de disparo a través del grosor del dispositivo.

I.10 Efecto varistor.

Se llama efecto varistor a la propiedad de algunos dispositivos que pueden soportar amplias variaciones de corriente por encima de un pequeño intervalo de voltaje, presentando curvas características no lineales de corriente – voltaje. Este efecto fue descubierto por Matsuoka en 1970 [4].

I.11 Propiedades eléctricas.

Dentro de las propiedades que presentan los varistores se han observado curvas características de I vs. V las cuales muestran tres zonas [1,3,5] bien definidas: zona I de preruptura, zona II de ruptura y zona III de degradación, como se muestra en la Figura I.9.

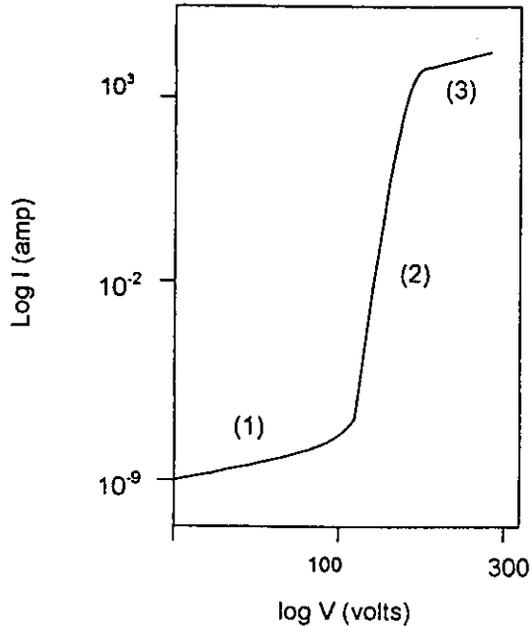


Fig. 1.9 Características I – V para un varistor de ZnO

Zona I, Preruptura: En esta zona la relación entre voltaje y corriente es de un comportamiento óhmico. La corriente tiene un valor del orden de nA (nanoamperes) o menos. Es importante esta región porque corresponde a la operación del varistor en ausencia de sobrevoltajes y es también considerada como una región óhmica [6, 13].

Zona II, Ruptura: La zona de ruptura corresponde a la acción del varistor. La relación entre corriente y voltaje es no lineal y además se observa que ante una variación pequeña de voltaje, la corriente varía con, gran magnitud. El varistor presenta una relación I – V aproximadamente logarítmica, es decir, una relación de la forma:

$$I \propto V^\alpha$$

por lo tanto; la ecuación que expresa el comportamiento del varistor para esta zona [7,8,9] es:

$$I = KV^\alpha$$

donde I es la corriente, V el voltaje aplicado, K es una constante que depende de la naturaleza y geometría del varistor y α es el coeficiente no lineal, el cual se conoce también como factor de calidad debiendo tener un valor de $\alpha > 1$.

α se determina [8, 10, 11, 12] convencionalmente de la forma:

$$\alpha = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \approx \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1}$$

donde I_1, I_2 son la corriente inicial y final, respectivamente y V_1, V_2 son el voltaje inicial y final, respectivamente.

Zona III, Degradación: Esta se considera como una región óhmica, el valor máximo de la corriente en su mayor parte es limitada por la resistividad del grano, es decir, la conductividad aumenta y la resistencia de los granos disminuye. El dispo-

sitivo se degrada, se daña permanentemente por efecto térmico y por lo tanto, las propiedades eléctricas se dañan por la sobretensión [3, 15].

La relación entre voltaje y corriente está dada por la siguiente ecuación:

$$V = R_g I$$

donde R_g es la resistencia promedio de los granos.

I.12 Compuestos que presentan efecto varistor.

Se han encontrado en la literatura diferentes publicaciones que describen algunos sistemas de diferente composición química que presentan el efecto varistor, diferentes temperaturas de síntesis y diferentes valores de α .

En 1970 se estudió por primera vez una serie de síntesis de varistores que utilizan como principal componente óxido de zinc y algunos óxidos metálicos en menor cantidad, como lo muestra la Tabla I.

Tabla I. Valores del coeficiente no lineal y temperatura de síntesis de varistores de ZnO con varias combinaciones de aditivos.

Componente Principal 99.5 - 96 % mol	Aditivos 0.5 - 4 % mol	T _{síntesis} (°C)	α
ZnO	Bi ₂ O ₃	1150	4
"	Sb ₂ O ₃	1150	3
"	Bi ₂ O ₃ , CoO	1250	13
"	Bi ₂ O ₃ , CoO, MnO	1350	22
"	Bi ₂ O ₃ , CoO MnO, Cr ₂ O ₃	1250	21
"	Bi ₂ O ₃ , CoO MnO, Cr ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃	1300	55

Desde entonces se han encontrado publicaciones que reportan sistemas con algunas variantes como son: la utilización de diferentes óxidos metálicos, variación de la concentración de los óxidos, temperatura de síntesis, etc. Como lo muestra la Tabla II.

Tabla II. Diferentes tipos de varistores con valores de coeficiente no lineal y temperatura de síntesis.

Componente Principal 99.5 - 96 % mol	Aditivos 0.5 - 4 % mol	T _{síntesis} (°C)	α	Ref.
ZnO	Bi ₂ O ₃ , CoO MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃	1250	40	[16]
ZnO	Bi ₂ O ₃ , CoO MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃ Nb ₂ O ₅ , NiO, Al(NO ₃) ₃	1300	43	[11]
ZnO	Bi ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃	1200	80	[8]
ZnO	CoO MnO, Cr ₂ O ₃ Sb ₂ O ₃ vidrio al 10 %	1250	49.1	[7]
ZnO	Co ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ MnO ₂ , Sb ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃	1200	109 sin Ga ₂ O ₃ 91 sin Al ₂ O ₃	[5]
ZnO	Co ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ K ₂ CO ₃ , Pr ₆ O ₄	>1100	>50	[17]

I.13 Estructura cristalina.

Los varistores no están conformados por un solo tipo de estructura debido a la diversidad de los óxidos metálicos que lo forman, así como a la concentración y temperaturas de síntesis que se necesitan para cada sistema. Esto da como resultado una variedad de compuestos dentro de un sistema varistor con diferentes estructuras, que pueden ser sólidos, soluciones sólidas y sistemas amorfos.

Se reportan algunas estructuras cristalinas principales como se muestra en la siguiente Tabla III.

Tabla III. Diferentes fases encontradas para algunos sistemas de varistores de ZnO

Sistema	Fase	Ref.
ZnO + Bi ₂ O ₃	Fase rica en bismuto Bi ₂ O ₃	[20]
ZnO + Sb ₂ O ₃	Fase tipo espinela Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂	[18,19]
ZnO + Bi ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃	Fase espinela ZnCr ₂ O ₄ y la fase β-Bi ₂ O ₃	[16]
ZnO + Bi ₂ O ₃ + Sb ₂ O ₃	Fase rica en Bi de la forma α-Bi ₂ O ₃ , δ-Bi ₂ O ₃ , fase espinela Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂ , y la fase pirocloro Zn ₂ Sb ₃ Bi ₃ O ₁₄	[21,22, 23,24]

Para sistemas que contienen óxidos metálicos de cobalto y/o manganeso se ha observado que éstos presentan estructuras tipo espinela formando soluciones sólidas [26] y también se ha reportado la existencia de la fase ZnCo₂O₄ [25].

En general se reportan las principales fases que conforman el sistema varistor siendo éstas: de tipo espinela, pirocloro, la fase rica en Bi y fase hexagonal del óxido de zinc. [1]

Cabe mencionar que la aparición de los diferentes tipos de óxido de bismuto se ve influenciada por factores como: la temperatura de síntesis, la concentración empleada, el tratamiento térmico después de la síntesis y por último la forma como se enfría la muestra desde la temperatura de síntesis.

I.14 Microestructura.

La microestructura que presentan los varistores se describe en la siguiente Figura I.10.

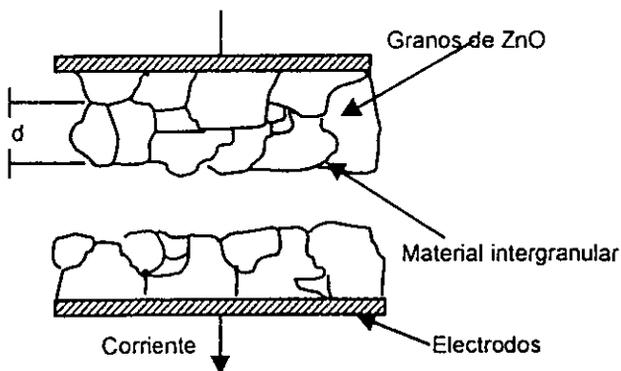


Fig. I.10. Descripción de la microestructura de un varistor de ZnO. Los granos conductores de ZnO de tamaño "d" se forman por el enriquecimiento con aditivos. Cuando se colocan los electrodos la corriente circula como se indica

Los varistores están compuestos de granos conductores de ZnO de tamaño "d" segmentados por una capa extremadamente delgada, la cual se enriquece con algunos de los cationes (Bi, Pr) que se segregan en el límite del grano [45]. La corriente fluye entre los electrodos como se indica en la Figura I.10. Sin embargo la estructura de los varistores es considerablemente más compleja, la siguiente Figura I.11, muestra la superficie pulida de un varistor típico.

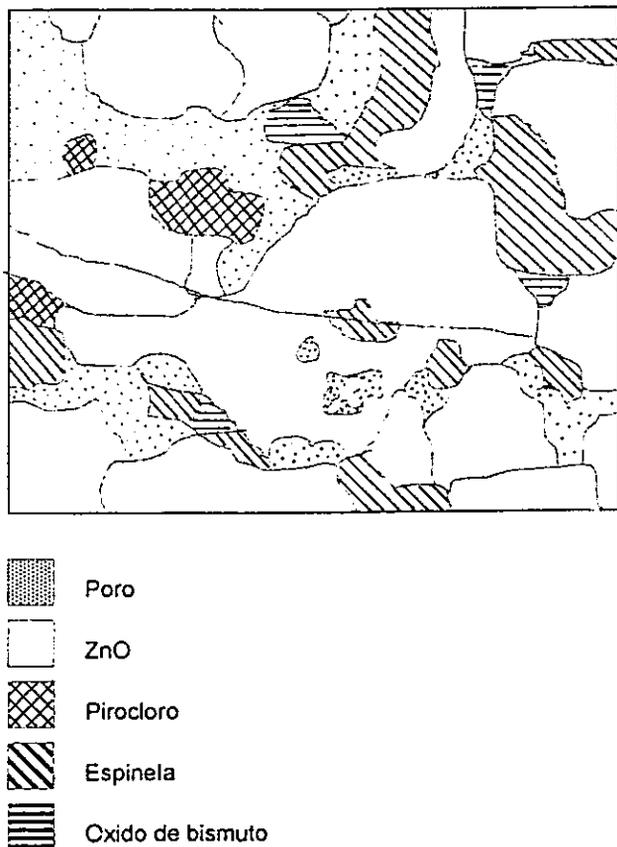


Fig. I.11 Estructura de un varistor de ZnO.

En esta Figura I.11 se observan diferentes fases que comprenden granos semiconductores de ZnO rodeados o no por fases cristalinas tales como: tipo espinela $Zn_7Sb_2O_{12}$, tipo pirocloro $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ y Bi_2O_3 .

1.15 Estructura del óxido de zinc.

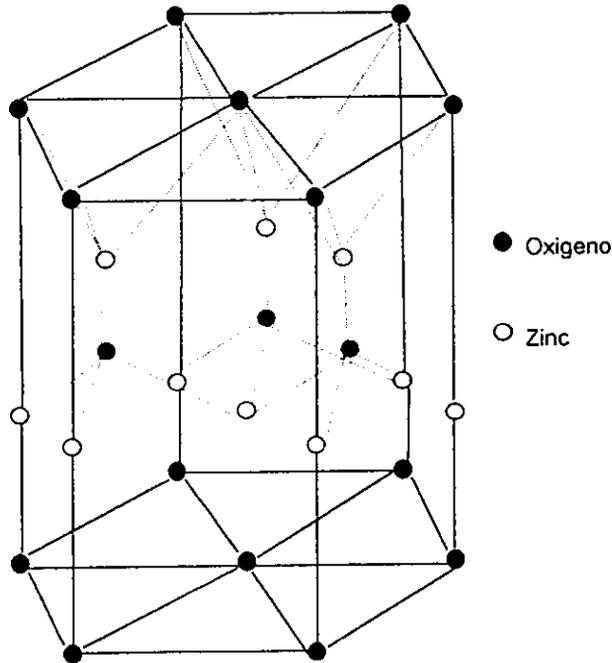


Fig. I.12 Estructura hexagonal del óxido de zinc

El óxido de zinc a baja temperatura presenta la estructura de la wurtzita que es una estructura de empaquetamiento compacto hexagonal, como se muestra en la Figura I.12. Cada átomo de zinc y oxígeno permanecen rodeados por un tetrae-

dro de tipo opuesto, y ambas estructuras se componen de retículos continuos de tetraedros unidos.

El óxido de zinc presenta los siguientes parámetros de red: $a = 3.250$, $c = 5.207$, $c/a = 1.602$, $Z = 2$ y $V = 47.63 \text{ \AA}^3$ [38, 39, 40].

1.16 Estructura de espinela.

Las espinelas son una familia de compuestos que poseen la estructura del mineral espinela, MgAl_2O_4 . La fórmula general que presentan es $\text{A B}_2\text{X}_4$ (X puede ser O, S, Se, Cl o CN), Figura I.13.

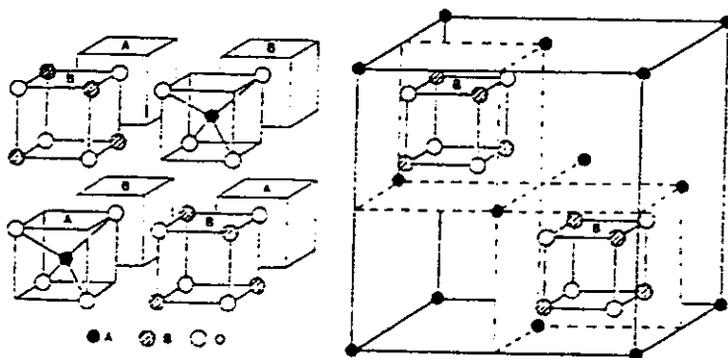


Fig. I.13 La estructura de la espinela AB_2O_4 .

En la estructura de la espinela ($\text{A B}_2\text{O}_4$) se identifican ocho octantes alternando AO_4 tetraédricos y cubos B_4O_4 ; los 32 iones oxígeno forman una estructura de empaquetamiento compacto cúbica y se coordinan tetraédricamente con A y

octaédricamente con B. La celda unitaria es cúbica centrada en cara de iones A, que contienen 8 formulas unidad.

I.17 Mecanismo de conducción de los varistores.

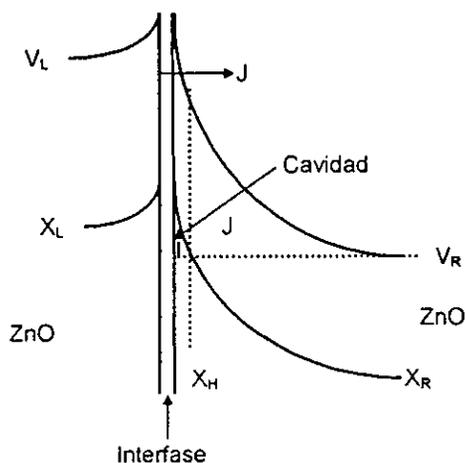


Fig. I.14 Modelo de Mahan et al. donde se observa la cavidad del potencial químico y el proceso de túnel del electrón desde la interfase indicado mediante "J".

Los mecanismos de conducción en varistores son muy complejos y aunque existen varias teorías que intentan explicar el fenómeno, ninguna de ellas lo hace completamente, sin embargo, la más aproximada al fenómeno de conducción eléctrica se basa en el principio del efecto túnel [41, 13].

En la estructura de los varistores se observan granos de ZnO que están separados por interfaces; estas interfaces tienen espesores que van de 10 a 100Å y de una composición de óxidos que pueden ser de bismuto, praseodimio o neodimio.

Cerca de la región de interfase se ha observado que las moléculas de ZnO presentan banda de energía como se muestra en la Figura I.14.

Estas distorsiones de las bandas de energía se extienden a lo largo de ambos lados de la interfase una distancia $(-a - X_{LO} = X_{RO} - a)$ y que experimentalmente se ha encontrado que tienen un valor de $(X_{RO} - a) \approx 1000 \text{ \AA}$. [42].

Cuando se aplica un voltaje V se observa un cambio en las bandas de energía como lo muestra la Figura I.14, existe un aumento en magnitud de V_R y un disminución en V_L .

A bajos voltajes las bandas de energía son más anchas y por consiguiente el efecto túnel es menos probable.

La conducción eléctrica ocurre cuando se crean cavidades que son intrínsecas en el óxido de zinc, específicamente en la capa reducida para un voltaje crítico y es debido a que la banda de conducción cae por debajo del tope de la banda de valencia. En cuanto a los electrones, éstos sufren el efecto túnel en la interfase cercano al tope de energía como se indica por una flecha en la Figura I.14.

I.18 Aplicación de varistores de ZnO.

Los varistores tienen una utilidad en una gran variedad de aplicaciones, principalmente como supresores de sobre tensión de voltaje en diversos campos.

Para cualquier aplicación, el varistor se conecta en paralelo con el componente o dispositivo a proteger como se muestra en la Figura I.15.

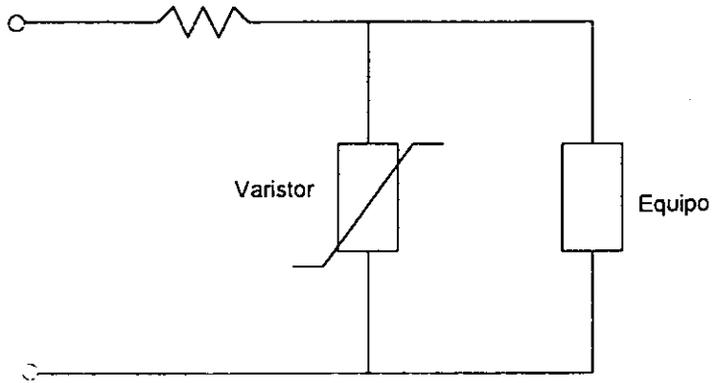


Fig. I.15 Principal conexión del varistor

El voltaje de operación puede ser usado para distinguir diferentes campos de aplicación.

- Alto voltaje de 1 Kv a 1Mv:

En este intervalo de voltaje, la mayor aplicación es para la protección de distribución de la energía eléctrica y sistemas de transmisión. Los supresores de energía deben de absorber energías de megajoules y picos de corriente de 100 kA. Los supresores de sobretensión pueden contener varios cientos de discos de varistores conectados en serie.

- Medio voltaje de 24 a 1000 V.

En este voltaje corresponde a la protección de equipo electrónico en el campo de telecomunicaciones, tomas eléctricas, etc. Por ejemplo la Figura I.16 ilustra la protección general a un equipo conectado a líneas de potencia de tres fases. El varistor puede ser insertado entre fase y tierra "B" o fase a fase "A".

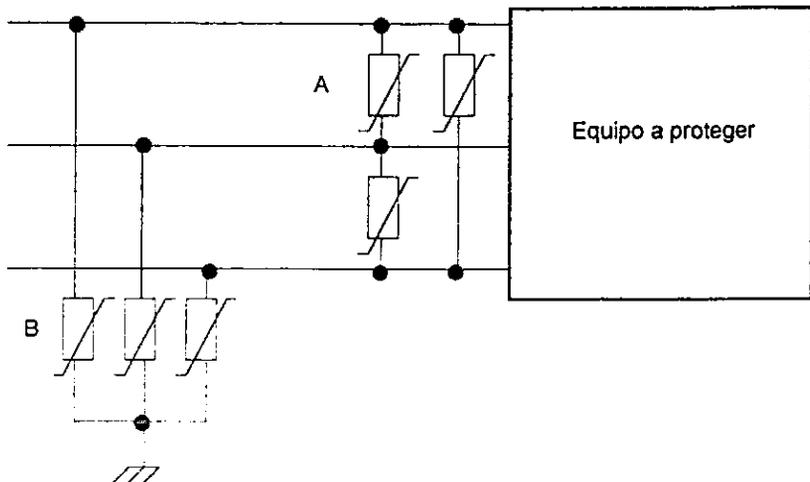


Fig. I.16 Protección general de una línea de potencia de tres fases.

- Bajo voltaje < 24 V.

La principal aplicación en el intervalo de bajo voltaje es en la electrónica automotora. Es bien conocido que en circuitos de automotores hay muchas cargas inductivas donde se almacena energía de alto voltaje. El encendido y apagado de esas cargas genera sobrevoltajes. La forma de conectar un varistor se ilustra en la Figura I.15.

CAPITULO II
PROCESOS DE FABRICACIÓN

En la fabricación de los varistores de ZnO se parte de óxidos. En la Figura II.1 se da un diagrama sobre los principales pasos para la obtención de los varistores.

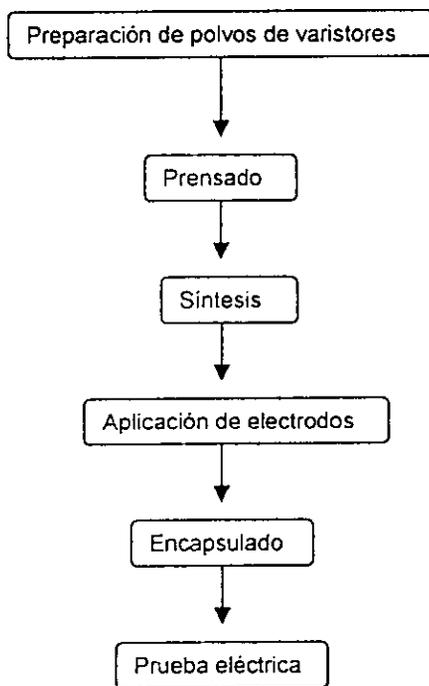
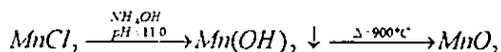
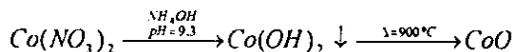
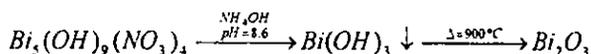
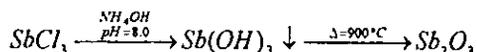
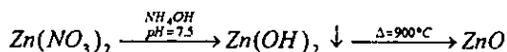


Fig. II.1. Diagrama simplificado de la fabricación de varistores usados para la protección.

La preparación de los polvos consiste en hacer una mezcla de óxidos utilizándose diferentes técnicas. El prensado se lleva acabo en dados de acero inoxidable o de otra forma similar, la cantidad de polvo prensado da el espesor de la

los óxidos metálicos. Los varistores obtenidos con este método presentan tamaños de partícula de 3 a 4 μm .



2.3 Método de sol - gel [31].

El método sol - gel utiliza la técnica de precipitación - peptización.

La precipitación consiste en disolver cada sal metálica por separado para luego agregar una solución alcalina, controlando el pH y así formar un precipitado del hidróxido metálico, éstos se lavan por separado.

Los precipitados formados de esta manera se combinan para dispersarse en una mezcla de sol de hidróxidos por adición de un hidróxido alcalino en solución diluida (peptización) [37].

Una vez obtenido el sol éste se lleva a evaporación con agitación observando la formación de una solución espesa (gelatinosa) que finalmente da el gel,

el cual es llevado a 250°C para su calcinación dando la mezcla de óxidos. Al final los varistores tienen un tamaño de grano entre 3 y 5 μm .

2.4 Método de reacciones por rociado [32].

Consiste en preparar soluciones de nitrato de zinc y/o ciertos aditivos metálicos, para luego rociar la solución dentro de una columna de reacción caliente donde se descompone a una temperatura de 1473°K obteniéndose polvos de óxidos complejos dando al final un sistema varistor multicomponente. El tamaño de partícula en promedio tiene un valor de 3 μm .

2.5 Método Amina [33].

Se preparan soluciones de las sales metálicas con un exceso de ácido para adicionar dietilamina en exceso, coprecipitando todos los componentes como hidróxidos. La mezcla se lava, seca y calcina a 500°C para producir así la uniformidad de los polvos. Se dan tamaños de partícula en los varistores de 3 a 6 μm .

2.6 Método urea [34].

Se disuelve en ácido nítrico el óxido de zinc y otros óxidos metálicos adicionando urea granulada, se calienta la mezcla hasta fundir la urea, alcanzando los 250°C se produce una deshidratación y desnitración formando amidas (melamina).

Los productos se calcinan a 675°C para descomponer las sustancias orgánicas y así producir finos polvos de los óxidos metálicos. Los varistores así obtenidos presentan tamaños de partícula entre 1.5 a 3.5 μm .

CAPITULO III
PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis.

Se utiliza el método de mezcla de óxidos para preparar los varistores como lo muestra la Figura III.1.

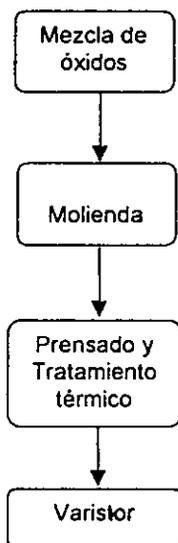


Fig. III 1 Diagrama utilizado en la fabricación de varistores experimentales

Los óxidos se prepararon de la siguiente manera:

Los reactivos empleados fueron de las siguientes marcas y purezas: óxido de zinc Baker 99.8%; óxido de antimonio (III) Merck 99.0%; óxido de bismuto (III)

Aldrich 99.9%; Dióxido de manganeso Baker 99.0%; el óxido de cobalto, se prepara a partir de nitrato de cobalto a 900°C y se caracteriza por difracción de R-X.

La molienda se realizó en mortero de ágata, el tratamiento térmico en crisoles de alúmina.

En la preparación de varistores se utilizó la siguiente composición química:

Oxido Metálico	Composición % mol.
ZnO	97.5
Sb ₂ O ₃	1.0
Bi ₂ O ₃	0.5
Co ₃ O ₄	0.5
MnO ₂	0.5

Los polvos se mezclaron en un mortero de ágata y se molieron por espacio de una hora. De esta mezcla se tomaron 0.35 g y 0.45 g de polvo, para preparar pastillas de diferente espesor. Las pastillas se prensaron a una presión de 1000 kg/cm². Posteriormente las pastillas se llevaron a las siguientes temperaturas 1150°C (S1), 1170°C (S2), 1190°C (S3), 1210°C (S4), 1230°C (S5) y 1250°C (S6) por un tiempo de una hora, las pastillas se dejan enfriar en el horno y se sacan cuando hayan alcanzado una temperatura de 300°C para luego dejarse enfriar a temperatura ambiente.

A cada una de las pastillas se les aplica una capa de pintura a base de plata por ambos lados a temperatura ambiente, teniendo la función de electrodos.

Posteriormente se soldaron los conductores con soldadura de estaño, quedando finalmente armado como se muestra en la Figura III.2.

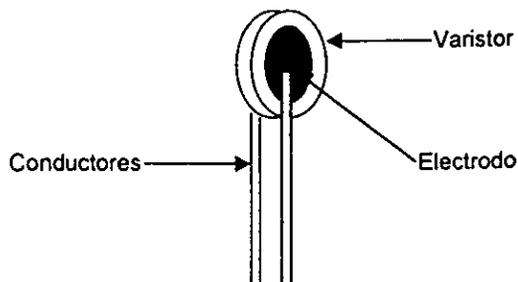


Fig. III.2. Armado final de un varistor.

3.2 Mediciones I vs. V.

Para obtener el comportamiento I vs. V, se utilizó el circuito mostrado en la Figura III.3.

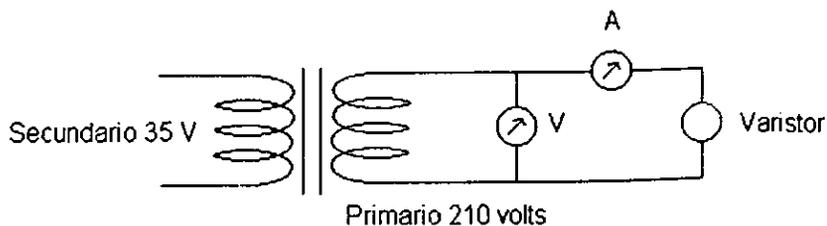


Fig. III.3. Circuito de medición para realizar gráficas I vs. V.

Se aplicó un voltaje dentro de un intervalo de 50 a 380 volts. La escala del amperímetro está dada en mA. y el voltímetro en volts. Los resultados se muestran la Figura III.4.

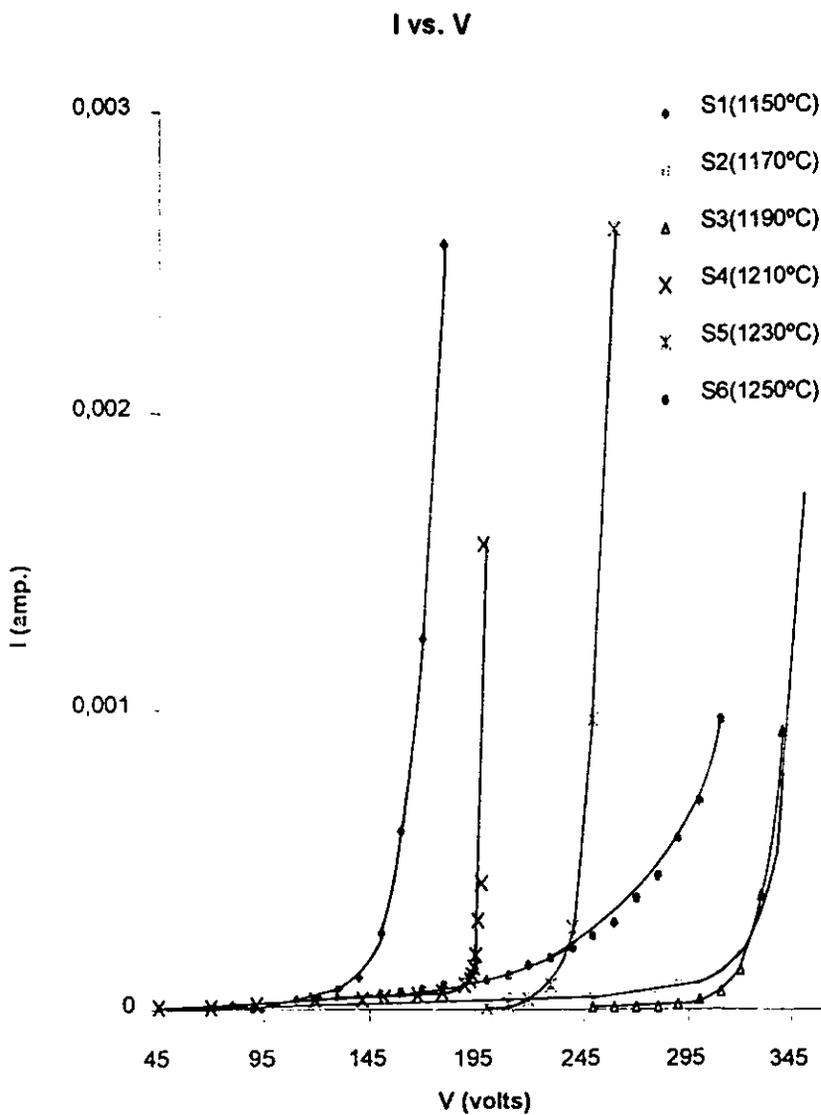


Fig. III.4. Graficas I vs. V a diferentes temperaturas.

3.3 Identificación de estructuras.

Para la identificación de las estructuras se utilizó la difracción de rayos X empleando el método de polvos, en un Difractómetro D - 5000 marca Siemens, que utiliza un monocromador de grafito y radiación $K_{\alpha Cu}$ con $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ bajo las siguientes condiciones de operación: 30 kV, 20 mA para un intervalo de $2\theta = 2.5 - 70^\circ$.

Para realizar mediciones con difracción de rayos X las pastillas sintetizadas se muelen perfectamente para luego tomar una muestra y montarla en el difractómetro. Se obtienen los siguientes difractogramas. Figuras III.4.1 – III.4.12, en donde se han encontrado solamente 3 fases: $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$, $Co_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ y ZnO.

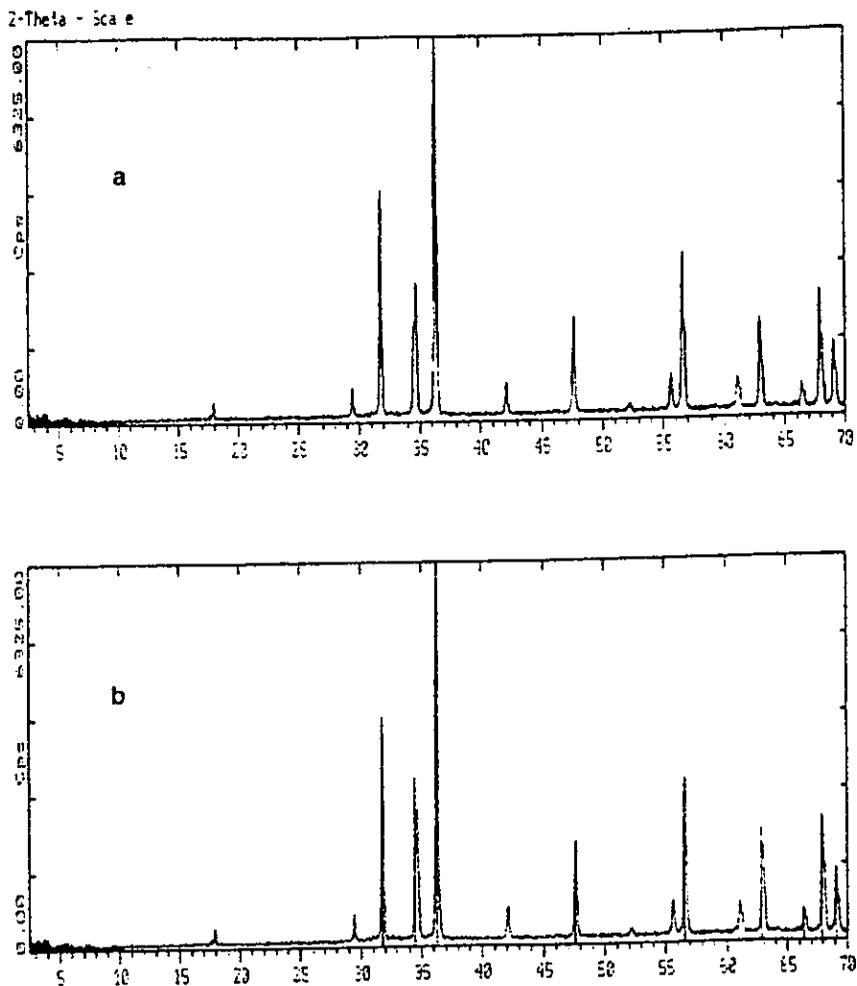


Fig. III.4.1 a) Difractograma del varistor experimental S1 y b) Difractograma de "S1" comparado con el patrón sincite syn.

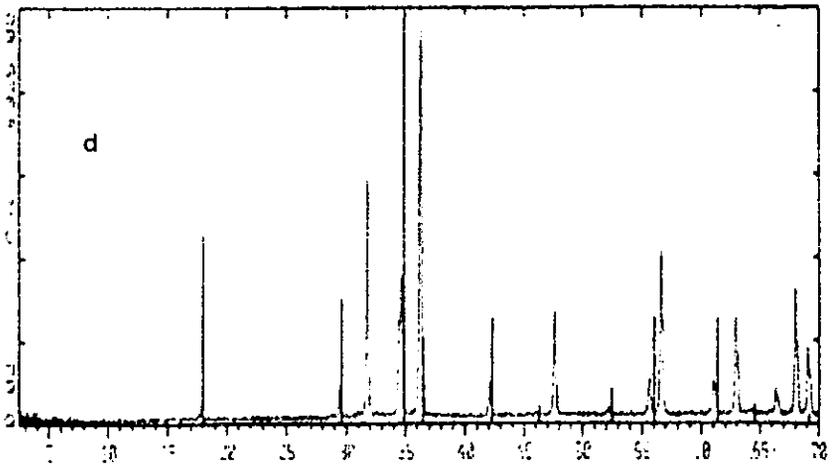
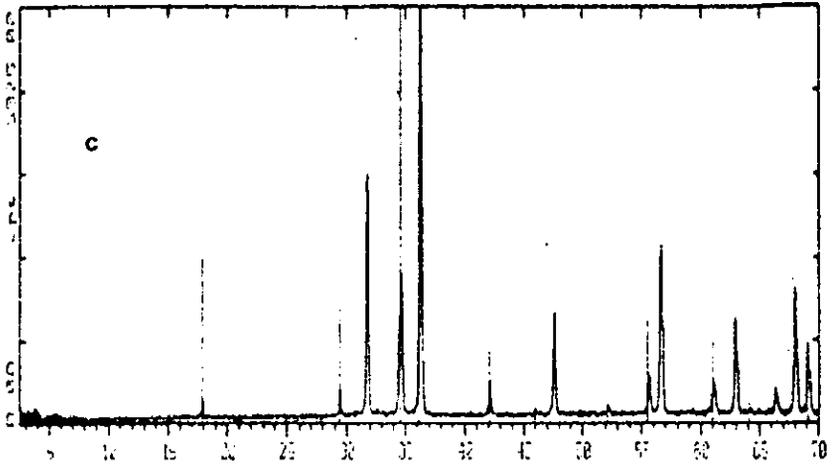


Fig. III.4.2 c) Difractograma S1 comparado con el patrón $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ y d) Comparado con $Co_{2.33}Sb_{0.67}O_4$.

Theta - Scale

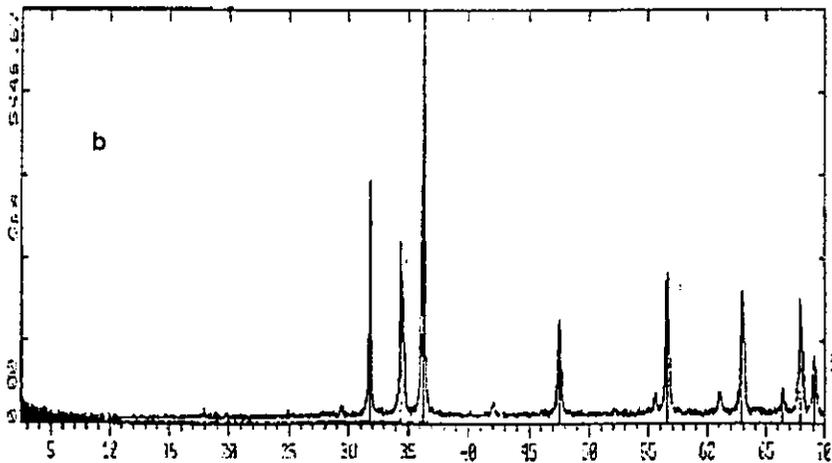
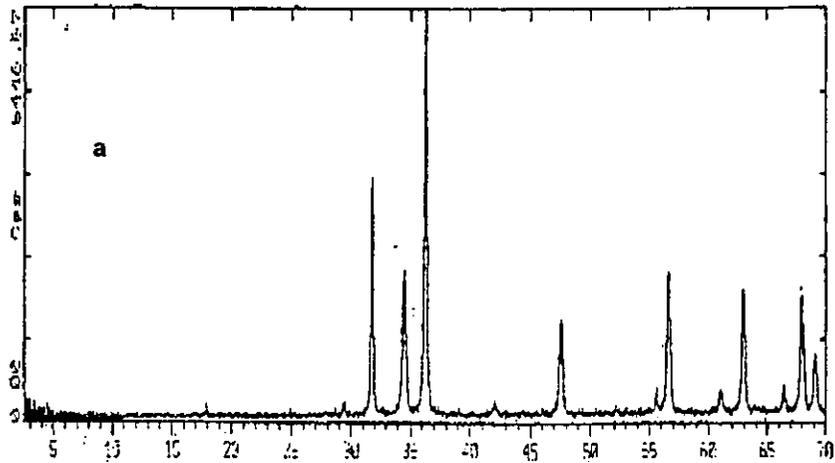


Fig. III.4.3 a) Difractograma del varistor experimental S2 y b) Difractograma de "S2" comparado con el patrón sincite syn.

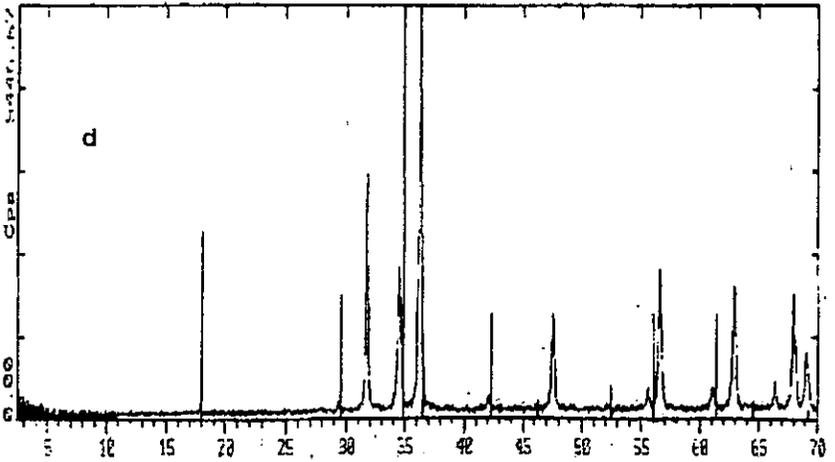
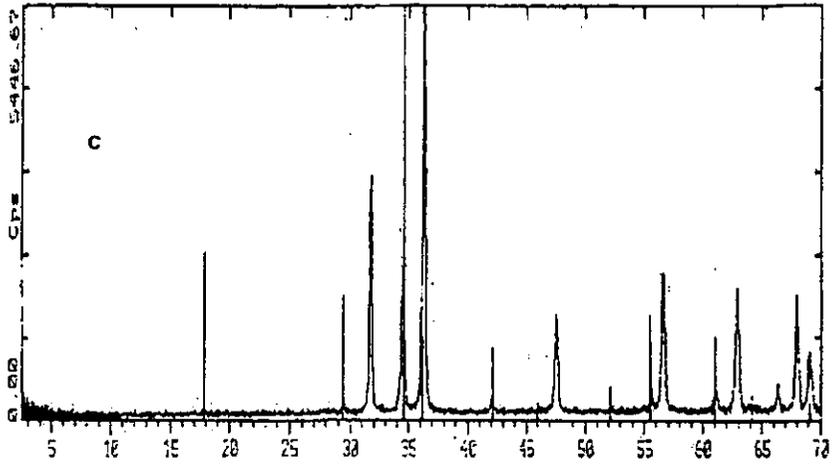


Fig. III.4.4 c) Difractograma S2 comparado con el patrón $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ y d) Comparado con $Co_{2.33}Sb_{0.67}O_4$.

2-Theta - Scale

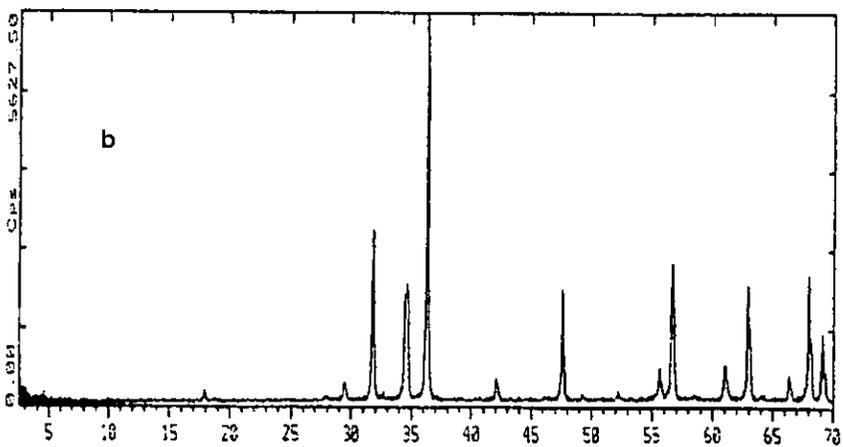
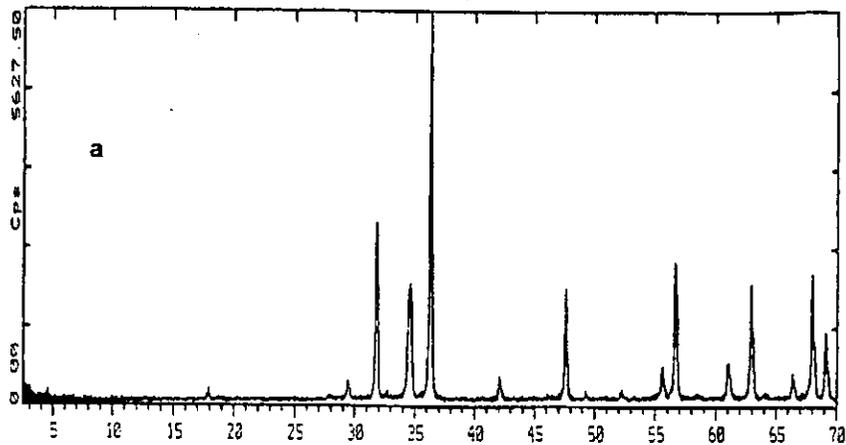


Fig. 11.4.5 a) Difractograma del varistor experimental S3 y b) Difractograma de "S3" comparado con el patrón sincite syn.

2-Theta - Scale

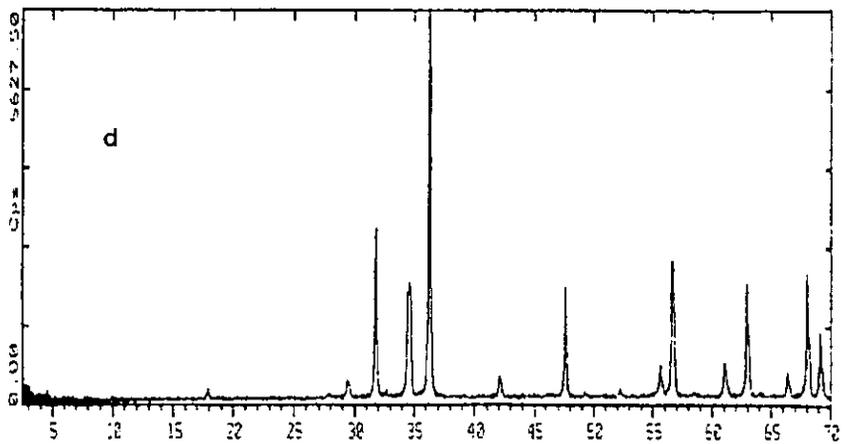
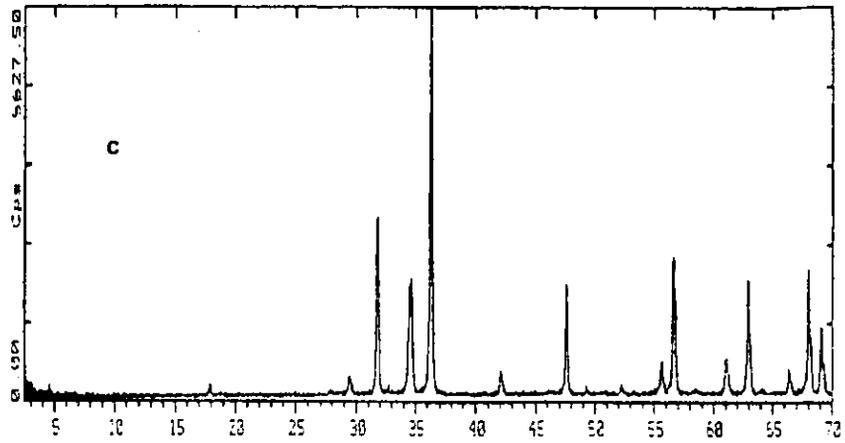


Fig. III.4.6 c) Difractograma S3 comparado con el patrón $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ y d) Comparado con $Co_{2.33}Sb_{0.67}O_4$.

2-Theta - Scale

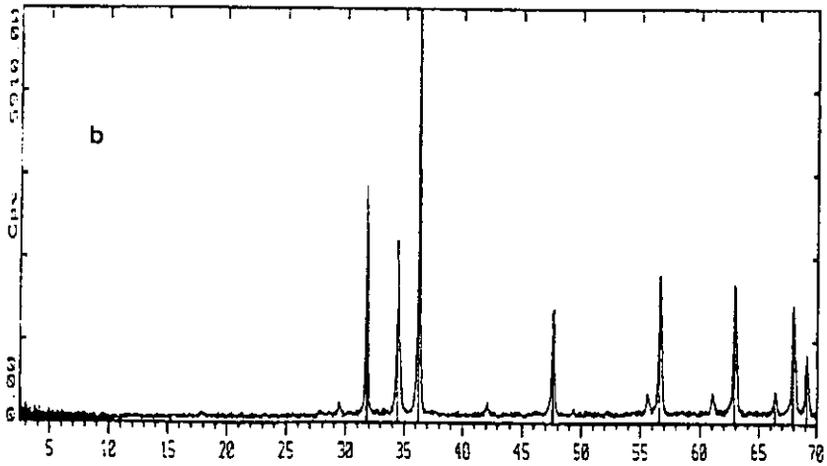
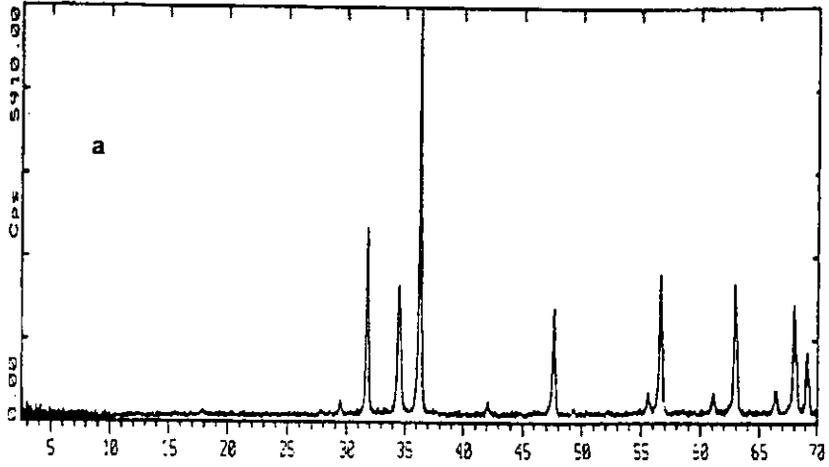


Fig. III.4.7 a) Difractograma del varistor experimental S4 y b) Difractograma de "S4" comparado con el patrón sincite syn.

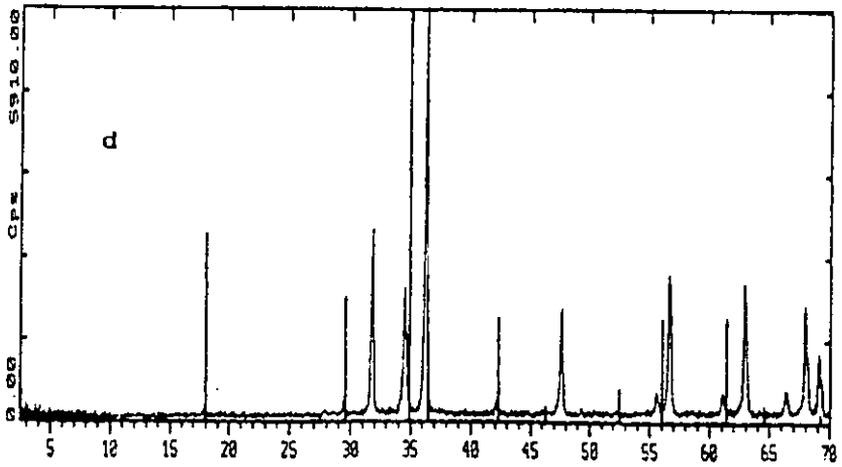
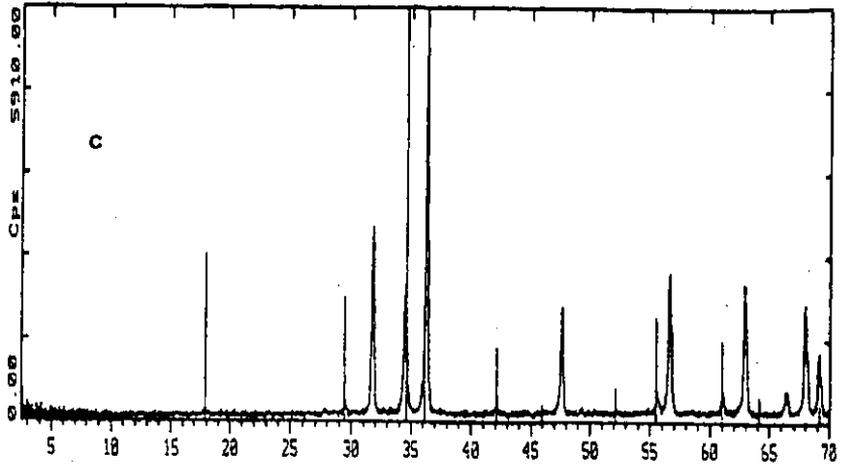


Fig. III.4.8 c) Difractograma S4 comparado con el patrón $Zn_{7.33}Sb_{0.67}O_4$ y d) Comparado con $Co_{2.33}Sb_{0.67}O_4$.

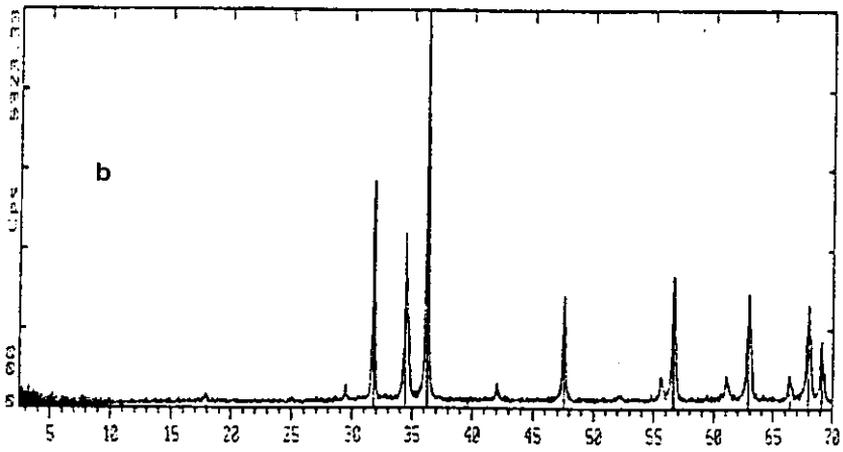
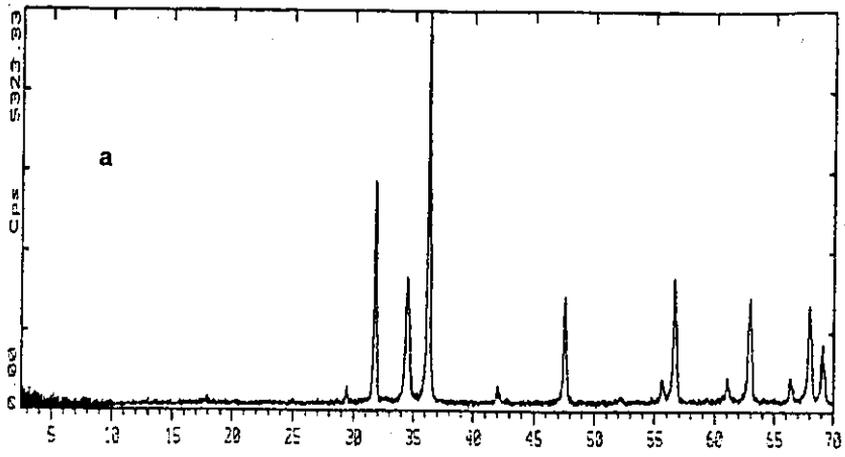


Fig. III.4.9 a) Difractograma del varistor experimental S5 y b) Difractograma de "S5" comparado con el patrón sincite syn.

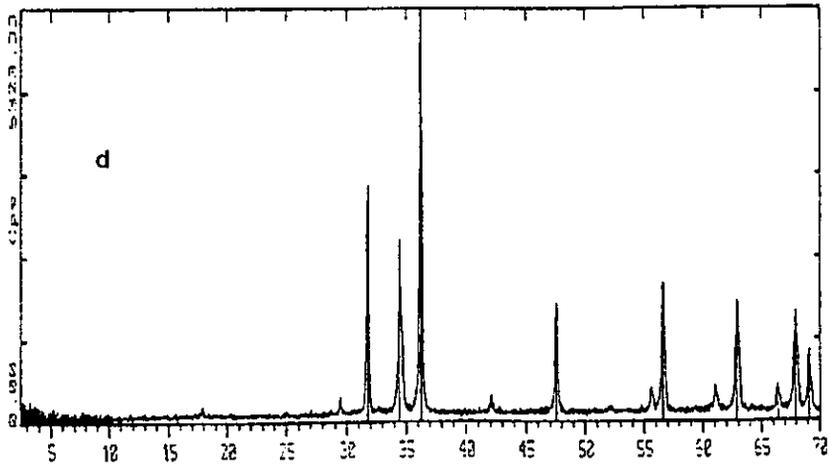
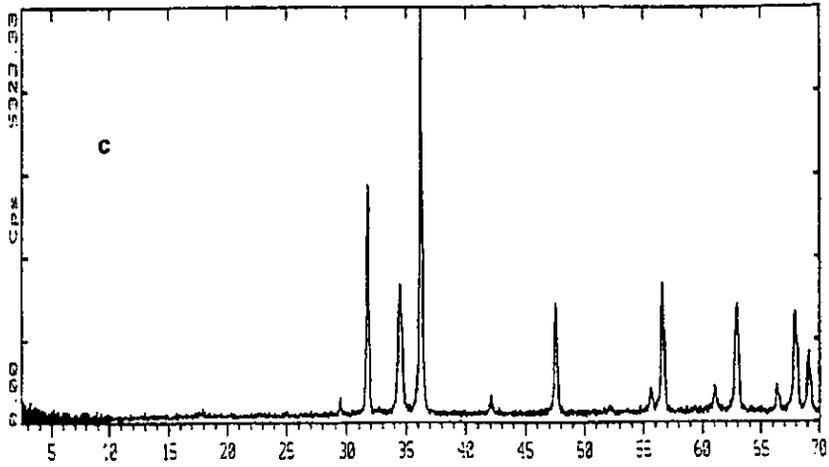


Fig. III.4.10 c) Difractograma S5 comparado con el patrón $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ y
 d) Comparado con $Co_{2.33}Sb_{0.67}O_4$.

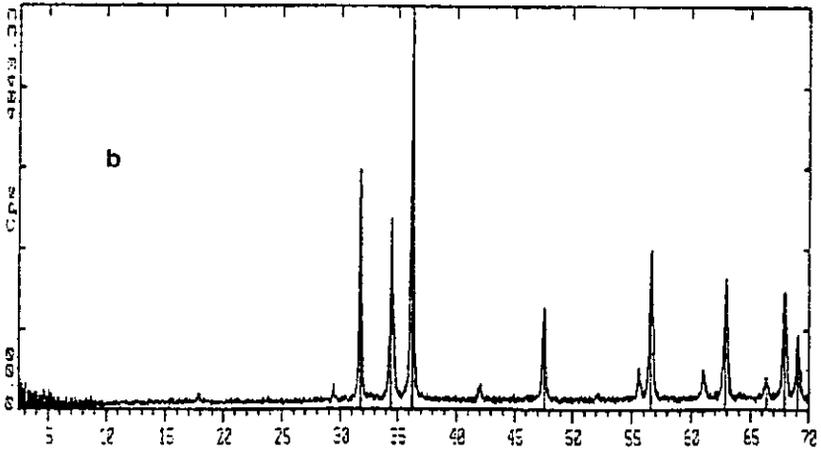
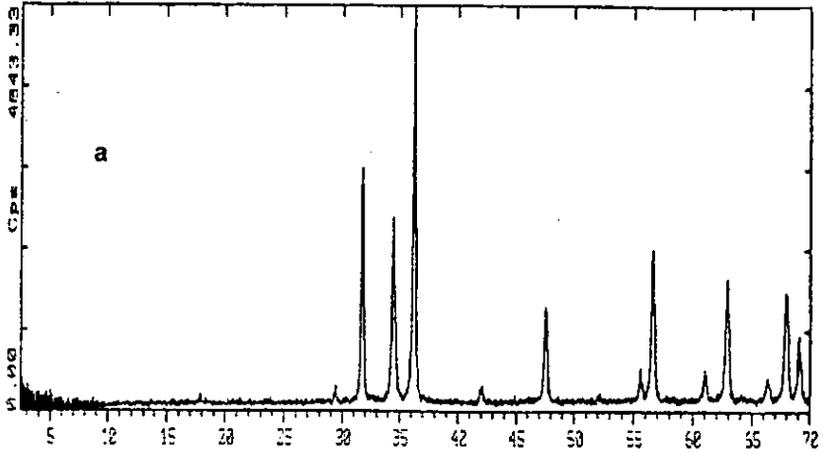


Fig. III.4.11 a) Difractograma del varistor experimental S6 y b) Difractograma de "S6" comparado con el patrón sincite syn.

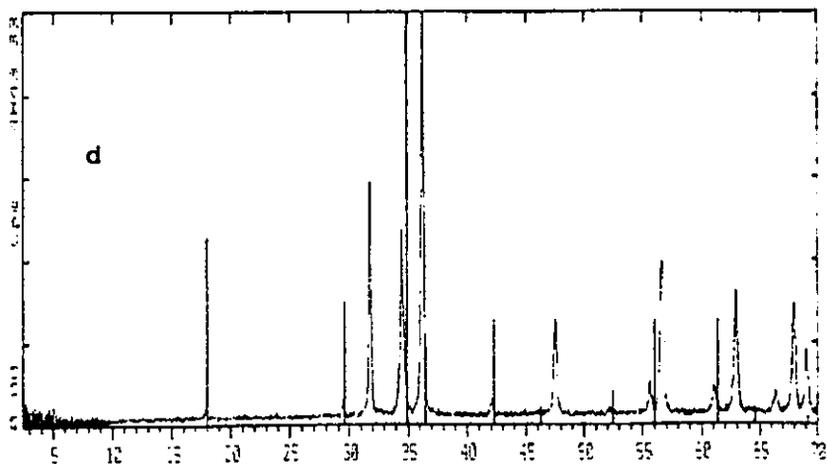
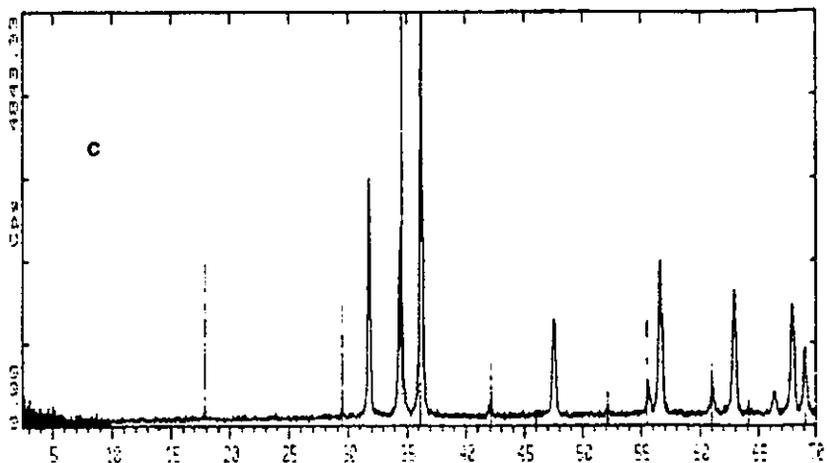


Fig. III.4.12 c) Difractograma S6 comparado con el patrón $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ y
 d) Comparado con $Co_{2.33}Sb_{0.67}O_4$.

3.4 Determinación del tamaño de partícula

Se determinó el tamaño de partícula utilizando los difractogramas obtenidos y mediante el programa de computación "Crystal size" que está basado en la ecuación de Scherrer^[46, 47]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde D está relacionado con el tamaño promedio del cristal, β es el ancho a la mitad de la reflexión máxima como se muestra en la Figura III. 5. K es una constante cercana a la unidad que está relacionada con la forma del cristal.

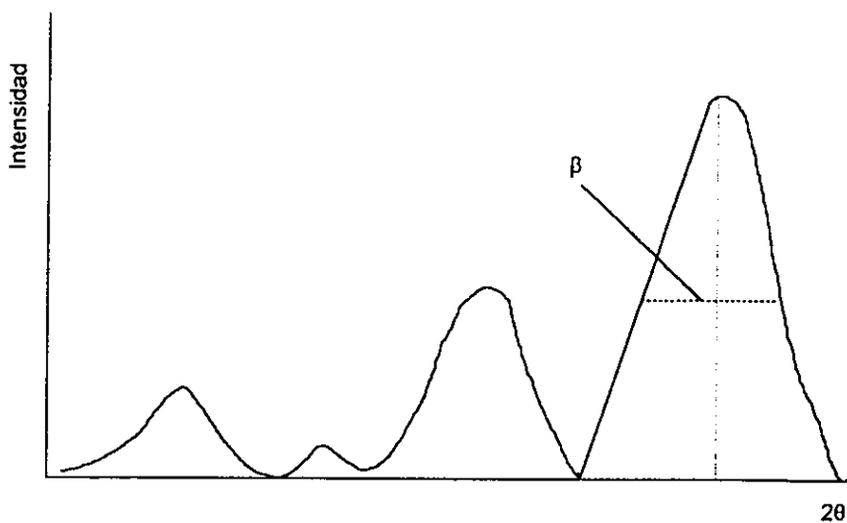


Fig. III.5. Difractograma donde se muestra la determinación de " β ".

Los resultados obtenidos se dan en la siguiente tabla:

T (C°)	Tamaño (μm) =
1150	4
1210	11
1250	16

Se eligen estas temperaturas las cuales muestran el comportamiento general.

CAPÍTULO IV
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El efecto de la temperatura de síntesis sobre las propiedades no óhmicas se estudió para el sistema: ZnO con cuatro aditivos $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2$, el cual, se muestran los valores de α en la tabla.

Temperatura de Síntesis	α (Factor de calidad)	T (μm) =
1150	13	4
1170	24	*
1190	43	*
1210	79	11
1230	30	*
1250	7	16

El valor de α se calcula de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{d(\log I)}{d(\log V)} \approx \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1}$$

El valor de α se incrementa con la temperatura de síntesis hasta una temperatura de 1210°C. Después de 1210°C, el valor de α decrece con el incremento de la temperatura hasta un valor de $\alpha = 7$. Figura IV.1.

Se observa que el tamaño de partícula se incrementa conforme aumenta la temperatura, para la temperatura de 1210°C que corresponde a la óptima el tamaño es de 11 μm .

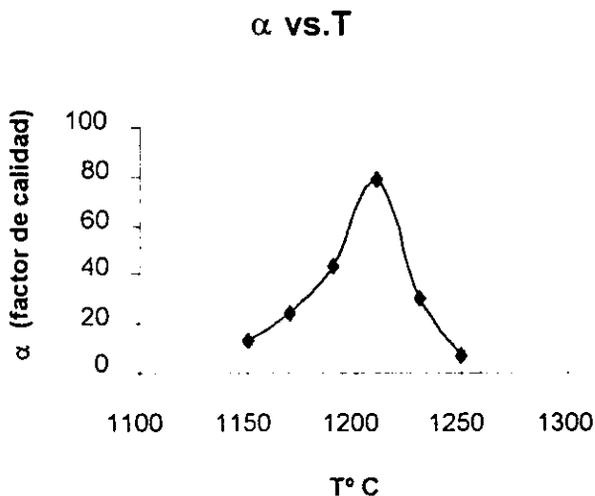
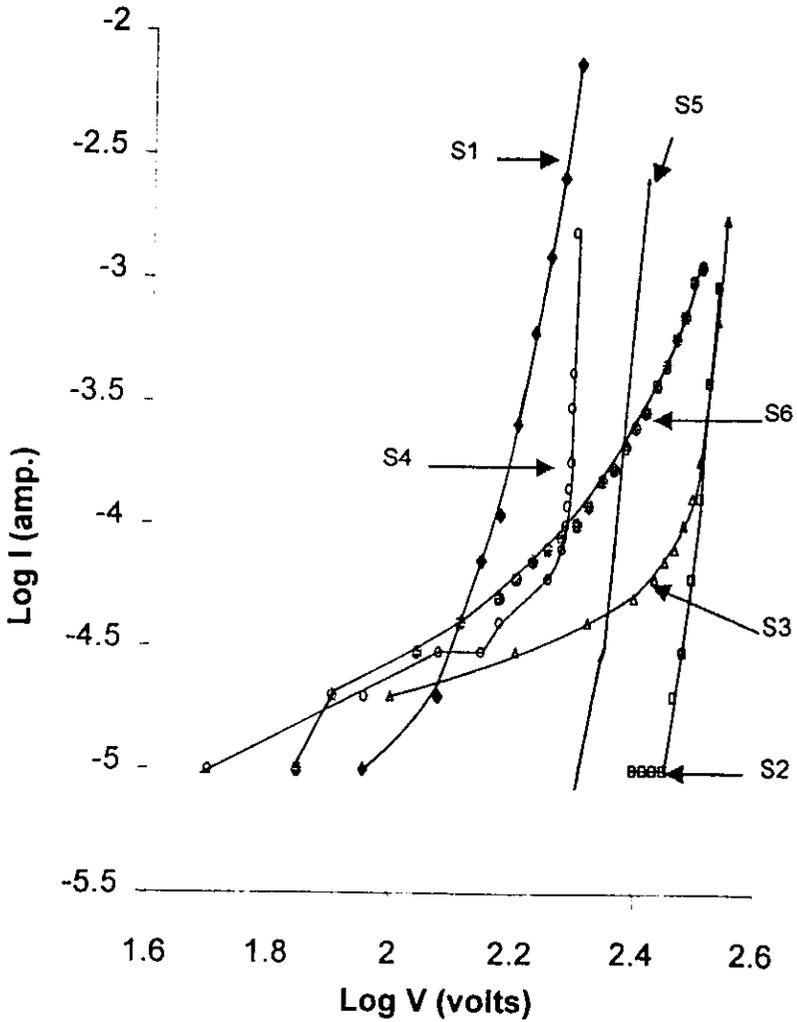


Fig. IV.1. Efecto de la temperatura de síntesis sobre el factor de no linealidad para los varistores experimentales.

En la Figura IV.2 se muestran las curvas logarítmicas de I vs. V para los varistores sintetizados a 1150°C (S1), 1170°C (S2), 1190°C (S3), 1210°C (S4), 1230°C (S5), y 1250°C (S6) respectivamente. Se encuentra que las características I vs. V son muy sensibles a los cambios de temperatura. Las muestras S2 y S3 tienen un comportamiento prácticamente óhmico para todo el intervalo de voltaje. Para las demás curvas S1, S3, S4 y S6 dan un comportamiento no óhmico para todo el intervalo de voltaje.

Log I vs. Log V



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Fig. IV.2 Comportamiento eléctrico de los varistores experimentales a las diferentes temperaturas.

En la Figura IV.3 se hace la comparación entre un varistor comercial H130L10 marca General Electric y el varistor experimental S4, donde se observa un valor de $\alpha_{H130L10} = 49$ contra el experimental de $\alpha_{exp} = 79$, claramente el valor de α_{exp} es mayor.

También se observa una diferencia en la forma de las curvas: En el varistor comercial el comportamiento es no óhmico para todo el intervalo de voltaje, mientras que para el varistor experimental el comportamiento es no óhmico pero con una distorsión en la curva a bajo voltaje (140 – 170 volts). Hobenberger [36] y Bai, [35] citan que este comportamiento es debido a que existe una fracción de límites de grano que presentan un comportamiento óhmico.

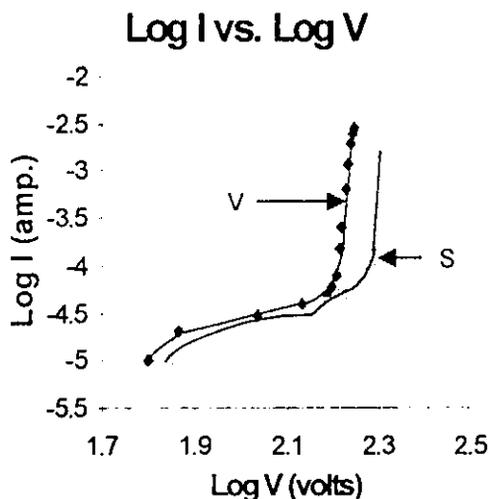


Fig. IV.3. Comportamiento eléctrico del varistor comercial (Ve) y el varistor experimental (S4) a $T = 1210^{\circ}\text{C}$ y $\alpha = 79$.

Las muestras sintetizadas de 1150°C a 1250°C revelan las siguientes fases cristalinas: ZnO, $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$, y $Co_{2.33}Sb_{0.67}O_4$. Para el caso de los iones metálicos Bi y Mn no fue posible identificarlos por rayos - X, sin embargo, Cerva y Russwurm [26] reportan la existencia de fases de Bi y Mn determinadas mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Conclusiones

- 1.- Se sintetizó un sistema alternativo de óxidos metálicos $\text{ZnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{MnO}_2$ para preparar varistores.
- 2.- El efecto varistor se detecta en el intervalo de temperatura propuesto, encontrando que a 1210°C se obtiene el mayor efecto varistor con un valor de $\alpha = 79$.
- 3.- Se identifican las principales fases para todo el intervalo de temperaturas siendo estas: ZnO , $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_{12}$, y $\text{Co}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$.
- 4.- Es posible con este sistema fabricar varistores comerciales, y aplicarlos a niveles de línea comercial como supresores de picos.

Se propone un estudio posterior con el fin de poder determinar otras fases formadas con los iones metálicos de Bi y Mn utilizando otras técnicas de análisis.

Bibliografía

1. Steele B.C.H. *Electronic ceramics* Ed. Elsevier Applied Science London 1991, 1 – 28.
2. Relva C. B. "Ceramic materials for electronics" Cap. 6, Ed. Dekker, N.Y., 1991, 349 – 375.
3. Alvarez F. O. "Desarrollo de varistores de ZnO" *Superficie y vacío*, 4, 92 – 96 (1992).
4. Matsuoka M. "Nonohmic properties of zinc oxide ceramics" *Jpn. J. Appl. Phys.* , 10 (6) 736 – 746 (1971).
5. Carlson W. G. And Gupta T. K. "Improved varistor nonlinearity via donor Impurity doping" *J. Appl. Phys.* , 53 (8) 5746 – 5753 (1982).
6. Castro M. S. And Nuñez G. N. "Prebreakdown conduction in ZnO varistors" *J. Am. Ceram. Soc.* , 75 (4) 800 – 804 (1992).
7. Lee Y. And Tseng T. "Phase identification and electrical properties in ZnO – Glass varistors" *J. Am. Ceram. Soc.* , 75 (6) 1636 – 1640 (1992).
8. Bui A. /et al/ "High – field ZnO – based varistors" *J. Phys. D.*, 28, 774 – 782 (1995).
9. Yen A. /et al/ "Electrical properties of multilayer – chip ZnO varistors in a Moist – air environmen" *J. Am. Ceram. Soc.* , 77 (11) 3006 – 3011 (1994).
10. Bartkowiak M. /et al/ "Influence of ohmic grain boundaries in ZnO varistors" *J. Appl. Phys.* , 79 (1) 273 – 281 (1996).
11. Asokan T. /et al/ "Influence of process variables on microstructure and V – I Characteristics of multicomponent ZnO – based nonlinear resistors" *J. Am. Ceram. Soc.* , 70 (9) 643 – 650 (1987).
12. Chen Y. /et al/ "Effects of processing and valence states of metal oxides on electrical properties of ZnO varistors" *J. Mater. Sci.* , 27, 1397 – 1403 (1992).
13. Emtage P. R. "The physics of zinc oxide varistors" *J. Appl. Phys.* , 48 (10) 4372 – 4384 (1977).
14. Haile S. M. /et al/ "Aqueous precipitation of spherical zinc oxide powders for varistor applications" *J. Am. Ceram. Soc.* , 72 (10) 2004 – 2008 (1989).

15. Bai S. And Tseng T. "Degradation phenomena due to impulse – current in zinc oxide varistors" J. Am. Ceram. Soc. , **78** (10) 2685 – 2689 (1995).
16. Pianaro S. A /et al/ "Effect of Cr₂O₃ on the electrical properties of multicomponent ZnO varistors at the pre – breakdown region" J. Mater. Sci. , **30** 133 – 141 1995.
17. Mukae K. "Zinc oxide varistors with praseodymium oxide" Am. Ceram. Soc. Bull. , **66** (9) 1329 – 1331 (1987).
18. Kimura T. /et al/ "Effect of inclusion size on the densification of ZnO – Zn₇Sb₂O₁₂" J. Am. Ceram. Soc. , **72** (1) 140 – 141 (1989).
19. Senda T. And Bradt R. C. "Grain growth oxide during the sintering of zinc oxide – antimony oxide ceramics" J. Am. Ceram. Soc. , **74** (6) 1296 – 1302 (1991).
20. Senda T. And Bradt R. C. "Grain growth in sintered ZnO and ZnO – Bi₂O₃ ceramics" J. Am. Ceram. Soc. , **73** (1) 106 – 114 (1990).
21. Olsson E. And Dunlop G. L. "The effect of Bi₂O₃ content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials" J. Appl. Phys. , **66** (9) 4317 – 4324 (1989).
22. Olsson E. And Dunlop G. L. "Development of interfacial microstructure during cooling of a ZnO varistor material" J. Appl. Phys. , **66** (10) 5072 – 5077 (1989).
23. Olsson E. /et al/ "Development of functional microstructure during sintering of a ZnO varistor material" J. Am. Ceram. Soc. , **76** (1) 65. – 71 (1993).
24. Olsson E. And Dunlop G. L. "Characterization of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material" J. Appl. Phys. , **66** (8) 3666 – 3675 (1989).
25. Halls D. C. And Leach C. "Processing – induced resistive barriers in ZnO varistor material" J. Mater. Sci. , **30** 2733 – 2737 (1995).
26. Cerva H. And Russwurm W. "Microstructure and crystal structure of bismuth oxide phases in zinc oxide varistor ceramics" J. Am. Ceram. Soc. , **71** (7) 522 – 530 (1988).
27. Levinson L.M. "Electronic Ceramics" Cap. 5, Ed Dekker, N.Y., 1988, 275 – 377
28. West A. R. "Solid state chemistry" Ed. Wiley, N.Y., 1988, 497 – 525.
29. Serway R. A. "Física" 3 ed., T. II, Ed. McGraw – Hill, México, 1993, 786 – 812.

30. Huheey J.E. "Química inorganica" 2 ed., Ed. Harla, 1982, México, 110 – 112.
31. Lauf R. "Fabrication of high - field zinc oxide varistors by sol - gel processing" Am. Ceram. Soc. Bull., **63**(2) 278 – 281 (1984).
32. Milosevic O. "Synthesis of ZnO – based varistor precursor powders by means of the reaction spray process" J. Mater. Sci., **28** 5211 – 5217 (1993).
33. Hishita S. "Zinc oxide varistors made from powders prepared by amine processing" J. Am. Ceram. Soc., **72**(2) 338 – 340 (1989).
34. Sonder E. And Quinby C.T. "ZnO varistors made from powders produced using a urea process" Am. Ceram. Soc. Bull. **64**(4) 665 – 668 (1985).
35. Hohenberger G. and Tomandl G. "Inhomogeneous conductivity in varistor ceramics: Methods of investigation" J. Am. Ceram. Soc., **74**(9) 2067 – 2072 (1991).
36. Bai S. And Tseng T. "Influence of sintering temperature on electrical properties of ZnO varistors" J. Appl. Phys. **74**(1) 695 – 702 (1993).
37. Laidler K.J. "Fisicoquímica" Ed CECSA, México, 1997, 856 – 857.
38. Adams D.M. "Inorganic solids" Ed Wiley, Gran Bretaña, 1981, 60 – 61.
39. King B. "Encyclopedia of inorganic chemistry" Vol. 6 y 7, Ed. Wiley, N. Y., 1994, 2908, 2913 – 2914, 3725 – 3739.
40. Abrams S.C. and Bernstein J.L. "Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO" Acta. Cryst., **B25**, 1233 – 1236 (1969).
41. Mahan G.D. /et al/ "Theory of conduction in ZnO varistors" J. Appl. Phys., **50**(4) 2799 – 2812 (1979).
42. Weisch C. /et al/ "El advenimiento de la nanoelectronica" Mundo Científico, **120**(12) 38 – 47 (1998).
43. Askeland R. D. "La ciencia e ingeniería de los materiales" Ed. Iberoamericana, México, 1993, 411 – 418.
44. Mckelvey J. P. "Física del estado sólido y de semiconductores" Ed. Limusa, México, 1976, 269 – 300.

45. Kobayashi K. /et al/ "Continuous existence of bismuth at grain boundaries of zinc oxide varistor without intergranular phase" J. Am. Ceram. Soc., **81**(8) 2071 – 2076 (1998).
46. Cullity B.D. "Elements of x – ray diffraction" 2 ed. Ed. Wesley, USA, 1978, 284 – 285.
47. Klug H.P. "X – ray diffraction procedures" 2 ed. Ed. Wiley – Interscience USA, 1974, 687 – 690.