



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA
DE UNA COMPOSICIÓN TIPO VARISTOR
DE ZnO CON ADITIVOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

VERÓNICA LETICIA BARRERA COLÍN

Tutor: Dr. Alfonso Huanosta Tera





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.

Agradecimientos

Agradezco a:

El instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Autónoma de México por permitir la realización de esta tesis.

A los Doctores Alfonso Huanosta, Gustavo Tavizón y Carlos I. Mendoza por su valioso apoyo y excelente colaboración.

A la maestra Leticia Baños López, al Dr. José Guzmán Mendoza, al M. en I. Gabriel Lara y al Ing. Raúl Reyes por su inapreciable colaboración en la caracterización de los materiales aquí presentados, al M. en C Raúl Ortega Zempoaltecatl por sus consejos profesionales y a Caín Gonzáles por su apoyo en área de cómputo.

A todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron a la elaboración de este trabajo.

Y especialmente a mis padres, aunque ya no están conmigo, siguen siendo una motivación para seguir adelante.

Índice

Introducción

Capítulo 1

Marco teórico

- 1.1 Antecedentes, 1
- 1.2 Materiales dieléctricos, 3
- 1.3 Estructuras cristalinas, 5
 - 1.3.1 Óxido de cinc, 5
 - 1.3.2 Espinela, 7
 - 1.3.3 Pirocloro, 8
- 1.4 Síntesis de materiales cerámicos, 9
 - 1.4.1 Condiciones de preparación de las cerámicas, 11
- 1.5 Técnicas de caracterización de sólidos, 14
 - 1.5.1 Difracción de rayos X, 14
 - 1.5.1(a) Dimensiones de la celda, 15
 - 1.5.2 Microscopia electrónica de barrido, 16
 - 1.5.2(a) Espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS), 16
 - 1.5.2(b) Condiciones experimentales, 17
 - 1.5.3 Caracterización dieléctrica, 18
 - 1.5.3(a) Impedancias, 18
 - 1.5.3(b) Modelo de capas, 21
 - 1.5.3(c) Espectroscopia de impedancias, 23

Capítulo 2

Resultados y discusión

- 2.1 Densidad del material, 27
- 2.2 Difracción de rayos X, 28
- 2.3 Parámetros de red, 31
- 2.4 Microscopia electrónica de barrido, 33
- 2.5 Espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS), 37
- 2.6 Caracterización dieléctrica, 38
 - 2.6.1 Graficas Cole-Cole, 38
 - 2.6.2 Capacitancias, 40
 - 2.6.3 Conductividad en función de la temperatura, 42
 - 2.6.4 Conductividad dinámica, 46
 - 2.6.5 Constante dieléctrica, 53
 - 2.6.6 Factor de disipación, 56

Conclusiones, 59

Bibliografía, 60

Introducción

Para el estudio de la materia, la física se basa en la idea fundamental de que la materia está formada por átomos y que éstos están constituidos por partículas cargadas eléctricamente. Sin duda, el comportamiento de estas partículas está regido por la mecánica cuántica, aunque con frecuencia es posible recurrir a los modelos clásicos para describir al menos cualitativamente, muchos aspectos inherentes al estudio de la materia.

La síntesis de nuevos materiales, trae consigo el problema de determinar las características físicas y químicas de los nuevos compuestos con el fin de tener una idea clara de sus propiedades y posibilidades de uso. Ya que el futuro de un nuevo material, dependerá de las ventajas que éste tenga frente a los materiales ya conocidos.

Los materiales cerámicos se utilizan desde hace siglos, pero fue hasta los años 30 del siglo pasado que comenzaron a estudiarse ampliamente. Una característica importante de los materiales sólidos que es interesante investigar, es su capacidad para conducir cargas eléctricas. Esto permite determinar la conductividad del material, la cual puede ser de dos tipos iónica o electrónica.

Actualmente se conoce una serie de sistemas cerámicos capaces de conducir iones a través de su estructura, esto es, sólidos formados por una red rígida de iones a través de la cual otros iones puedan migrar. A estos compuestos se les llama *electrolitos sólidos*. Estos sistemas conductores de iones, incluyen aquellos materiales en los cuales la existencia de defectos en la red, permite que los iones fluyan rápidamente a través de ellos [1]. Algunas de las propiedades de los sistemas cerámicos pueden ser modificadas cuando se incorporan diversos iones a sus estructuras cristalinas.

Una técnica de investigación para determinar la conductividad del material y sus propiedades dieléctricas es conocida como Espectroscopia de Impedancias (EI) o Espectroscopia de Corriente Alterna. Tal como sucede en muchos fenómenos físicos, el primer paso para realizar un análisis cuantitativo, frecuentemente consiste en deducir una expresión analítica, cuyas condiciones a la frontera expliquen en forma lógica condiciones experimentales límite. De esa misma forma, en la

determinación de las propiedades dieléctricas, se busca encontrar alguna función de la frecuencia que pueda usarse para hacer interpretaciones lógicas de los fenómenos de dispersión.

En 1969, Bauerle estableció que la respuesta eléctrica de un material cerámico de una sola fase, podía describirse matemáticamente por una función compleja, tal como la impedancia. Este hecho implica la posibilidad de establecer una conexión directa entre el comportamiento de la respuesta eléctrica de un material dieléctrico y un modelo construido de componentes eléctricos discretos [2].

En este trabajo se sigue el criterio de construir relaciones de dispersión, bajo la hipótesis de que una función de la frecuencia, capaz de modelar el comportamiento dieléctrico de un sistema físico, puede construirse en términos de circuitos equivalentes formados por elementos discretos *RLC*, conectados entre ellos de diferentes maneras.

Mediante la técnica de espectroscopia de impedancias, actualmente se ha establecido que es posible modelar la respuesta dieléctrica de materiales policristalinos, y también aquellos que contengan más de una fase. Además se ha comprobado que la técnica puede usarse no solamente para materiales cristalinos, también es posible estudiar materiales amorfos, como polímeros y vidrios [2].

Una de las ventajas de esta técnica, es que los datos experimentales pueden analizarse utilizando un modelo de circuitos equivalentes. Los elementos del circuito equivalente representan los diversos procesos involucrados en el fenómeno de conducción [1]. Las cerámicas policristalinas muestran una variedad de fenómenos dependientes de la frecuencia asociados con la región de frontera de grano y las propiedades intrínsecas del material. Afortunadamente, la espectroscopia de impedancias permite hacer mediciones bajo un amplio intervalo de frecuencias, siendo útil para separar las contribuciones de las regiones eléctricamente activas tales como la frontera de grano y el grano [3].

Además de ser un método poderoso y relativamente nuevo para la caracterización de muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y sus interfases con electrodos eléctricamente conductores, esta técnica puede ser usada para investigar la dinámica de cargas móviles en el

bulto o regiones interfaciales de materiales sólidos o líquidos como: iónicos, electrónicos, semiconductores, combinado electrónico-iónico o aislantes (dieléctricos) [3].

En este trabajo se presenta la síntesis el estudio de la caracterización dieléctrica, y microestructura de una composición tipo varistor de ZnO + aditivos. En el Capítulo I se tratan brevemente los aspectos teóricos necesarios para llevar a cabo la presente investigación y se explica el desarrollo experimental; en resumen, lo que se hizo, fue preparar una muestra mediante el método cerámico, con una composición tipo varistor (resistor variable), de ZnO agregándole diversos porcentajes de aditivos, para luego caracterizar la micro estructura mediante las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), por ultimo, se analizaron sus propiedades dieléctricas utilizando la Espectroscopia de Impedancias (EI).

Se trabajó con tres composiciones diferentes de ZnO en forma de pastilla, variando los porcentajes de aditivos en iguales proporciones. Con la Difracción de RX se determinaron las fases presentes en el sistema y los parámetros de red de éstas. Se calcularon las densidades a partir del principio de Arquímedes, posteriormente las muestras fueron atacadas químicamente para revelar la frontera de grano, la cual se observa en las micrografías tomadas de la superficie de las muestras, después fueron fracturadas para tomar las micrografías de las cuales se calcularon los tamaños de grano. Finalmente mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancias se calcularon: capacitancias, constantes dieléctricas, y tangentes de pérdida. Los resultados derivados de estos experimentos se discuten en el Capítulo II, por último se establecen las conclusiones obtenidas.

Una motivación para llevar a cabo este estudio es que, a través de medidas experimentales confiables, tales como las conductividades, capacitancias y las constantes dieléctricas se pueden hacer modelos más reales de los fenómenos que ocurren y lograr una mejor comprensión de las propiedades eléctricas del material. La razón que llevó a escoger el ZnO fue el deseo de contribuir con resultados aplicados a sistemas de múlticomponentes, en este caso, ZnO más aditivos. Otro motivo que llevó a investigar el material tipo varistor de ZnO es su bipolaridad y el hecho de tener un tiempo de respuesta generalmente de nano-segundos, también la ventaja de este material respecto a otros y su bajo costo.

Algunos de los parámetros con los cuales es valorado el funcionamiento de los varistores de ZnO son: la capacitancia y pérdida dieléctrica, las cuales tienen una dependencia característica en la frecuencia. Como resultado de la presencia de las barreras de potencial aislantes, la capacitancia depende del área superficial y espesor de la frontera de grano. Otro parámetro importante es el coeficiente de temperatura α , éste proporciona una estimación sobre el grado de no linealidad del dispositivo [4], aunque este coeficiente no es determinado en el presente trabajo.

Capítulo 1. Marco teórico

1.1 Antecedentes

Los varistores (resistores no lineales) de óxido de cinc son dispositivos electrónicos de cerámica, cuya función principal es detectar y anular elevaciones de voltaje transitorias. Esta función la pueden hacer repetidamente sin ser destruidos. La relación corriente-voltaje ($I - V$) característica es altamente no lineal lo que les permite ser usados en forma reversible como interruptores de estado sólido, es decir, pueden anular picos de voltaje igualmente en ambas polaridades, tienen una gran capacidad de manejo de energía, pueden soportar amplias variaciones de corriente en un intervalo de voltaje estrecho. Mientras la corriente varía en un factor de 10^{11} , el voltaje varía en un factor de 10^3 ; este fenómeno es llamado **efecto varistor** y fue descubierto por Matsuoka en 1968. Funcionalmente equivale a tener dos diodos Zener conectados ánodo-ánodo. Pueden ser usados en campos eléctricos de ac o dc y sobre un amplio intervalo de voltajes, desde pocos voltios hasta decenas de kilo-voltios, y un amplio intervalo de corriente, desde micro-amperios hasta kilo-amperios. Los varistores tienen una propiedad adicional; alta capacidad de absorción de energía, desde pocos Joules hasta miles de Joules. Su versatilidad ha hecho a los varistores muy útiles en la industria energética, así como en la industria de semiconductores. La creciente demanda de los varistores de ZnO resulta de su característica no lineal, así como del intervalo de voltaje y corriente sobre el cual el dispositivo puede ser usado, ya que es superior a la de los dispositivos basados en carburo de silicio (SiC), el resistor no lineal más popular antes del varistor de ZnO [4].

Los circuitos eléctricos y electrónicos están sujetos a pulsos de voltaje transitorios generados por diversas causas, estos pulsos pueden dañar los elementos del circuito. Para solucionar este problema se integra al circuito un supresor de picos de voltaje transitorios (varistor). Generalmente, los varistores se colocan en paralelo en los circuitos para protegerlos de oleadas de voltaje. En uso normal, el varistor está sujeto a un voltaje menor al voltaje de ruptura, cuando éste es excedido, por ejemplo, durante una oleada o pico transitorio de voltaje, el varistor se vuelve altamente conductor y la corriente fluye a través de él, generalmente a tierra. Cuando el voltaje se normaliza, el varistor vuelve a su estado altamente resistivo, protegiendo de este modo los dispositivos que estén conectados a él [4].

La microestructura de las cerámicas de ZnO dopadas con óxidos tales como Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , su formación durante el sinterizado y ciclos de enfriamiento fueron ampliamente estudiados por Inada [5,6]. Las partes esenciales que constituyen el varistor son los granos conductores de ZnO y la barrera de potencial del ZnO localizada en las fronteras de grano, las cuales son responsables de la acción del varistor. La estructura real está comprendida por granos semiconductores rodeados o no, por fases policristalinas tales como: espinela, pirocloro y Bi_2O_3 ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) [4].

Gupta [7] ha hecho una amplia revisión de diversas propiedades y aplicaciones de los varistores de ZnO debido a que se han vuelto tecnológicamente importantes por su característica eléctrica altamente no lineal, lo que permite usarlos como interruptores reversibles de estado sólido, con gran capacidad de manejo de energía.

La no linealidad del dispositivo cerámico depende de la densidad y composición química de las fronteras de grano, las muestras que contienen granos grandes y por lo tanto pocas fronteras de grano, o con muy bajos niveles de impurezas tienden a mostrar curvas $I-V$ lineales. El comportamiento de las regiones intergranulares es modelado como una doble barrera de Schottky (DSB), con los aditivos representados como estados de defecto interfacial. Sin embargo, el papel exacto de los componentes minoritarios es difícil de apreciar en los varistores de ZnO con hasta 10 óxidos diferentes (tales como Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , Si_2O_3 , NiO). Dependiendo de la cantidad, localización y función, son distinguidos como dopantes o aditivos. Los dopantes son aquellos que aumentan la conductividad dentro de los granos de ZnO. Los aditivos son los responsables de la fase líquida en el proceso de sinterizado, durante el cual son formadas las barreras de Schottky. A pesar de las investigaciones acerca del efecto de los diferentes óxidos aditivos sobre las propiedades eléctricas, su influencia y especialmente su mutua interdependencia aún no está bien entendida [8].

1.2 Materiales dieléctricos

Un material dieléctrico es un aislante eléctrico que presenta, o que se puede hacer que presente, una estructura eléctrica dipolar, Figura 1.1. Estos materiales son aislantes porque tienen una banda prohibida muy grande entre las bandas de valencia y de conducción. Los electrones en la banda de valencia no pueden saltar a la banda de conducción; en consecuencia las resistividades de esos materiales son muy altas. Muchas cerámicas son materiales dieléctricos, aunque no conducen corriente eléctrica, cuando se les aplica un campo eléctrico, se puede producir un ligero cambio en el balance de cargas dentro del material para formar un dipolo eléctrico por lo que el material es llamado dieléctrico. Como resultado de las interacciones de los dipolos con campos eléctricos, hay dos aplicaciones importantes de estos materiales: como aislantes eléctricos para evitar el flujo de carga y como capacitores para almacenar cargas eléctricas. Cuando se aplica un voltaje a través de un capacitor, una placa se carga positivamente y la otra negativamente, con el correspondiente campo eléctrico dirigido desde la placa positiva a la negativa. La capacidad $C = Q/V$ del capacitor está relacionada con la cantidad de carga Q almacenada en cualquiera de las placas, y el voltaje V aplicado a través del condensador. Las unidades de capacidad son los Faradios (F). Considerando un condensador de placas paralelas con vacío en la región entre éstas, la capacidad C puede calcularse a partir de la relación: $C_0 = \epsilon_0 A/l$, donde A representa el área de cada placa y l la distancia entre ellas. El parámetro $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ denominado permeabilidad eléctrica del vacío, es una constante universal [9].

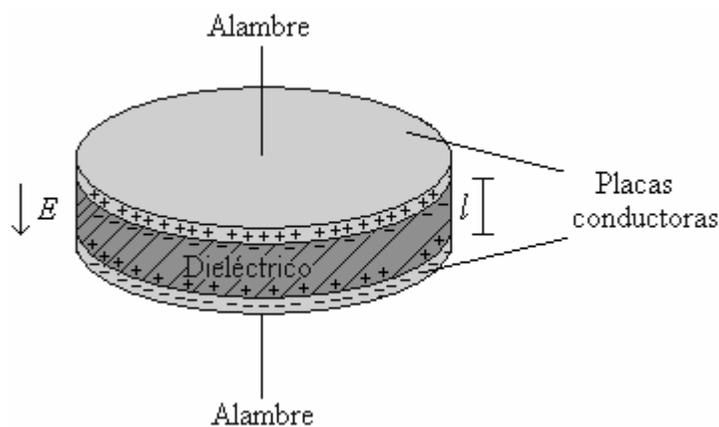


Figura 1.1. Condensador de placas paralelas cuando entre las placas está presente un material dieléctrico.

Si un material dieléctrico es insertado en la región entre las placas Figura 1.1, entonces: $C = \epsilon A/l$, también es definida como la relación de la intensidad del campo E en el vacío y en el material para la misma distribución de cargas. Donde ϵ es la permitividad eléctrica del medio dieléctrico y es mayor que ϵ_0 . La permitividad relativa ϵ_r , llamada constante dieléctrica es igual al cociente: $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, y es una constante característica del medio entre dos placas paralelas cargadas eléctricamente; a menudo es mucho mayor que la unidad y representa el aumento en la capacidad de almacenar carga por inserción del medio dieléctrico entre las placas [9].

La polarización P es el momento dipolar total por unidad de volumen de material dieléctrico, y es un campo eléctrico de polarización que resulta del alineamiento de muchos dipolos atómicos o moleculares en la dirección del campo eléctrico externo aplicado. Para muchos materiales dieléctricos, P es proporcional a E como se aprecia en la ecuación (1). En este caso ϵ_r es independiente de la magnitud del campo eléctrico [9].

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1) E \quad (1)$$

Existen tres tipos de polarización: electrónica, iónica y de orientación. Los materiales dieléctricos ordinariamente exhiben por lo menos uno de estos tres tipos de polarización dependiendo del material y de la manera de aplicar el campo externo. En muchas situaciones prácticas el campo eléctrico E es alterno. Con cada inversión de la dirección del campo, los dipolos intentan reorientarse con el campo, tal como se ilustra en la Figura 1.2, un proceso que requiere en principio, un tiempo finito [9].

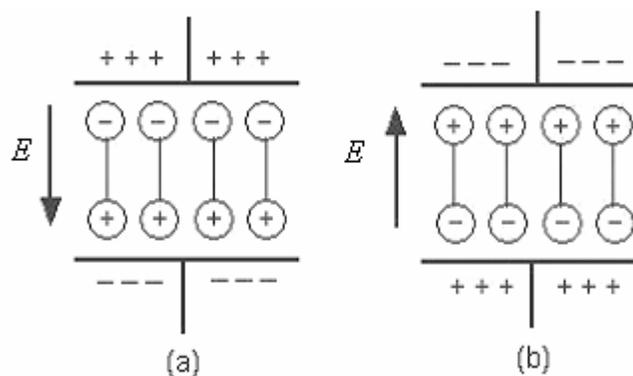
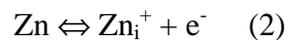


Figura 1.2. a) y b) Dieléctrico polarizado por un campo eléctrico alterno.

Para cada tipo de polarización, existe un tiempo mínimo para la reorientación, el cual depende de la facilidad con la cual los dipolos son capaces de realinearse. La frecuencia de relajación es el recíproco de este tiempo mínimo de reorientación. Un dipolo no puede cambiar continuamente de orientación cuando la frecuencia del campo eléctrico aplicado excede a su frecuencia de relajación, y por lo tanto, no contribuye a la constante dieléctrica [9].

1.3 Estructuras cristalinas

Generalmente los cristales iónicos son estequiométricos, es decir, la razón de cationes y aniones se expresa por una fórmula química con enteros, tal como 1:1, 1:2, 2:3, etc. Los cristales iónicos no estequiométricos se clasifican en dos tipos: cristales iónicos con **exceso de metal** y cristales iónicos **deficientes de metal**. En el tipo con exceso de metal, los iones son disociados para generar electrones de conducción. Por ejemplo, el exceso de Zn en el ZnO es disociado de acuerdo a:



Donde Zn_i^+ es un ion de cinc monovalente en una posición intersticial y e^- es un electrón de conducción. De acuerdo con la teoría de bandas esto es explicado por el hecho de que el exceso de Zn forma un nivel donador en la banda prohibida del ZnO desde donde los electrones son excitados hacia la banda de conducción para volverse electrones de conducción. El ZnO es un cristal iónico con exceso de metal de ahí que su conductividad se dé a través de los electrones de conducción [10].

1.3.1 Óxido de cinc

El nombre mineralógico de la estructura cristalina del ZnO es Wurzita Figura 1.3, con parámetros de red $a = b = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.12 \text{ \AA}$ y representa a un gran grupo de compuestos con esta estructura que pertenecen al grupo espacial $P6_3$ [7]. En el ZnO, el Zn ocupa la mitad de los sitios tetraédricos en el empaquetamiento hexagonal compacto de átomos de oxígeno. El radio iónico del ion Zn^{2+} es 0.74 \AA , cada ión de cinc está tetraedralmente coordinado por cuatro iones de oxígeno y viceversa por lo tanto el número de coordinación del ZnO es 4.

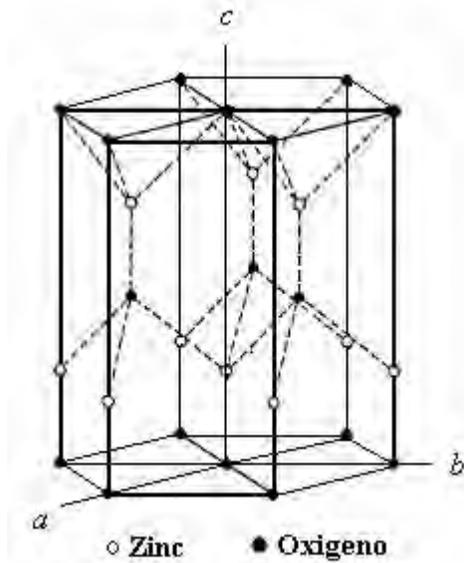


Figura 1.3. Estructura cristalina de la Wurzita.

La característica más importantes de la estructura wurzita es la ausencia del centro de simetría, lo que da origen a superficies polares. La estructura del ZnO puede ser descrita como un conjunto de planos. Los iones positivos producen superficies con carga positiva, plano (0001), formadas por iones de Zn^{2+} y los iones negativos producen superficies polarizadas negativamente, plano (000 $\bar{1}$) formadas por iones de O^{2-} resultando un momento dipolar normal y polarización instantánea a lo largo del eje c [11]. La estructura del ZnO tiene todos sus sitios octaédricos y la mitad de los tetraédricos vacíos. Por lo tanto es relativamente fácil incorporar dopantes externos en la red del ZnO como ocurre en un varistor. La estructura abierta también tiene relación con la naturaleza de los defectos y los mecanismos de difusión [7].

El defecto más común en el ZnO es el metal (Zn_i^+) en los sitios intersticiales, que conduce a un exceso no estequiométrico de metal semiconductor tipo- n . La banda prohibida del ZnO ha sido determinada mediante estudios ópticos como 3.3 eV, y los defectos naturales formados termodinámicamente ocupan los niveles del donante y del aceptor dentro de la banda prohibida. Entre los defectos naturales, el Zn_i^+ tiene la velocidad de difusión más rápida y juega un importante papel en la estabilidad de un varistor [7].

1.3.2 Espinela

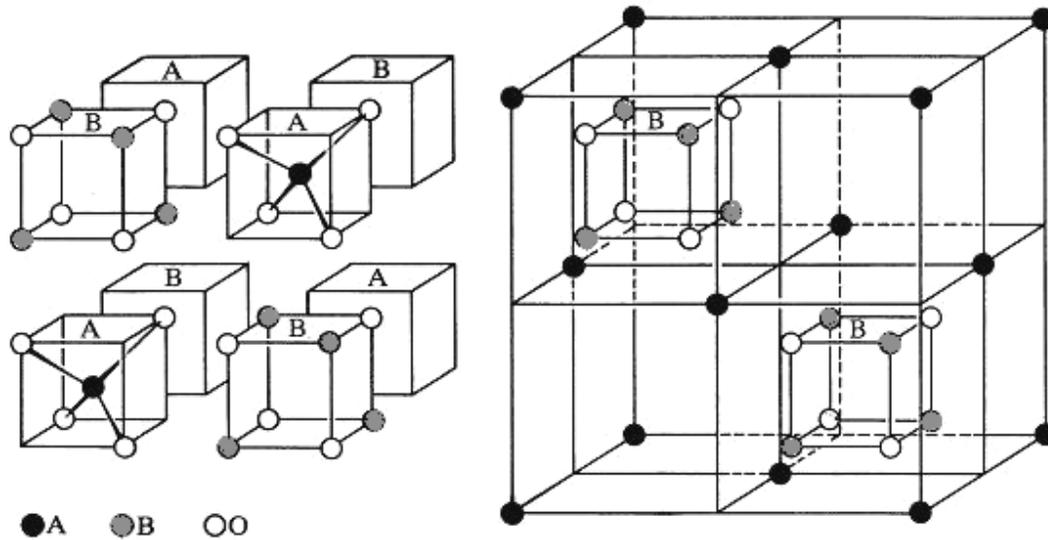


Figura 1.4. Estructura de la espinela AB_2O_4 .

La espinela tiene la fórmula general AB_2O_4 , y toma su nombre del mineral espinela $MgAl_2O_4$; en general, A es un ion divalente A^{2+} y B es un ion trivalente B^{3+} . La estructura se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de iones de oxígeno, en el que los iones A^{2+} ocupan los huecos tetraédricos y los B^{3+} ocupan los huecos octaédricos. Un cristal de espinela que contiene nAB_2O_4 unidades fórmula tiene $8n$ huecos tetraédricos y $4n$ huecos octaédricos; en consecuencia, un octavo de los huecos tetraédricos está ocupado por los iones A^{2+} y la mitad de los huecos octaédricos está ocupada por los iones B^{3+} . La celda unitaria se ha dividido en ocho octantes, de los cuales sólo hay dos tipos A y B, como se ilustra en la Figura 1.4. Los iones A ocupan las posiciones tetraédricas en los octantes tipo A junto con los vértices y el centro de las caras de la celda unitaria. Los iones B ocupan los huecos octaédricos, que corresponden a la mitad de los vértices de los octantes tipo B. Cuando los compuestos con fórmula general AB_2O_4 adoptan la estructura de espinela inversa, es mejor escribir la fórmula como $B(AB)O_4$, porque esto indica que la mitad de los iones B^{3+} ocupan ahora los sitios tetraédricos y la mitad restante, junto con los iones A^{2+} , ocupa los sitios octaédricos [12].

1.3.3 Pirocloro

Los pirocloros son compuestos ternarios que cristalizan en una estructura cúbica con una estequiometría $A_2B_2O_7$, donde A es un catión trivalente y B es un catión tetravalente; hay un gran número de posibles sustituciones para los cationes A y B. El pirocloro muestra muchas propiedades interesantes: conductividad iónica, conductividad electrónica, actividad catalítica y fluorescencia.

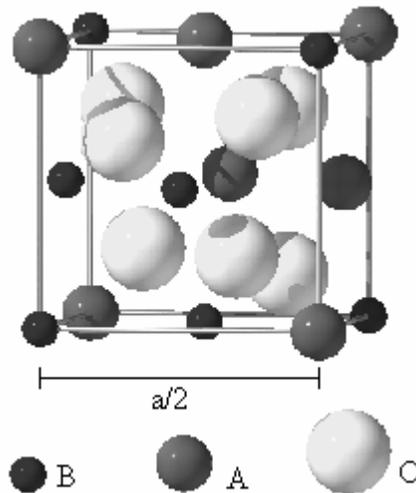


Figura 1.5. Representación parcial de la celda unitaria del pirocloro.

La celda unitaria del pirocloro Figura 1.5, es cúbica centrada en las caras (fase α) [13], pertenece al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227). Hay ocho unidades fórmula por celda unitaria ($Z = 8$) y está formada por 88 átomos: 16 cationes A, 16 cationes y 56 aniones. Considerando el radio iónico de los cationes [14] la fórmula más probable del pirocloro $Bi_{3/2}ZnSb_{3/2}O_7$ (BZS) es $(Bi_{3/2}Zn_{1/2})(Sb_{3/2}Zn_{1/2})O_7$ [15]. El pirocloro BZS se forma como sistema puro cerca de los $650^\circ C$ y funde aproximadamente a $850^\circ C$, es de color gris/blanco [16]. La fase pirocloro con composición $Bi_{3/2}ZnSb_{3/2}O_7$, es estable alrededor de los $700^\circ C$ y puede ser transformado en una fase espinela más óxido de bismuto a alta temperatura [17].

1.4 Síntesis de materiales cerámicos

Existen varios métodos para la preparación de sólidos, la elección del método depende en cierto grado de la forma deseada del producto. Los sólidos cristalinos pueden tomar la forma de: monocristal, polvo, una pieza sólida policristalina o una película delgada. La técnica más usada en la preparación de sólidos policristalinos es la reacción directa de una mezcla de materiales en estado sólido ya que los sólidos no reaccionan a temperatura ambiente, es necesario someterlos a temperaturas muy altas para que la reacción ocurra a una rapidez apropiada [18].

Se denotan como **reacciones en estado sólido** a las reacciones de descomposición química en las cuales un reactivo sólido es calentado para producir un nuevo sólido y en ocasiones, más un gas. Primero se hace una selección de los polvos con los que se preparará la cerámica dependiendo de las propiedades requeridas en el producto final [19].

También debe tomarse en cuenta la pureza de los polvos, ya que tiene una fuerte influencia en las propiedades a alta temperatura tales como el esfuerzo, la resistencia a la ruptura y la resistencia a la oxidación. Las impurezas afectan las propiedades mecánicas, pero afectan aún más las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas las cuales son cuidadosamente modificadas para alguna aplicación específica, mediante la adición estrictamente controlada de una impureza. Ligeras variaciones en la concentración o distribución de la impureza alteran seriamente las propiedades del material [19].

Una vez seleccionados los reactivos se mezclan en un molino o mortero de ágata dependiendo de la cantidad de material y del tamaño de partícula requerido, el objetivo es mezclar los polvos mediante la aplicación de un esfuerzo mecánico hasta obtener un material homogéneo. Si el esfuerzo excede los límites de resistencia de la partícula ésta se fractura. La energía mecánica suministrada a las partículas no solamente es usada para crear nuevas superficies, sino también para crear cambios físicos (deformaciones inelásticas, incremento en la temperatura), o cambios en las propiedades químicas especialmente en las propiedades de superficie después de un tiempo prolongado de molienda o bajo condiciones de molienda muy vigorosa [19].

La distribución del tamaño de partícula es importante en la consolidación del material. El objetivo de la consolidación es obtener un máximo empaquetamiento y uniformidad de las

partículas, tal que durante la sinterización, la porosidad y la contracción sean mínimas. Un tamaño de partícula único no produce un buen empaquetamiento, para lograr esto se requiere un rango de tamaños de partículas. Las partículas de cerámica reales generalmente tienen forma irregular y no se ajustan al empaquetamiento ideal [19].

La sinterización en fase líquida es importante para sistemas que son difíciles de densificar por estado sólido, por ejemplo, las cerámicas que tienen un alto grado de enlaces covalentes. La sinterización en fase líquida es producida por una mezcla de dos tipos de polvos, un componente mayoritario y una fase aditiva. Con el calentamiento, el aditivo se funde o reacciona con una pequeña parte del componente mayor para formar un líquido eutéctico que se propaga para cubrir las superficies sólidas, las partículas son separadas por un puente líquido generalmente mucho mayor que el espesor de la frontera de grano en la sinterización por estado sólido. La difusión es más rápida que en estado sólido y la presencia del puente líquido proporciona una trayectoria para aumentar la difusión, provocando que el sólido sea fácilmente soluble en el líquido. El proceso se divide en tres etapas: en la primera etapa se forma el líquido al aumentar la temperatura del polvo consolidado, las partículas se reorganizan bajo la acción de las fuerzas de tensión superficial para producir un empaquetamiento más estable. La densificación depende de la cantidad de líquido presente. En la segunda etapa el sólido disuelto en la interfase sólido/líquido, se difunde a través del líquido y precipita en otro sitio sobre las partículas con un bajo potencial químico. La precipitación ocurre en los sitios lejos del área de contacto, y sobre la superficie de las partículas grandes. En la tercera etapa hay un acomodo de granos y un empaquetamiento más eficiente. Además de la porosidad presente, la micro-estructura del producto consiste de dos fases: la fase de frontera de grano formada por la fase líquida en el enfriamiento y los granos. La fase de frontera de grano puede ser cristalina o amorfa, y puede penetrar las fronteras de grano completamente tal que los granos estén separados unos de otro por una fase de frontera de grano bastante delgada ($\approx 1-5$ nm) o puede penetrar solo parcialmente las fronteras de grano. Dependiendo de la cantidad de líquido los granos pueden tener tres tipos de formas: redonda (la cantidad de líquido es moderada ≈ 5 % vol), esférica (alto contenido de líquido ($< 2-5$ % vol), forma prismática (cantidad de líquido bastante alta), el contacto entre los granos vecinos puede ser considerado como sólido / sólido [19].

1.4.1 Condiciones de preparación de las cerámicas

Se prepararon tres composiciones tipo varistor de ocho componentes, constituida de ZnO adicionando óxidos de bismuto, antimonio, cobalto, manganeso, cromo, níquel y aluminio. Este sistema es similar al estudiado por Matsuoka [20] excepto por la sustitución de 0.1 % mol de los óxidos de cobalto y cromo con óxidos de níquel y aluminio, Tabla 1.1.

Compuesto	Matsuoka	Este trabajo		
	% mol	% mol		
ZnO	97	90	93	95
Sb ₂ O ₃	1.0	1.66	1.16	0.83
Bi ₂ O ₃	0.5	3.33	2.33	1.16
MnO	0.5	1.66	1.16	0.83
CoO	0.5	1.33	0.93	0.66
Cr ₂ O ₃	0.5	1.33	0.93	0.66
NiO	-	0.33	0.23	0.16
Al ₂ O ₃	-	0.33	0.23	0.16

Tabla 1.1. Porcentaje mol de los óxidos aditivos.

Los varistores de ZnO están compuestos de granos de ZnO, fronteras de grano que contienen Bi₂O₃ y fases inter-granulares tales como la espinela (Zn₇Sb₂O₁₂) y algunas veces pirocloro (BZS) aunque esta fase es indeseable en los varistores de ZnO debido a que:

- Retarda la velocidad de densificación a causa de una disminución de la fase líquida de Bi en el calentamiento. Además, durante el enfriamiento disminuye los niveles de Bi₂O₃ el cual es responsable de la respuesta voltaje-corriente no lineal de las fronteras de grano.
- Las interfases del pirocloro-ZnO no muestran el comportamiento tipo varistor.
- El voltaje de ruptura para las cerámicas de bulto disminuye a medida que la cantidad de pirocloro se incrementa en la micro-estructura [21].

La fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ (BZS) se forma en una etapa intermedia a la formación del producto final, en este caso, se preparó de manera independiente por el método cerámico usando la mezcla de los óxidos: 3Bi₂O₃ – 4ZnO – 3 Sb₂O₃, en la Figura 1.6 se muestra un diagrama de bloques con los principales pasos del proceso. El pirocloro BZS se forma como sistema puro cerca de los 650°C y funde aproximadamente a 850°C [16].

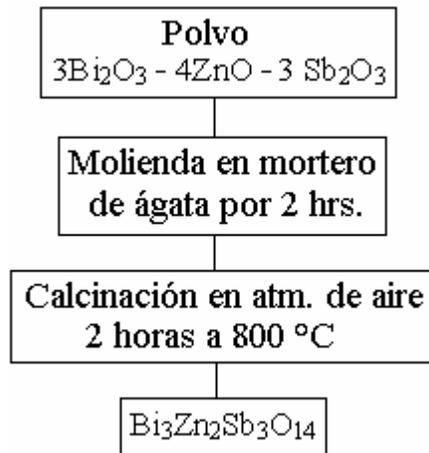


Figura 1.6. Ruta del proceso para la obtención de la fase pirocloro.

Los polvos de grado reactivo fueron pesados en una balanza analítica OHAUS Explorer con una precisión de 0.1 mg. Una vez preparada la fase pirocloro, se mezcló con los aditivos en las cantidades adecuadas para preparar las composiciones mencionadas en la Tabla 1.1. Cada composición fue mezclada en un mortero de ágata durante 1 h. usando acetona para obtener una mezcla fina y homogénea. La mezcla resultante se secó en un horno Thelco modelo 70M por 24 h a 130 °C [21].

Posteriormente se realizó el prensado colocando el polvo dentro de un dado de acero inoxidable de área superficial $A = 1.32 \text{ cm}^2$ y aplicando una fuerza de 2.5 tons durante 5 s en una prensa Carver modelo C. En el prensado, se aplicó una presión uniaxial de 1894 kg/cm^2 , obteniendo pastillas de 1 g, con 15 mm de diámetro y 1.6 mm de espesor.

Para eliminar la porosidad, las pastillas se sinterizaron en atmósfera de aire en crisoles de alúmina dentro de un horno tubular Carbolite con un controlador de temperatura Eurotherm 2416CG; con el fin de lograr una mayor resistencia mecánica y obtener una pieza que no presente imperfecciones macroscópicas tales como poros y fracturas. Tres pastillas, una de cada composición, fueron sinterizadas por 8 horas y otro lote igual se sinterizó durante 40 horas, ambos hasta una temperatura de 1180 °C, usando el siguiente programa en rampas:

- (1) 0 – 250 °C a una velocidad de 5 °C/min
- (2) 250 – 250 °C durante 1 h.
- (3) 250 – 500 °C a una velocidad de 1 °C/min
- (4) 500 – 500 °C durante 4 hrs.
- (5) 500 – 1180 °C a una velocidad de 3 °C/min
- (6) 1180 – 1180 °C durante 8 hrs. (ó 40 hrs.)
- (7) 1180 – 25 °C a una velocidad de 2 °C/min

Una vez preparadas las muestras, se calculó su densidad utilizando una balanza electrónica Mettler Toledo, modelo AB104-S de alta sensibilidad (0.1 mg).



Figura 1.7. Balanza electrónica Mettler Toledo, modelo AB104-S.

La Figura 1.7, muestra el dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo las mediciones. Primero se midió el peso de cada una de las pastillas en atmósfera de aire, luego se extrajo el aire de los poros de las pastillas usando una bomba de vacío, posteriormente se tara la balanza y se sumergen una por una las pastillas midiendo su peso ahora en agua. Con los datos obtenidos y los valores de las densidades del agua y del aire en función de la temperatura ambiente se realizaron los cálculos para obtener las densidades de las pastillas usando las siguientes fórmulas:

Densidad del aire: $\rho_L = 0.0012 \text{ g/cm}^2$ (1.3)

Densidad del agua: $\rho_{H_2O}(T = 21 \text{ }^\circ\text{C}) = 0.99791$. (1.4)

Volumen $V = \alpha \frac{A - B}{\rho_0 - \rho_L}$; $\alpha = 0.99985$. (1.5)

Densidad de las pastillas: $\rho = \frac{A}{A - B}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L$. (1.6)

Finalmente, las pastillas sinterizadas con dimensiones de 12.6 mm de diámetro y 1.4 mm de espesor, se pulieron a espejo con α -alúmina de 0.3 μm [22] y se limpiaron en un ultrasonido Fisher Scientific FS30 durante 15 minutos para eliminar impurezas superficiales, posteriormente, se atacaron químicamente con una solución de nital al 2 % (2 % de ácido nítrico + 98 % de alcohol) en un intervalo de tiempo de 5 a 10 segundos [24] para revelar la micro-estructura [23].

1.5 Técnicas de caracterización de sólidos

1.5.1 Difracción de rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitud de onda (λ) corta, para el cobre- $K\alpha$, por ejemplo, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Como los cristales contienen un gran número de átomos ordenados, que pueden dispersar el haz, actúan como redes de difracción tridimensionales. Si un haz de rayos X de longitud de onda adecuada incide sobre el cristal, será difractado, la longitud de onda adecuada debe ser del mismo orden de magnitud que la separación entre los átomos de la red. La difracción de un haz de rayos X depende del ordenamiento espacial regular de los átomos en el cristal y se origina de la interferencia constructiva de la radiación dispersada por los diversos átomos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo es dispersada en todas direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz, la interacción de la radiación y el átomo depende de la estructura electrónica del átomo y como ésta es muy débil, las únicas direcciones en las cuales la energía dispersada será apreciada serán aquellas en las que cooperen billones de átomos, estas son las direcciones de interferencia constructiva [25].

La condición para una interferencia constructiva está dada por la ley de Bragg, $n\lambda = d\sin\theta$, donde d es la distancia entre planos atómicos paralelos, θ es el ángulo que forma el haz con una familia de planos y n es la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes.

La difracción de polvos es usada como una técnica estándar para la identificación de fases y la determinación de su composición. También es útil en el cálculo de parámetros de red. [26]. Los patrones de difracción de Rayos X, se obtuvieron en un difractorómetro Bruker D8-Advance, con una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$ para un ángulo 2θ , de (5 a 90°) con radiación de cobre $K\alpha_1$, de longitud de onda de 1.5418 \AA . Para determinar las fases cristalinas mediante esta técnica, se usaron polvos y pastillas policristalinas pulidas. La identificación de las fases se hizo comparando la distancia d y las intensidades relativas del material analizado con las de los materiales ya conocidos. El aparato de rayos X realiza el análisis cuantitativo de las fases con una probabilidad mínima de aproximadamente el 1% cuando los cristales están orientados de forma aleatoria y las líneas de difracción se distinguen claramente.

1.5.1 (a) Dimensiones de la celda

Para determinar si hubo una variación sistemática en el tamaño de las celdas debido a una sustitución de iones, se calcularon las dimensiones de la celda del óxido de cinc, la espinela y el pirocloro, usando los datos obtenidos por la cuenta del paso del goniómetro sobre ángulos específicos de la muestra y los de un estándar interno. En este caso se tomó el KCl como referencia y una velocidad de barrido lenta. Para calcular el parámetro de red del pirocloro y la espinela se utilizó la ec. (1.7), los parámetros de red del ZnO se obtuvieron mediante la ec. (1.8).

Celda cúbica

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}. \quad (1.7)$$

Celda hexagonal

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + k^2 + hk)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.8)$$

1.5.2 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido es útil para observar la uniformidad, y el tamaño de partícula en la micro-estructura de un material. En un microscopio electrónico de barrido (MEB), la superficie de una muestra es barrida con un haz de electrones, el cual es reflejado o dispersado y colectado a la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos (TRC). La imagen representa las características de la superficie del espécimen, ésta consiste de miles de puntos de intensidad variable, sobre un TRC, que corresponde a la topografía de la muestra. En el MEB se puede observar la micro-estructura de muestras fracturadas y de superficies pulidas o atacadas químicamente, con una resolución de 10 nm, también se puede hacer un análisis cualitativo y semi-cuantitativo usando EDS con 2 μm de resolución; la probabilidad de detección es de 0.1% para átomos con número atómico $Z > 11$ [26].

Hay dos interacciones importantes entre los electrones del haz incidente y los átomos de la muestra, una es la interacción elástica que ocurre entre los electrones incidentes y los núcleos de los átomos, dando como resultado los electrones retrodispersados de alta energía, un promedio de 60 a 80% de la energía inicial del haz de electrones, su producción depende del número atómico promedio de la muestra, por lo tanto son útiles para detectar las diferencias en número atómico y así analizar la composición química de la muestra. La otra interacción importante es la interacción inelástica que se da entre los electrones incidentes y los electrones de la capa orbital externa de los átomos de la muestra, dando origen a los electrones secundarios de baja energía, en promedio de 3 a 5 eV. La imagen correcta del MEB está compuesta principalmente de electrones secundarios, sin embargo, debido a su baja energía, son absorbidos por la muestra, solamente los que se producen cerca de la superficie del espécimen pueden escapar a causa de la disminución de la trayectoria a la superficie y son los que contribuyen a la formación de la imagen [27].

1.5.2(a) Espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS)

El análisis de la composición química de una pequeña región en una muestra es llamado **microanálisis** y puede ser llevado a cabo con un microscopio electrónico de barrido equipado con un espectrómetro de rayos-X. El diámetro de la región analizada es de aproximadamente 1000 Å. Los instrumentos usados son elaborados como los tubos de rayos-X, en donde el espécimen es el blanco y el haz de electrones es enfocado en un pequeño punto sobre la muestra,

entonces, los rayos X característicos producidos por la muestra son colectados y analizados. La técnica puede ser aplicada a pequeñas partículas individuales o explorando a través de regiones de una muestra grande para determinar el grado de variación de la composición en la región estudiada [26].

1.5.2(b) Condiciones experimentales

La micro-estructura de las muestras sinterizadas fue analizada en un microscopio electrónico de barrido marca Leica Cambridge modelo Stereoscan 440, Figura 1.8, donde se tomaron micrografías a 5000 aumentos de la superficie de las muestras atacadas químicamente para observar su topografía. También se tomaron micrografías de fractura a 2500 aumentos, en ellas se midió el tamaño de grano usando el programa Carnoy Win.



Figura 1.8. Microscopio electrónico de barrido.

El análisis de espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS), relaciona la intensidad y la energía de la radiación característica de un átomo al ser excitado por los electrones retro-dispersados, determinando sólo elementos, no compuestos químicos en la superficie analizada y utilizando para esto un detector marca Oxford modelo Pentafet. La energía del haz con el que se realizó la estadística en el grano fue de 8.64 keV y en la frontera de grano fue de 5.4 keV.

1.5.3 Caracterización dieléctrica

1.5.3(a) Impedancias

La técnica de Espectroscopia de impedancias (EI), involucra la medición de la corriente a través de una celda con un electrolito sólido cuando es aplicado un voltaje sinusoidal de baja amplitud. La onda sinusoidal es usada porque las entradas y salidas tienen la misma forma y frecuencia angular. También para un sistema lineal, la magnitud de la respuesta está directamente relacionada al estímulo eléctrico para cualquier frecuencia dada y la diferencia de potencial aplicada está dada por:

$$E(t) = \Delta E \exp(j\omega t). \quad (1.9)$$

La corriente que sale del sistema también es sinusoidal y tiene la misma frecuencia angular ω , aunque puede haber diferencias en la amplitud y fase de la señal de voltaje dependiendo de los elementos en el circuito y puede ser representada por:

$$I(t) = \Delta I \exp(j\omega t + \phi). \quad (1.10)$$

Donde ϕ es el ángulo de fase, ΔE es la amplitud del voltaje y ΔI la amplitud de la corriente, para un resistor puro el cambio en la fase es cero. Ya que la ley de Ohm se cumple en el dominio del tiempo o frecuencia, la impedancia de un circuito consistente de resistores, capacitores y/o inductores, es la razón de la señal de voltaje dividido por la corriente que fluye a través del circuito. La impedancia del circuito $Z(\omega)$ a cualquier frecuencia ω , puede ser representada tanto en coordenadas polares:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| * (\cos \phi - j \sin \phi) \quad (1.11)$$

Ángulo de fase: $\phi = \tan^{-1} Z''/Z'.$ (1.12)

Como en cartesianas:

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (1.13)$$

Magnitud de la impedancia: $|Z(\omega)| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}.$ (1.13a)

Donde $j = \sqrt{-1}$, Z' y Z'' son las partes real e imaginaria de la impedancia. Las relaciones entre los diversos términos son las siguientes:

Para un resistor puro (R), un condensador (C) o un inductor (L), la impedancia está dada por las siguientes relaciones respectivamente: $Z = R + 0j$; $Z = 0 - j/\omega C$ y $Z = 0 + j\omega L$. La impedancia de un condensador o un inductor tiene las mismas dimensiones que la de un resistor, sin embargo, difieren de éste, en que dependen de la frecuencia de una señal ac. Además de la impedancia hay otras tres representaciones diferentes que son usadas para desplegar datos en el plano complejo, estas son la admitancia (A), permitividad (ϵ) y módulo (M):

Impedancia compleja: $Z' = R$, $Z'' = 1/\omega C$,

$$Z^* = Z' - jZ'' = R - \frac{j}{\omega C}. \quad (1.14)$$

Multiplicando por su complejo conjugado y simplificando se obtiene:

$$Z^* = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - R \frac{j\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}. \quad (1.15)$$

Por lo tanto

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{y} \quad Z'' = R \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}. \quad (1.16)$$

Los diferentes formalismos corresponden a diferentes maneras de escribir las ecuaciones para cualquier circuito RC , y todas contienen la misma información, sin embargo destacan diferentes características de un circuito. Las representaciones de la impedancia y la admitancia son las más usadas en el análisis de la respuesta de sistemas con electrolitos sólidos. Los diversos procesos en un sistema electroquímico pueden ser representados por un circuito equivalente que reproduzca la forma en que están conectados varios elementos conductores del sistema. En la representación más simple, una celda con un electrolito sólido puede considerarse como constituida por una red en serie de varios resistores y capacitores en paralelo con cada sub-circuito representando un diferente electrodo o proceso electrolítico, Figura 1.9a.

Para cada condensador en paralelo con un resistor, la respuesta en el plano complejo es un semicírculo con su centro idealmente sobre el eje real. Si cada proceso electroquímico representado por un sub-circuito tiene una constante de tiempo diferente asociada con él, entonces la respuesta del circuito equivalente en el plano complejo de impedancias consistiría de diversos semicírculos cada uno correspondiente a un sub-circuito.

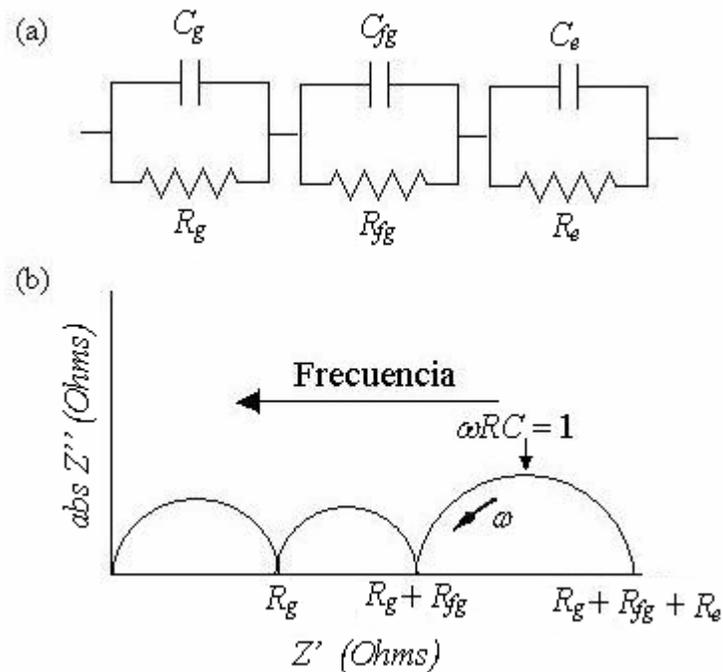


Figura 1.9a. Circuito equivalente, representando una celda con electrolito sólido.

Figura 1.9b. Respuesta en el plano de impedancias, $R_g C_g$, $R_{fg} C_{fg}$ y $R_e C_e$ son la resistencia y la capacitancia del grano, la frontera de grano y los procesos en el electrodo, respectivamente.

La típica respuesta de una celda electroquímica con electrolito sólido policristalino en el plano de impedancias se muestra en la Fig. (1.9b). Suponiendo que los resultados experimentales caen en un semicírculo con intercepciones sobre el eje Z' en cero y R ; el máximo del semicírculo es igual a $0.5R$ y ocurre a una frecuencia tal que $\omega RC = 1$ [18].

1.5.3(b) Modelo de capas

La caracterización del material cerámico se hace sobre un sistema rígido de geometría definida (paralelepípedo, pastilla). Las fronteras de grano en los materiales policristalinos con frecuencia responden de manera distinta que los granos al aplicar el campo eléctrico. En caso de que la conductividad del grano sea significativamente mayor que la de la frontera de grano, podría elaborarse el siguiente modelo: considerar una muestra de material policristalino formada por n barras pequeñas acomodadas compactamente.

Si consideramos que este material es iónico y que al aplicar un campo eléctrico en los extremos de la barra se establece una corriente de cargas, entonces, asumiendo que la conductividad del grano es mayor que la de las fronteras, estas fronteras funcionarían como barreras para la corriente de cargas. De las fronteras que se ven en la Fig. (1.10a), la más efectiva en el bloqueo al paso de cargas es la perpendicular al eje de la barra. Así, se puede pensar que sólo la componente perpendicular, respecto al eje de la barra de cada frontera bloqueará de manera efectiva el paso de cargas entre grano y grano. Esto simplifica grandemente el problema. La barra está formada ahora por “capas” que representan los granos cristalinos. A este modelo se le conoce como modelo de capas [28].

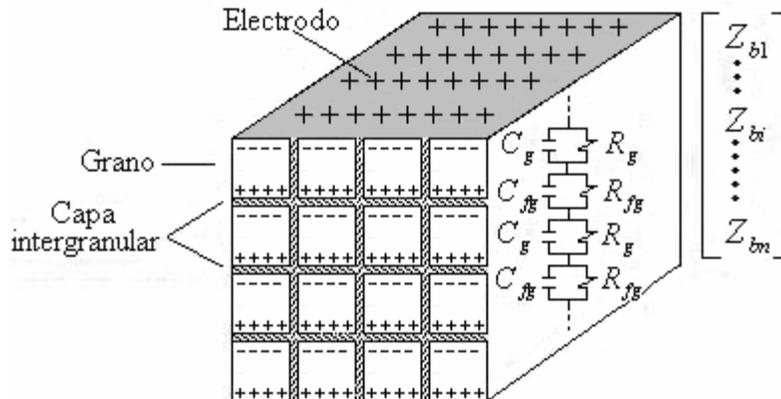


Figura 1.10. Granos policristalinos y circuito equivalente para el modelo de capas.

La aplicación de un campo eléctrico en los extremos de la barra provocará la migración de iones en el interior de cada grano, pero la presencia de la frontera provocará la acumulación de carga en la región cercana a ella esto se muestra en la Figura 1.10a. El proceso de transferencia de carga puede ser modelado por una resistencia R_g y la acumulación de carga cerca de las fronteras quedará descrita adecuadamente por una capacitancia C_g , de manera que cada capa de la barra quede eléctricamente representada por una malla RC en paralelo. La resistencia a la transferencia de iones entre granos vecinos quedará simulada por otra resistencia R_{fg} . Ahora, como los iones móviles se acumularán en la periferia de los granos produciendo un efecto de almacenamiento de carga, existirá una capacitancia asociada C_{fg} . Este efecto se verá reforzado si el contacto entre granos es pobre. Un electrolito policristalino puede no exhibir efectos de frontera de grano, aunque ocasionalmente C_{fg} puede tener valores muy elevados. Entonces la frontera de grano será caracterizada por otra malla RC en paralelo. El circuito equivalente para toda la malla se muestra en la Fig. (1.10a). Las n barras quedan unidas en paralelo. Para cada barra la impedancia vendrá dada por:

$$Z^*_{barra} = Z^*_{grano} + Z^*_{frontera\ de\ grano}. \quad (1.17)$$

Donde $Z^*_{grano} = \sum_S Z^*_S$ de cada uno de los S granos y $Z^*_{frontera\ de\ grano} = \sum_l Z^*_l$ de cada una de las l fronteras. Aquí se ha usado el hecho de que, para una combinación en serie de m elementos, la impedancia total es igual a la suma de las impedancias particulares de los m elementos. Si se supone que todas las barras tienen prácticamente la misma impedancia, es decir:

$$Z^*_{b1} = Z^*_{b2} = \dots = Z^*_{bn} = Z^*_b = Z^*_{bi}. \quad (1.18)$$

Entonces la impedancia total de la muestra sería:

$$Z^*_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{Z^*_{bi}} \right)} = \frac{1}{n} Z^*_b. \quad (1.19)$$

La forma matemática de la impedancia total es la misma que la de la impedancia de cada barra, la Figura 1.10b ilustra este resultado. Es común colocar electrodos metálicos a un electrolito sólido, se supondrá que este es el caso. Se supondrá también que no existe reacción alguna en los electrodos. Así, para el caso de materiales que conduzcan por iones, se tendrán electrodos idealmente polarizables. Esto significa que la transferencia de carga entre los electrodos metálicos y el electrolito será sumamente difícil. Esta resistencia al paso de carga se caracteriza por R_{el} . Se puede pensar que cada interfase electrodo/electrolito consiste de una superficie metálica cargada, adyacente a una capa de carga iónica igual, de signo opuesto, localizada en la primera capa atómica del electrolito. Esto permite modelar estas interfaces como un condensador C_{el} de placas paralelas virtualmente independiente del voltaje. La impedancia de la interfase quedará conectada en serie con la impedancia total de la muestra, esto es:

$$Z^*_{total} = Z^*_{grano} + Z^*_{frontera\ de\ grano} + Z^*_{electrodos}. \quad (1.20)$$

Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas Figura 1.9. Cada punto de la curva representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular. Matemáticamente esto se visualiza como en la ecuación (16) [28].

1.5.4 Espectroscopia de impedancias

Después de haber realizado la caracterización micro-estructural a las muestras, se colocaron placas de oro para proporcionar contactos ohmicos que hacen la función de electrodos, pintando las caras circulares de las muestras con pasta de oro (Gold paste de Engelhard) la cual contiene un sustrato orgánico que se evapora a 750°C posteriormente las pastillas se introdujeron en el horno sobre crisoles de alúmina para evaporar el solvente de la pasta, para lo cual, se utilizó el siguiente programa en rampas:

0 – 750 °C a una velocidad de 5 ° C/min,
 750 °C durante 1 h
 750 – 25 °C a una velocidad de 8 ° C/min.

Para caracterizar las propiedades dieléctricas de las cerámicas policristalinas de ZnO + Aditivos, se hizo un análisis de espectroscopia de impedancias, de este modo se determinó el comportamiento eléctrico y los portadores de carga del material.

Las mediciones se realizaron registrando la respuesta del sistema físico a un estímulo dependiente del tiempo y en función de la frecuencia aplicada. Al utilizar el intervalo de frecuencias adecuado las placas de oro evitan los efectos de polarización en los electrodos [29].

La información de carácter dieléctrico se obtuvo a través de un analizador de impedancias HP 4192 A controlado por una PC, con el cual es posible obtener en forma simultánea los valores de diversas variables importantes como son la impedancia, la capacitancia, el ángulo de fase, y el factor de dispersión. Las mediciones se llevaron a cabo en una atmósfera de aire, utilizando corriente alterna en un intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz a un potencial fijo de 1 V. Las mediciones fueron tomadas por un programa creado para este propósito que controla el analizador de impedancias para que tome 94 mediciones cada una como resultado de un promedio de 10 lecturas en el intervalo de frecuencias seleccionado.

Las componentes resistiva y reactiva que dan lugar a la impedancia son determinadas aplicando un voltaje a través de la muestra y un resistor de referencia, que se encuentran en serie y por los cuales circula una corriente, posteriormente, se miden las componentes de fase de entrada y salida del voltaje y dividiendo estas dos componentes entre la magnitud de la corriente se obtienen las componentes de resistividad y reactividad de la impedancia. Las mediciones se repiten para cada frecuencia. En la Figura 1.11 se observa la pastilla sujeta mediante alambres de platino en el extremo inferior de un tubo de alúmina para alta temperatura, cerca de la muestra se observa un termopar, que permite conocer la temperatura del sistema.

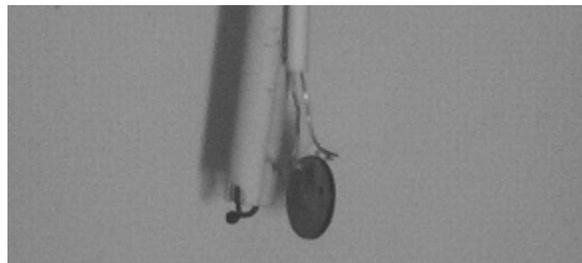


Figura 1.11. Condensador de placas paralelas con un material dieléctrico entre sus placas.

Con el controlador de temperaturas se incrementa ésta cada 20 y 25°C entre dos mediciones consecutivas desde temperatura ambiente hasta 500 °C en un ciclo de calentamiento, para garantizar el equilibrio térmico de las muestras, las mediciones se hacen después de intervalos de dos o tres horas en un horno Thermolyne modelo 47900, Figura 1.12.

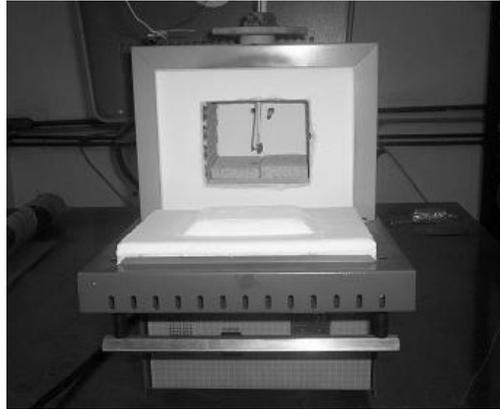


Figura 1.12. Horno Thermolyne modelo 47900.

Debido a que la conductividad depende de la temperatura en forma exponencial, su comportamiento es modelado con curvas de Arrhenius, cuya expresión matemática es:

$$\sigma = \sigma_0 e^{(-E_a/kT)}, \quad (1.21)$$

Donde $k = 0.8625 \times 10^{-4}$ eV / K, T es la temperatura absoluta y E_a es la energía de activación. En el caso de conductores por saltos σ_0 podría estar relacionada con cantidades microscópicas que involucrarían la frecuencia y distancia de salto.

El factor que determina la magnitud de la conductividad es la energía de activación E_a , la cual representa la altura de la barrera de energía, que las partículas cargadas tienen que vencer para poder migrar y se calculó mediante la ecuación:

$$E_a = [\text{Ln}(10) * (m) * (k)] \text{eV} / \text{K}. \quad (1.22)$$

Donde m es la pendiente de la curva de conductividades la cual fue obtenida tanto en bajas como en altas temperaturas.

La capacitancia se calculó como una función de la frecuencia ($\omega_{m\acute{a}x} = 2\pi \cdot f_{m\acute{a}x}$). De cada uno de los máximos de las curvas de impedancias se obtuvo la frecuencia $f_{m\acute{a}x}$ característica de cada temperatura y la intercepción o en su caso la extrapolación de la curva con el eje real Z' , el valor de la impedancia se obtuvo utilizando la ecuación 1.15.

$$C = \frac{1}{\omega_{m\acute{a}x} Z'}. \quad (1.23)$$

Con las capacitancias instantáneas correspondientes a las frecuencias fijas: 1, 10 y 100 kHz se graficó la constante dieléctrica en función de la temperatura. Los valores de ϵ' fueron calculados usando la ecuación 1.24

$$\epsilon' = \frac{g \cdot \epsilon_0^{-1}}{2\pi \cdot f \cdot Z'' \left[\frac{1 + (Z')^2}{(Z'')^2} \right]}. \quad (1.24)$$

Las pérdidas de energía en el dieléctrico se estimaron mediante el cálculo del factor de disipación aplicando la ecuación 1.25 a los datos experimentales

$$\tan \delta = \frac{Z'}{Z''}. \quad (1.25)$$

Capítulo 2. Resultados y discusión

2.1 Densidad del material

El comportamiento de la densidad respecto al porcentaje de aditivo y al tiempo de sinterizado se muestra en la Figura 2.1.

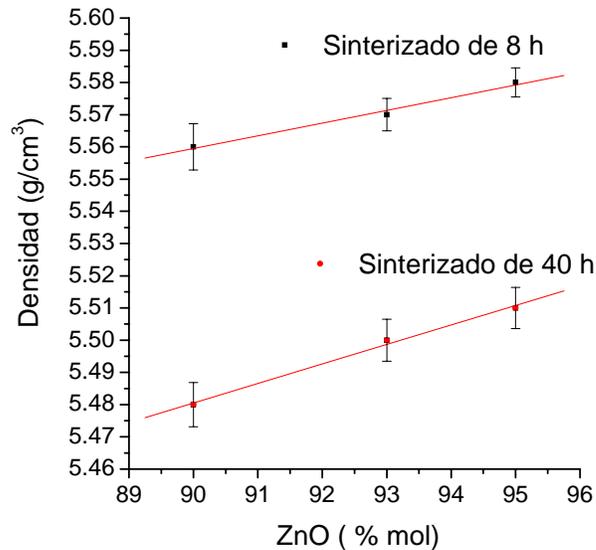


Figura 2.1. Gráfica de densidades de las cerámicas de ZnO.

La densidad de las cerámicas tipo varistor a temperatura ambiente, es mayor para las pastillas sinterizadas 8 horas, mientras que, para las pastillas sinterizadas por 40 horas es mucho menor. Esto puede ser explicado considerando que el Sb_2O_3 volatiliza cerca de los $300\text{ }^\circ\text{C}$ [31] mientras que el ZnO sublima a temperaturas mayores a los $1000\text{ }^\circ\text{C}$. En consecuencia las pastillas con mayor contenido de ZnO son más densas, a pesar de que el pirocloro previene la volatilización del Sb_2O_3 durante la sinterización [21] además, la densidad del Sb_2O_3 (5.794 g/cm^3) es mayor que la del ZnO (5.78 g/cm^3), esto respecto al contenido de aditivo. Por otro lado, para tiempos de sinterizado mayores es más probable que volatilice el Sb_2O_3 ya que se adicionaron cantidades extras a las muestras además del que estaba presente en el pirocloro, para completar el porcentaje requerido. También la densidad aumenta al disminuir el contenido de aditivo para ambos tiempos de sinterizado, debido a que al difundirse una mayor cantidad de aditivo hacia las fronteras de grano se genera mayor porosidad intragranular.

La Tabla 2.1 muestra los pesos de las muestras antes y después del sinterizado a 1180 °C, en general las muestras perdieron entre el 4 y el 11% de su peso original después de sinterizadas, esta pérdida se atribuye, a la probable volatilización del Sb_2O_3 .

Muestra	Peso (g) en verde	Peso (g) sinterizada
90% - ZnO - 8 hrs.	1.00	0.96
93% - ZnO - 8 hrs.	0.98	0.95
95% - ZnO - 8 hrs.	1.02	0.91
90% - ZnO - 40 hrs.	1.01	0.90
93% - ZnO - 40 hrs.	1.02	0.93
95% - ZnO - 40 hrs.	1.01	0.98

Tabla 2.1. Pesos de las pastillas en verde (no sinterizadas) y sinterizadas durante 8 o 40 h a 1180 °C para ambos tiempos de sinterizado.

De lo anterior se puede concluir que una forma de obtener valores de densidad más altos para tiempos largos de sinterizado, es formar la mayor cantidad posible de pirocloro antes del sinterizar para evitar la volatilización del Sb_2O_3 .

2.2 Difracción de rayos X

Usando una mezcla de óxidos de Bi, Zn y Sb se obtuvo la fase pirocloro denotado como (BZS) con fórmula: $(\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14})$ El patrón de difracción de rayos X obtenido, Figura 2.2a muestra la presencia de una fase pura de pirocloro, $\text{Bi}_{3/2}\text{ZnSb}_{3/2}\text{O}_7$ [16] y fue identificado comparándolo con la ficha (JCPDS 38-0955) que corresponde a la fase iso-estructural $\text{Gd}_2\text{InSbO}_7$.

La Figura 2.2b muestra el patrón de difracción de rayos X de la pastilla con 90 % de ZnO sinterizada por 8 horas; la estructura del pirocloro ya no fue identificada en él, esto indica que no hay contribución de la fase tipo pirocloro [31], el resto de los difractogramas son semejantes, por lo que no se anexaron. El difractograma contiene las difracciones correspondientes a las dos fases cristalinas presentes en el material: el ZnO y la espinela, cuya formula es $(\text{Zn}_2\text{TiO}_4)$ (JCPDS 86-0155), estas difracciones también corresponden con las de la espinela Zn_2SnO_4 (JCPDS 24-1470) reportada por A. Anastasiou [32].

Excepto, que las difracciones obtenidas en este trabajo están recorridas a la derecha por aproximadamente un grado respecto a la espinela (Zn_2TiO_4), lo cual puede deberse a una diferencia en el tamaño de la celda cristalina ocasionada por la diferencia en el radio iónico de los aditivos, los patrones de difracción de las seis muestras son similares, la única variante es la intensidad de las difracciones, la Figura 2.3 muestra sólo los difractogramas de las muestras sinterizadas 8 horas. Se observa que las difracciones del ZnO disminuyen al aumentar la cantidad de aditivo mientras que las de la espinela aumentan, Figura 2.4, este comportamiento se mantiene para ambos tiempos de sinterizado. La indexación de los picos se tomó de la ficha (JCPDS 24-1470) para la espinela y (JCPDS 36-1451) para el ZnO. De acuerdo con la Fig.(2.2b), las pequeñas cantidades de aditivos no produjeron fases secundarias, o al menos, no en las cantidades suficientes para ser detectadas por difracción de rayos X.

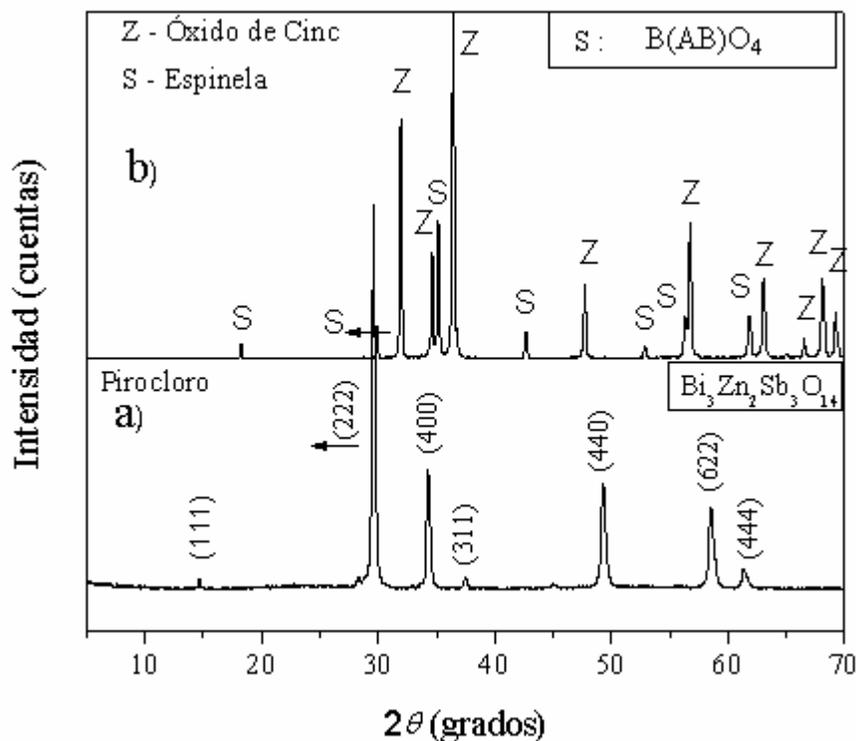


Figura 2.2. Patrón de difracción de rayos X.

a) Pirocloro: $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$

b) S=espinela $B(AB)O_4$, Z=cinc.

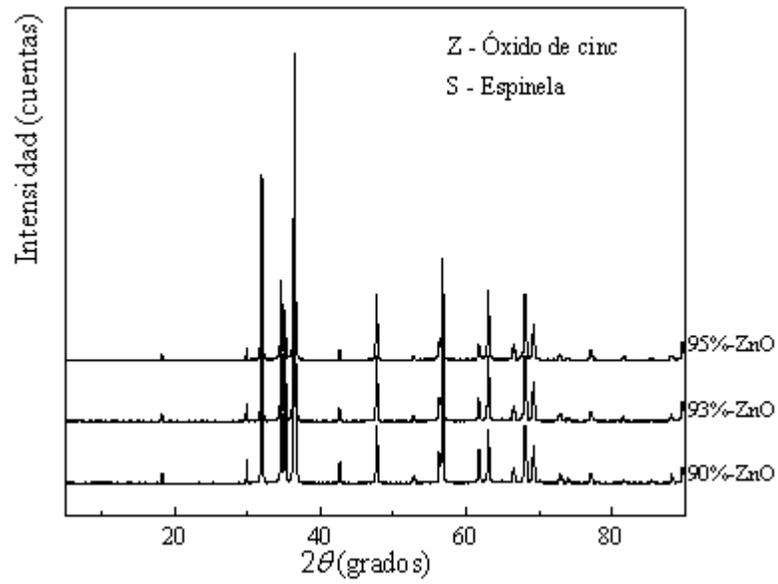


Figura 2.3. Patrones de difracción de las muestras sinterizadas 8 horas.

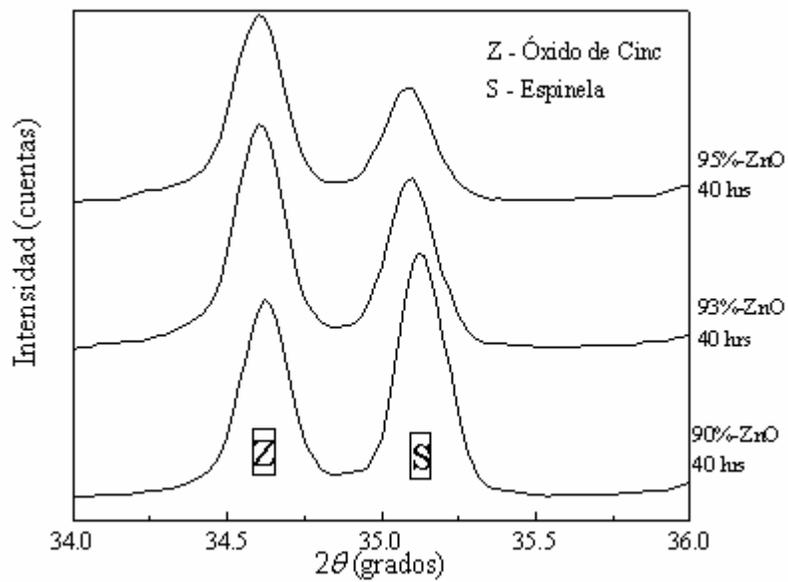


Figura 2.4. Variación en la intensidad de las reflexiones respecto a la composición.

2.3 Parámetros de Red

Los parámetros de red se obtuvieron de las muestras en polvo antes del sinterizado, haciendo una corrida larga sobre el pico de difracción (222) para el pirocloro por ser el más intenso, ya que su estructura es cúbica y se obtiene el mismo resultado al tomar cualquier difracción. Para el ZnO se tomaron las difracciones (100) y (002) por tener los índices adecuados para hacer los cálculos. Se usó KCl (JCPDS 41-1476) como patrón estándar ya que sus difracciones no se superponen con las de las muestras analizadas. Los parámetros de red calculados para las celdas del óxido de cinc y del pirocloro antes del sinterizado están contenidos en la Tabla 2.2 y se comparan con el valor reportado. En este caso sólo se reporta un valor porque la única diferencia en las tres composiciones es el porcentaje mol utilizado.

Valor	Pirocloro Å (± 0.001)	ZnO Å (± 0.001)
Calculado	$a = 10.449$	$a = 3.248$, $c = 5.204$
Reportado	$a = 10.442$ [26]	$a = 3.249$, $c = 5.206$

Tabla 2.2. Parámetros de red del ZnO y pirocloro.

También se obtuvieron los parámetros de red de la espinela y del ZnO de las pastillas sinterizadas. El comportamiento del parámetro de red de la espinela se muestra en la Figura 2.4. y los del ZnO se muestran en la Tabla 2.3.

% mol de ZnO	Sinterizado (hrs.)	a (Å)(± 001)	c (Å)(± 001)
90	8	3.2430	5.1913
90	40	3.2427	5.1917
93	8	3.2431	5.1918
93	40	3.2441	5.1934
95	8	3.2418	5.1897
95	40	3.2429	5.1924
Valor reportado		3.2498	5.2066

Tabla 2.3. Parámetros de red del ZnO de las seis muestras.

Comparando los valores para el ZnO antes del sinterizado, Tabla 2.2 y después del sinterizado, Tabla 2.3, se puede concluir que no hubo sustitución de iones en su celda cristalina, es decir, los óxidos aditivos fueron segregados a la fase de frontera de grano como se esperaba; mientras que el valor calculado para el pirocloro concuerda con el valor reportado.

El parámetro a de la espinela fue calculado de la difracción (311) por ser la más intensa, a tiende a ser más grande al aumentar el porcentaje de aditivos en las muestras sinterizadas 40 horas. En las muestras sinterizadas 8 horas presentan un parámetro de red mayor y no sigue una tendencia estos valores se aproxima al valor reportado, incluso, el valor de la muestra con 95% mol de ZnO coincide con el reportado.

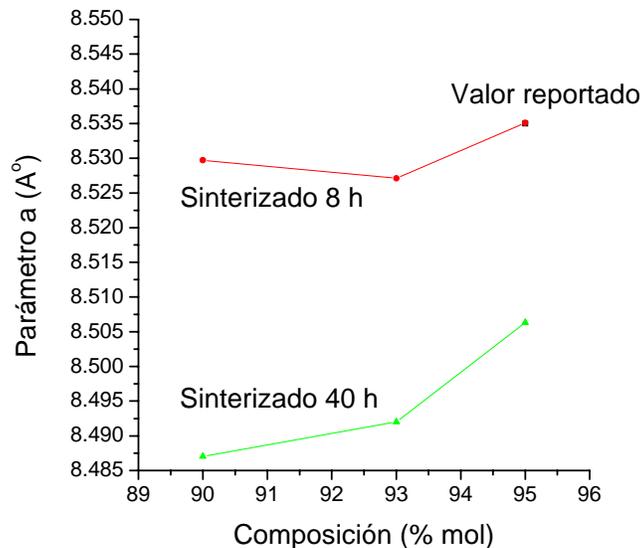


Figura 3.4. Parámetro de red de la espinela.

El aumento en el parámetro se atribuye a que en la celda cristalina se sustituyan los diferentes iones de los óxidos aditivos, es decir, en la fórmula Zn_2SnO_4 el lugar del Sn puede estar ocupado por los iones (Ni + Co), $Zn_2(NiCo)O_4$, o por el Mn ya que son los únicos con valencia (+2). También el Zn (radio iónico 0.745 Å) puede estar siendo sustituido por el Mn (radio iónico 0.82 Å), en ambos casos el efecto resultante sería un aumento en las dimensiones de la celda. Si el lugar del Zn es ocupado por los iones Co^{+2} ó Ni^{+2} lo que se obtiene es una pequeña disminución en las dimensiones de la celda puesto que sus radios iónicos son 0.72 y 0.70 respectivamente, lo cual explicaría la disminución en la celda de la composición 93% mol de Zn sinterizada 8 horas.

2.4 Microscopia electrónica de barrido

En las micrografías de la Figura 2.5 a), c) se observan las características de las muestras fracturadas, en las micrografías b) y d) de la misma figura se observan las características de las superficies atacadas químicamente de las muestras de ZnO puro sinterizadas a 8 y 40 horas respectivamente. En ambos pares de fotografías puede apreciarse que los granos de las muestras sinterizadas 8 horas son notablemente más pequeños que los de las muestras sinterizadas 40 horas esto es debido a la diferencia en el tiempo que las muestras permanecieron a 1180 °C.

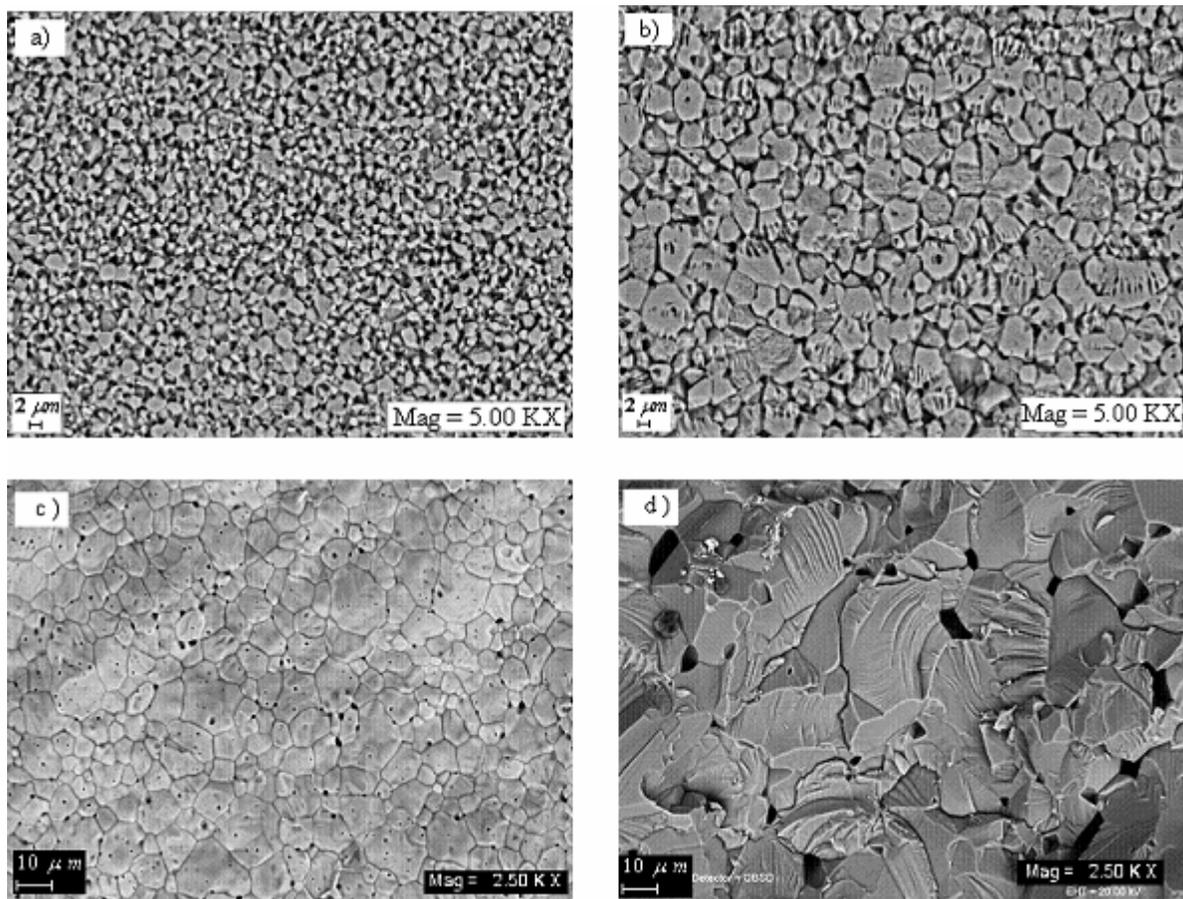


Figura 2.5. a) y b) Micro-grafías de superficie y de fractura c) y d) de las muestras de ZnO sin aditivos sinterizadas a 8 y 40 h, respectivamente.

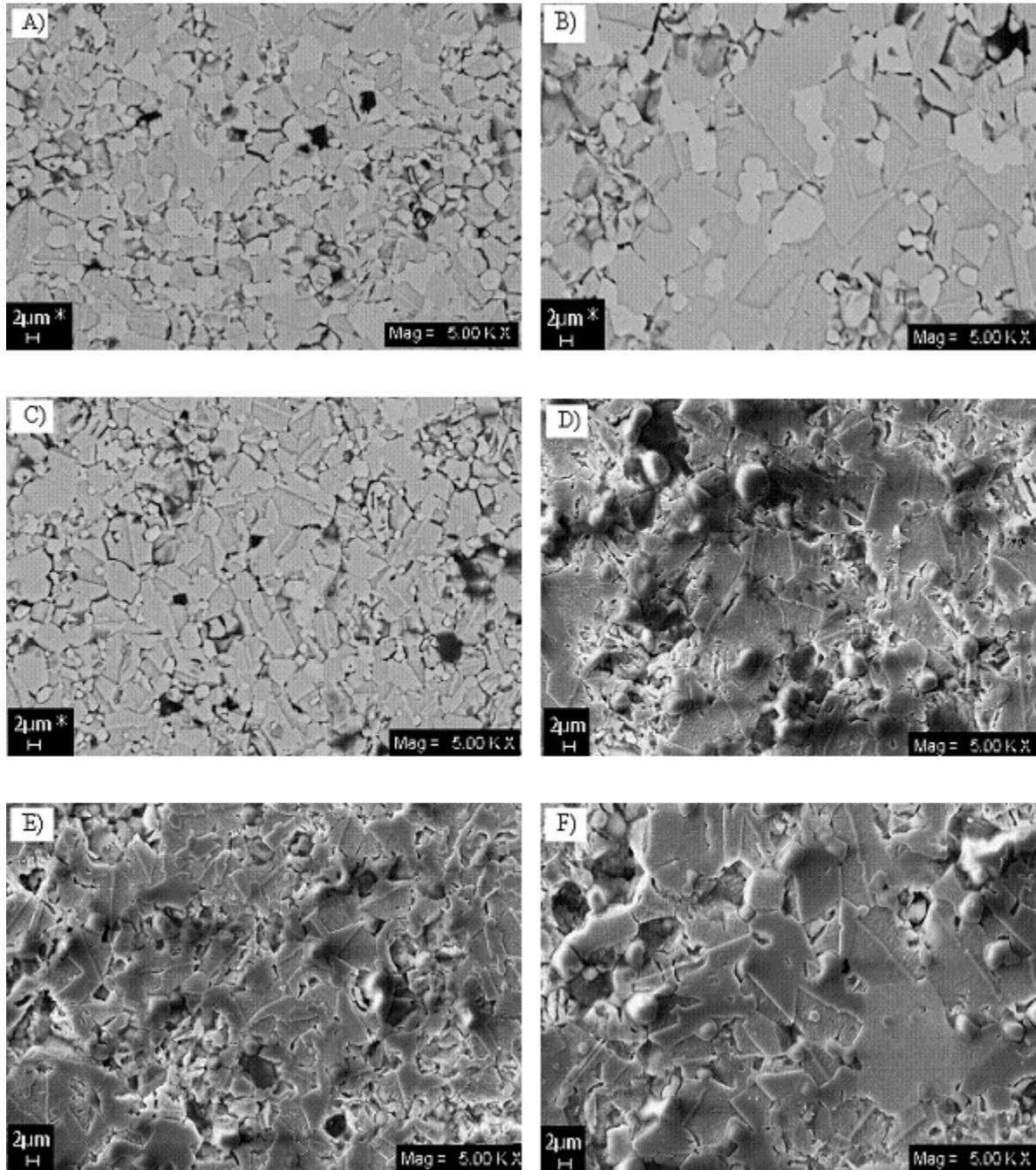


Figura 2.6. Micro-estructura de la superficie de las cerámicas sinterizadas a 1180 °C durante 8 h. (izquierda) y 40 h (derecha) [A), B)-90%; C), D)-93%; E), F)-95%] mol de ZnO.

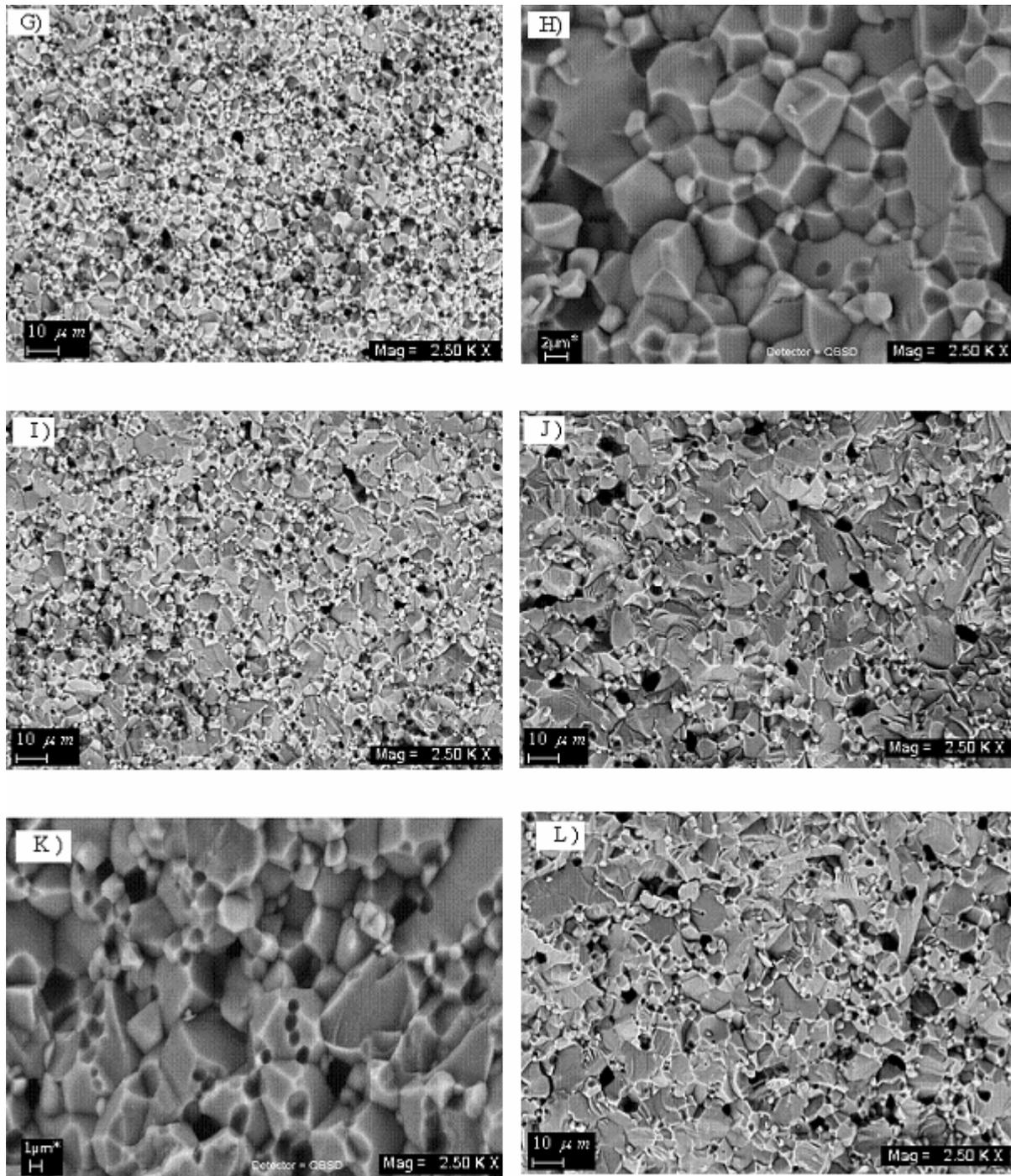


Figura 2.7. Micrografías de fractura de las cerámicas sinterizadas a 1180 °C durante 8 h (izquierda) y 40 h (derecha), [G), H)-10%; I), J)-7%; K), L)-5%]-mol de aditivos.

En las micrografías de superficie, Figura 2.6, se muestra el resultado de agregar aditivos al ZnO y se observa un aumento en el tamaño de grano al aumentar el tiempo de sinterizado de 8 a 40 h, y una disminución en la cantidad de espinela al disminuir el porcentaje de aditivos.

La Figura 2.7 revela una disminución en la porosidad al disminuir el contenido de aditivos en las muestras sinterizadas por 40 h, en comparación con las de 8 h. Hay dos tipos de granos uno tiende a ser esférico y contienen la estructura de espinela (fase clara), el otro tiene una forma poliédrica y contienen únicamente ZnO (fase oscura). Todas las fotos fueron tomadas en el modo de electrones secundarios y con una amplificación de 5kX.

El tamaño de grano es un parámetro micro-estructural importante en las cerámicas policristalinas, particularmente en el caso de las cerámicas de ZnO, ya que al inicio del comportamiento no óhmico, el voltaje de ruptura por unidad de longitud varía inversamente con el tamaño de grano promedio de la matriz de ZnO. En las micrografías de la Figura 2.7 se midieron los granos de ZnO usando el programa Carnoy, tomando muestras de 30, 40 y 50 granos dependiendo de la escala considerada en las micrografías: 1, 2 o 10 μ m. En la Tabla 2.4 se muestran estos valores en μ m para los tiempos de sinterizado 8 y 40 horas con su respectiva desviación estándar (DE).

Aditivo (%)	8 h (μ m)	DE	40 h (μ m)	DE
10	5.98	1.64	6.88	2.5
7	7.13	2.8	11.5	6.3
5	8.11	5.3	12.92	3.6
0	12	1.2	43	0.8

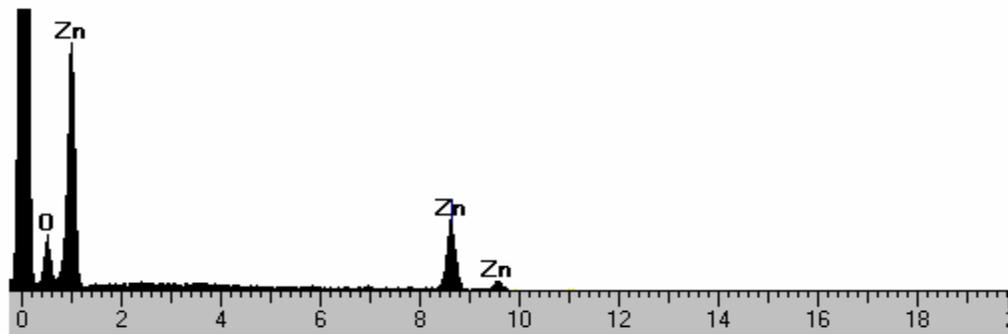
Tabla 2.4. Variación del tamaño de grano en función de la composición y del sinterizado.

Matsuoka [24] reporta granos de 10 μ para una composición con 3% mol de aditivo sinterizada a 1350 °C, Tabla 2.1. Los valores de la Tabla 2.4 concuerdan con lo reportado en la literatura: la fase espinela restringe el crecimiento del grano y la formación de ésta a su vez depende de la cantidad de aditivo presente en la muestra.

2.5 Espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS)

En las micro-grafías de superficie, como ya se mencionó, se observan dos fases presentes en la micro-estructura, una fase oscura de granos grandes y una fase clara de granos pequeños, en ambas se realizó un análisis puntual de EDS para determinar su composición. Todas las muestras presentan un comportamiento similar. La Figura 2.8 a) muestra los resultados del EDS, en la zona oscura observada en las micrografías, donde se detectó cinc y oxígeno por lo que corresponde a los granos de ZnO. La Figura 2.8 b) muestra los resultados en la zona clara en donde además de Zn y O se detectó el resto de los aditivos, de lo que se concluye que en esta zona se formó la fase espinela. Este análisis prueba que las cerámicas de ZnO con siete aditivos óxidos (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , MnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiO) tienen una micro-estructura en la que cada grano de ZnO está rodeado por una capa segregada que es la responsable de las propiedades no óhmicas lo cual concuerda perfectamente con lo reportado en la literatura.

a)



b)

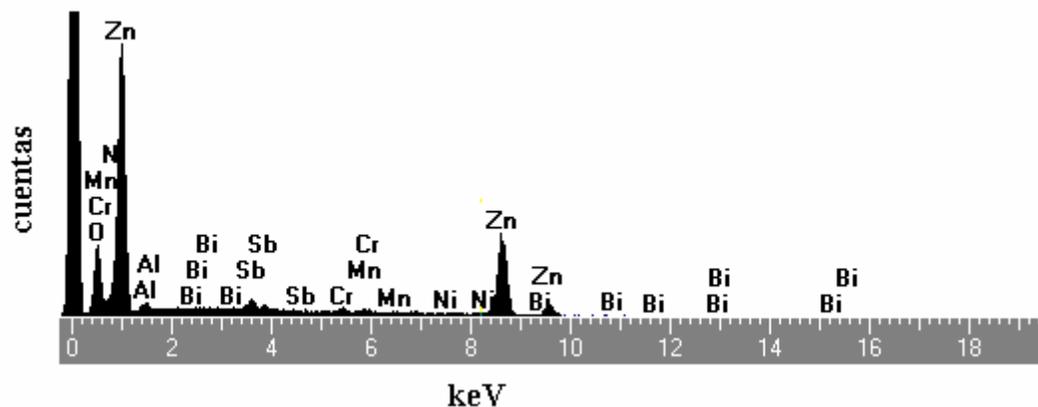


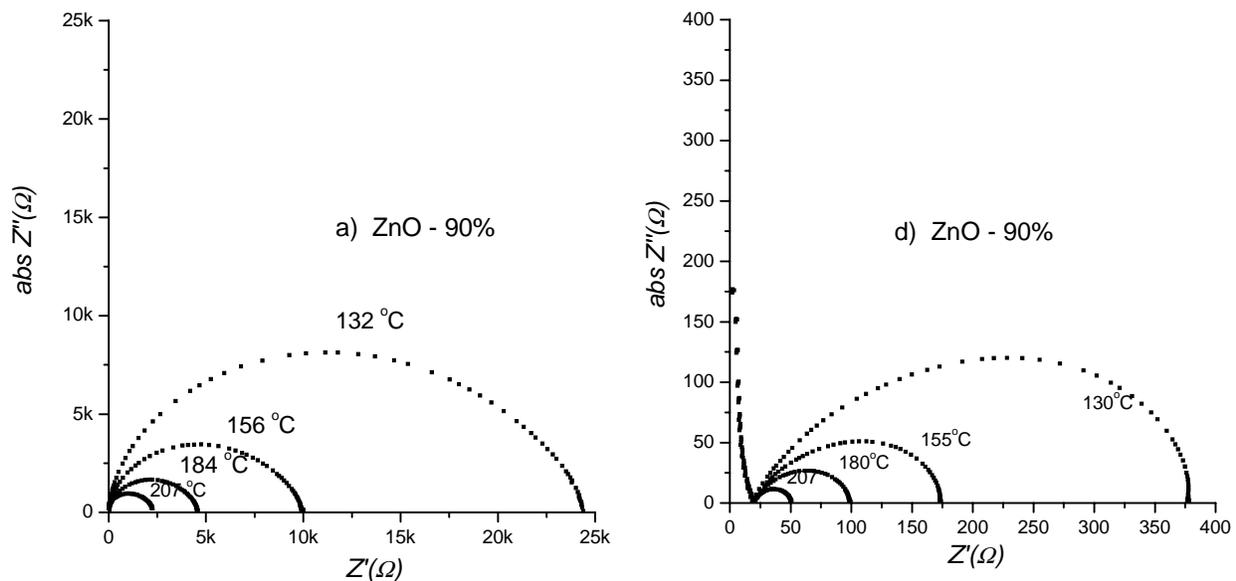
Figura 2.8. Análisis EDS de las cerámicas de ZnO conteniendo 10% de aditivos y sinterizadas durante 8 h, a) Grano de ZnO, b) Frontera de Grano.

2.6 Caracterización dieléctrica

En esta sección se discuten los resultados de la caracterización dieléctrica de los compuestos estudiados. Como ya se ha mencionado, para el análisis se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancias. El trabajo de análisis también tiene sustento en proponer un circuito equivalente, que permite evaluar los parámetros eléctricos involucrados.

2.6.1 Graficas Cole-Cole

Se presentan primero los datos obtenidos a partir de las mediciones de impedancias. Esta información experimental tiende a distribuirse sobre arcos de círculo en el plano complejo, en el cual se grafica la componente imaginaria Z'' contra la componente real Z' , para un intervalo de temperaturas que va desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Al graficar $\text{abs } Z''$ contra Z' los puntos experimentales toman la forma de semicírculos semejantes a los que se obtendrían para los circuitos comunes RC en paralelo. En la Figura 2.9 se muestran curvas de impedancias a temperaturas seleccionadas de los diversos compuestos de ZnO. Es evidente que las curvas no parecen círculos perfectos, más bien se aproximan a dos semicírculos prácticamente traslapados.



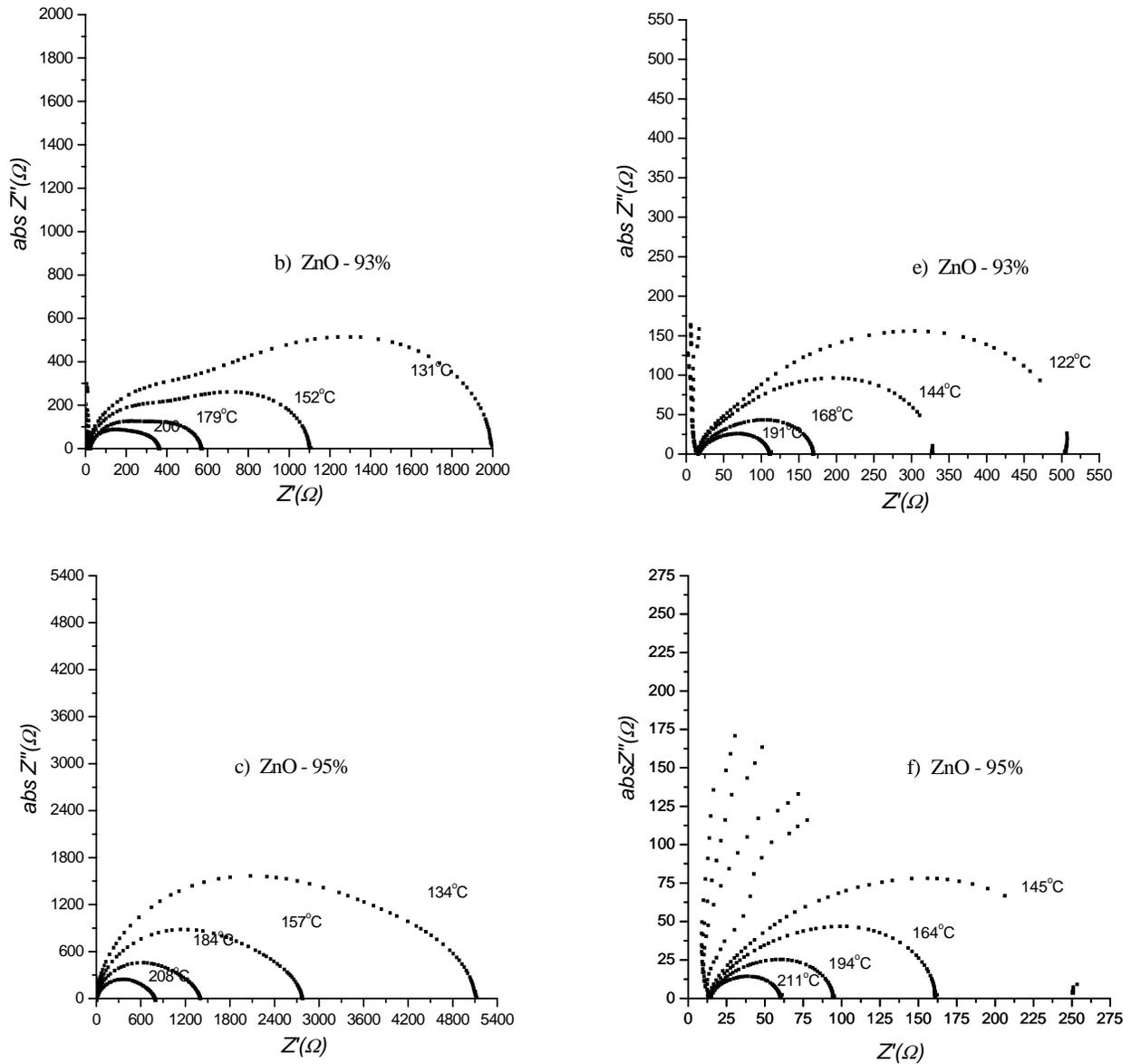


Figura 2.9. a), b), c) Gráficas de impedancia real vs. imaginaria a diferentes temperaturas, de las muestras sinterizadas 8 h; d), e) y f) de las muestras sinterizadas 40 h.

La razón por la que la distribución de puntos experimentales no se resuelve en arcos de círculo perfectamente bien delimitados es la siguiente: si las constantes de tiempo de diversos procesos en el sistema que se analiza difieren en menos de dos órdenes de magnitud, entonces los arcos no estarán bien delimitados y ocurriría un traslape de los semicírculos individuales, resultando semicírculos oblicuos, este comportamiento indica heterogeneidad en el sistema y en la distribución de las constantes de tiempo.

Esto no significa, por supuesto que no sea posible hacer alguna aproximación. Puesto que en todos los casos la respuesta eléctrica no se distribuye en un semicírculo, no es posible modelar el comportamiento del sistema bajo análisis con una combinación RC . En este trabajo se propone que las curvas están formadas por dos semicírculos traslapados, esto significa que el circuito equivalente apropiado está formado por dos mallas RC , en paralelo conectadas en serie. En esta aproximación, la impedancia total está dada por:

$$Z = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} - j \left[\frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{\omega C_2 R_2^2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right]. \quad (2.2)$$

Donde R_1 y R_2 , representan trayectorias para los portadores de carga, C_1 y C_2 describen procesos de polarización susceptibles de ocurrir en el sistema físico en cuestión. R_1 y C_1 están asociados con el arco de frecuencias altas en la región cercana al origen de coordenadas, R_2 y C_2 corresponden al arco de frecuencias bajas, en la región lejana al origen de coordenadas. Obviamente estos parámetros deben ser calculados utilizando el procedimiento descrito en la sección 2.6, es decir, utilizando las intersecciones de los arcos de círculo con el eje real, Z' , para calcular las R 's y C 's. Enseguida, utilizando la aproximación $\omega RC = 1$ se obtienen C_1 y C_2 . Aunque estos cálculos pueden hacerse directamente de las gráficas de impedancias, también es posible utilizar un programa de cómputo que se alimentaría con la selección del circuito equivalente escogido. Aquí se escogió la segunda opción, utilizando el conocido Z -view. En cuanto se tuvieron los valores de R_1 y R_2 , se procedió a obtener C_1 y C_2 .

2.6.2 Capacitancias

La figura 2.10 muestra las gráficas de las capacitancias obtenidas de las muestras estudiadas. En todos los casos hay una separación marcada entre los valores de C para los arcos a frecuencias altas y bajas. Observando los valores de C_1 y C_2 es posible asignar una procedencia de los arcos de círculo en el plano de impedancias en términos de las distintas regiones del interior de las muestras. Así, la respuesta eléctrica del arco pegado al origen de coordenadas debe estar asociada a la respuesta eléctrica de los granos del material.

Mientras que el arco a bajas frecuencias debe corresponder a la respuesta eléctrica de una fase intergranular, a la cual denominaremos simplemente frontera de grano. La razón de esta asignación es porque el valor de C_1 es más pequeño que C_2 y este comportamiento es típico de materiales policristalinos en donde la respuesta a frecuencias elevadas corresponde a los granos del material [33].

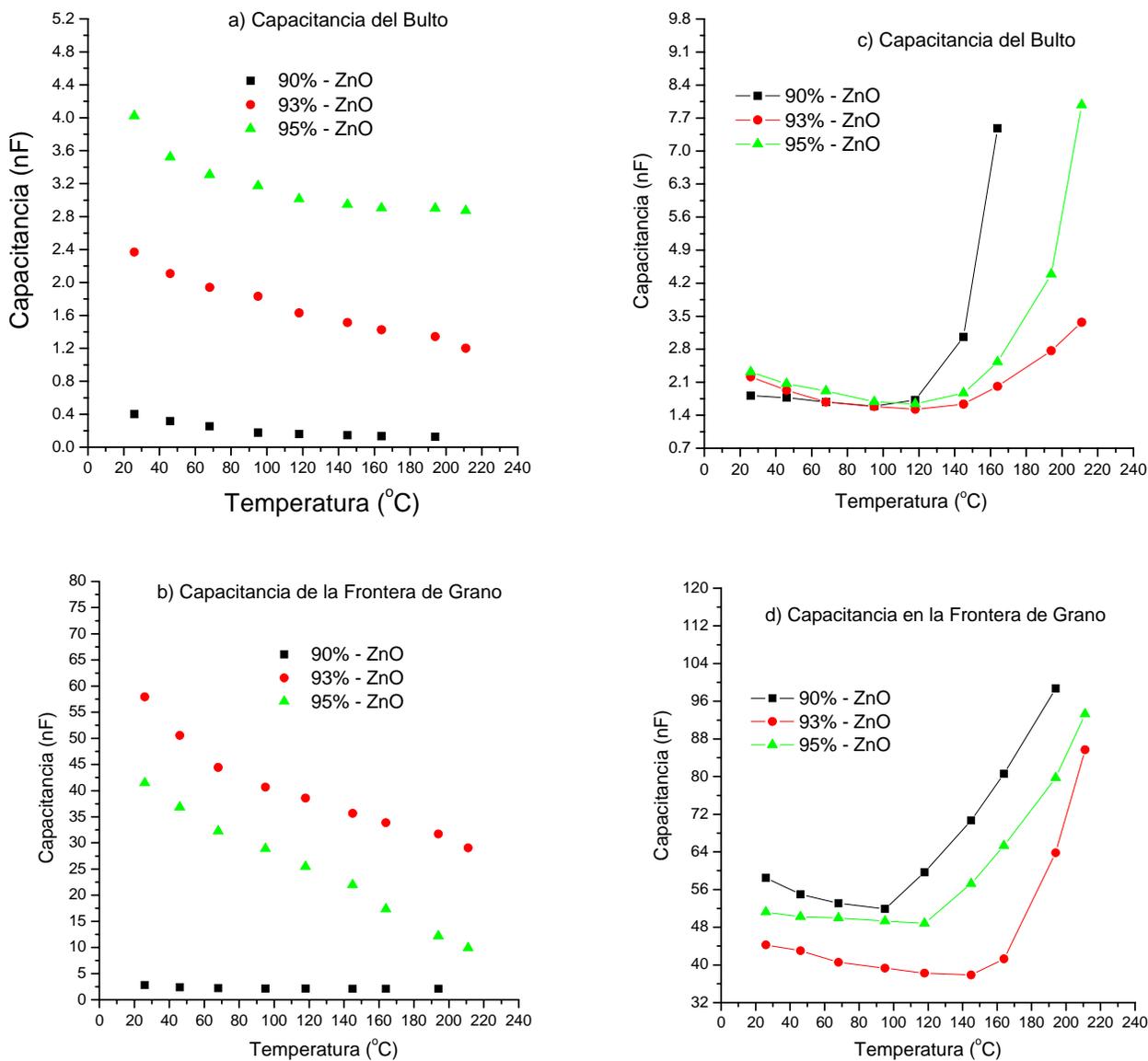
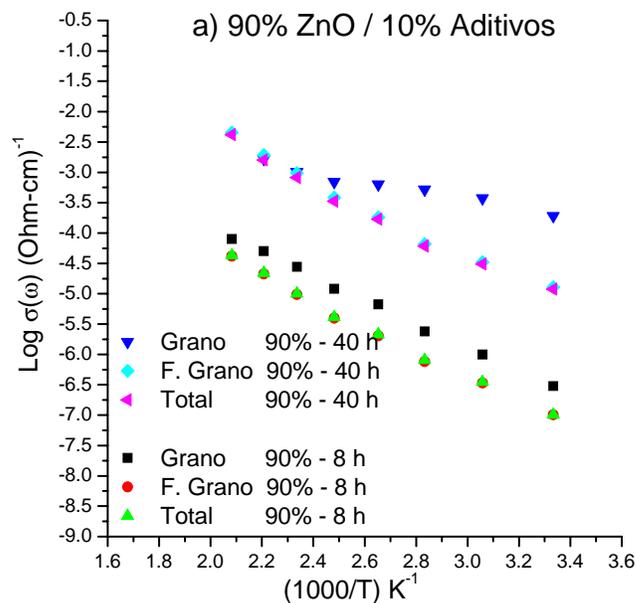


Figura 2.10. Graficas de la capacitancia en función de la temperatura, a), b) corresponden a las muestras sinterizadas 8 h y c), d) a las muestras sinterizadas 40 h.

Por otra parte, en las gráficas de impedancias no hay evidencias de otro arco de círculo, un tercero, que pudiera corresponder a la respuesta eléctrica de la región de los electrodos. Este es un hecho importante, ya que la forma de las gráficas de impedancias en la región de bajas frecuencias puede proporcionar información cualitativa del tipo de portador de carga que se esté moviendo en el sistema. Si en la región de bajas frecuencias se forma un arco de círculo de radio enorme, tendiendo a infinito, significaría que en el sistema se están moviendo portadores de carga de tamaño atómico, es decir iones. Como en este caso el semicírculo tiene un radio finito, concluimos que el material conduce preferentemente por portadores de carga electrónicos.

2.6.3 Conductividad en función de la temperatura

Con los valores de R_1 y R_2 es posible obtener el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura. Como sabemos, la conductividad eléctrica σ , se utiliza para especificar el carácter eléctrico de un material, e indica la facilidad con que un material es capaz de conducir una corriente eléctrica. Las unidades de σ son $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. La conductividad está dada por $\sigma = g/R$, donde g es un factor geométrico que depende de la geometría de la muestra, es decir este factor es el cociente entre el espesor (l) de la muestra y el área (A) de una de las caras donde fueron colocados los electrodos. En la Figura 2.11 se presentan las conductividades de bulto de todas las muestras estudiadas.



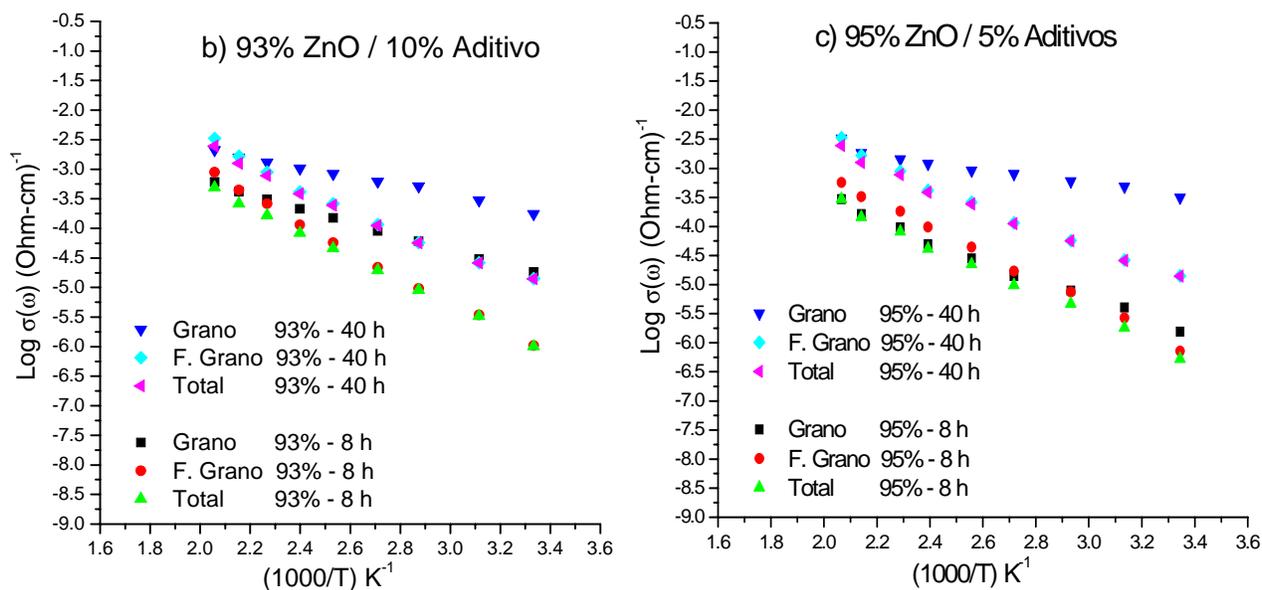


Figura 2.11. Gráficas de conductividad en función de la temperatura de las cerámicas de ZnO, variando las concentraciones de aditivos en a) 90, b) 93 y c) 95%, sinterizadas durante 8 y 40 h.

En estas gráficas se observa el comportamiento de la conductividad independiente de la frecuencia, Figura 2.11. La forma de las gráficas indica que el comportamiento es bastante cercano al típico de Arrhenius. En estas gráficas se puede apreciar que la conductividad del grano de las muestras sinterizadas 40 horas es ligeramente mayor que las muestras sinterizadas 8 horas para las tres composiciones estudiadas. También se observa un aumento en la conductividad al aumentar la temperatura, tanto para el grano como para la frontera de grano. En la figura 2.11 se indica la conductividad total, esto quiere decir que esta conductividad fue calculada considerando la intersección de la curva de impedancias, completa, con el eje Z' , es decir aquí se considera $R_1 + R_2$ como R_T , para calcular la conductividad total.

En la Figura 2.12 se muestra el comportamiento de la resistividad en función de la frecuencia a temperatura ambiente, ésta es del orden de $10^6 - 10^7$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) para las pastillas sinterizadas 8 horas y de $10^4 - 10^5$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) para las pastillas sinterizadas 40 horas.

A la frecuencia de 10^7 Hz todas las pastillas presentan una resistividad del orden de 10^1 - 10^2 ($\Omega\text{-cm}$). A bajas frecuencias, este comportamiento concuerda con el observado en las gráficas de conductividad, las pastillas sinterizadas 40 horas tienen una resistividad menor que las pastillas sinterizadas 8 horas. Sin embargo, el comportamiento de la resistividad en función de la frecuencia, a temperatura ambiente, muestra valores de más de 10^5 Hz, este efecto parece estar asociado únicamente al tiempo de sinterizado.

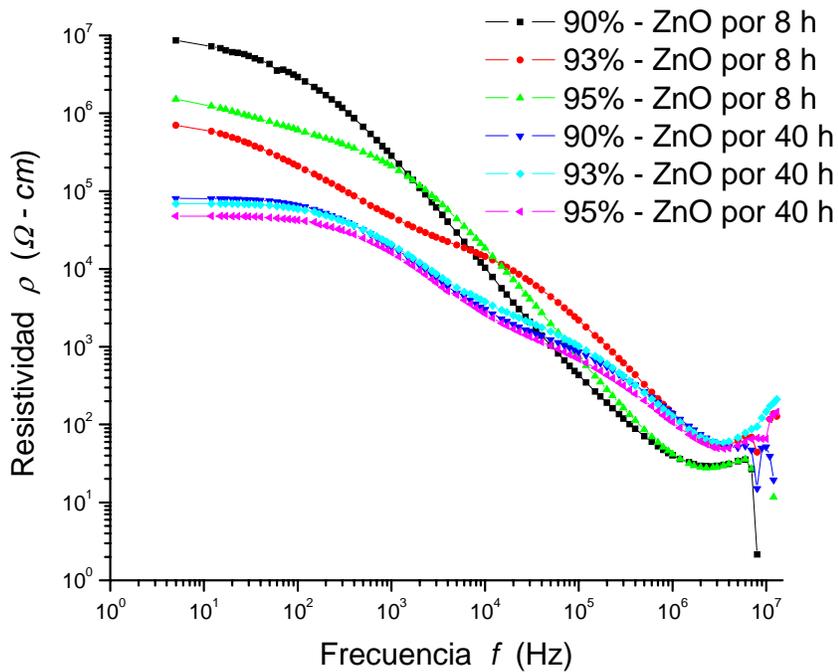


Figura 2.12. Resistividad a temperatura ambiente de las pastillas sinterizadas.

Regresando a la descripción de la dependencia de la conductividad respecto a la temperatura, como el comportamiento es de tipo lineal entonces puede describirse por

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right). \quad (2.3)$$

Sacando logaritmo de ambos lados de la igualdad

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - E_a/KT. \quad (2.4)$$

Donde E_a es la energía de activación, K la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. El factor pre-exponencial, σ_0 , contiene diversas constantes, propias del sistema físico que se analiza. De la Figura 2.11 se obtienen líneas rectas de pendiente $-E_a/KT$. En una gráfica $\log \sigma$ vs. T^{-1} , la pendiente de la recta proporciona una medida de la energía que los portadores de carga requieren para convertirse en portadores móviles. A temperaturas elevadas la pendiente de la curva proporciona la energía requerida para crear y mover defectos.

Los valores de la conductividad de las muestras Figura 2.12, se ajustan a una línea recta en todo el intervalo de temperaturas analizado. Los valores de las energías de activación para el bulto que se obtienen a partir de la pendiente de estas rectas están contenidos en la Tabla 2.4, estos valores disminuyen al aumentar el contenido de aditivo para las muestras sinterizadas 8 horas.

ZnO (% mol)	EA (eV)
90	0.39
93	0.36
95	0.33
Valor reportado [37]	0.30 – 0.32

Tabla 2.4. Energías de activación para el bulto en las muestras sinterizadas 8 horas.

En la Tabla 2.5 se observan los valores de las energías de activación para el bulto en las muestras sinterizadas 40 horas, en general estos valores son menores que los de las muestras sinterizadas 8 horas.

ZnO (% mol)	EA (eV)
90	0.13
93	0.16
95	0.14

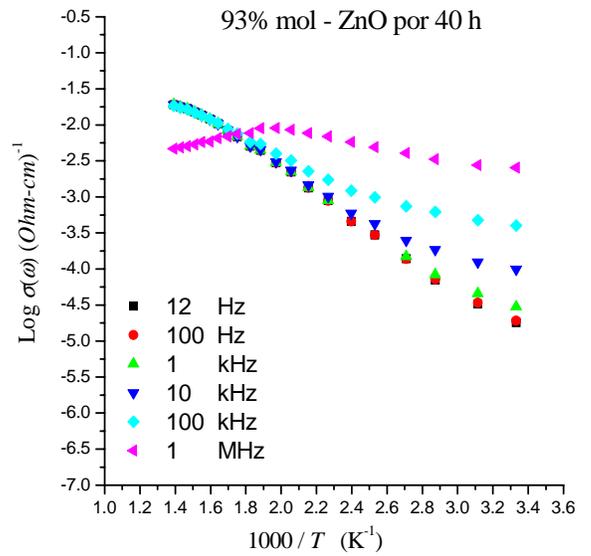
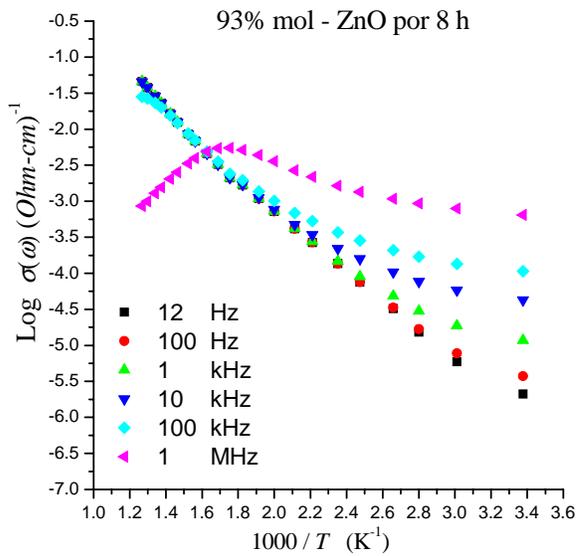
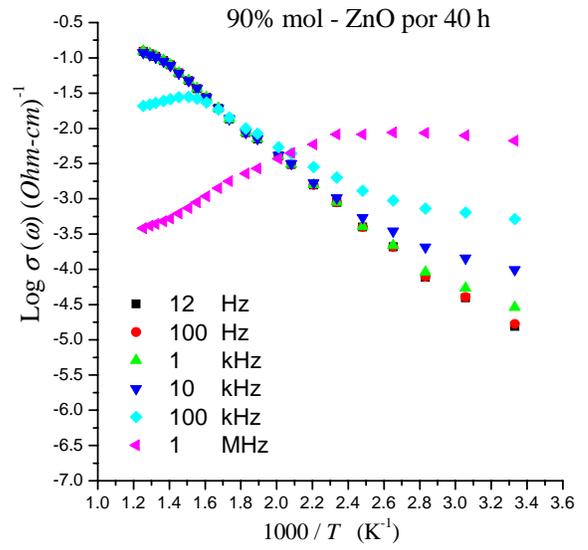
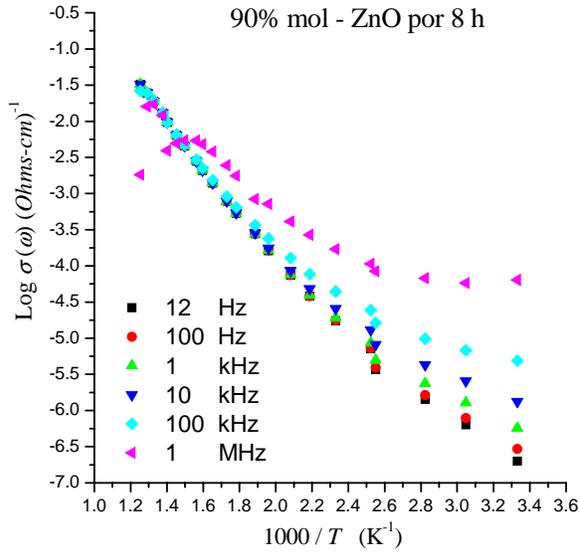
Tabla 2.5 Energías de activación para el bulto en las muestras sinterizadas 40 hrs.

2.6.4 Conductividad dinámica

La conductividad de bulto proporciona información respecto a la conductividad global en cada una de las regiones de la muestra, las cuales han sido separadas mediante el análisis del espectro de frecuencias en las gráficas de impedancias. Pero es posible obtener alguna información adicional si se procesa la conductividad en función de la frecuencia. En esta sección se presenta el comportamiento de la conductividad de los materiales estudiados en función de la frecuencia, conocida como conductividad dinámica. Esta conductividad está dada por la ec. (2.5)

$$\sigma(\omega) = \frac{gZ'}{(Z')^2 + (Z'')^2}. \quad (2.5)$$

Donde $g = l/A$ tiene unidades de (cm^{-1}) . Los valores de Z' y Z'' son tomados de los datos obtenidos en el analizador de impedancias, seleccionando determinadas frecuencias.



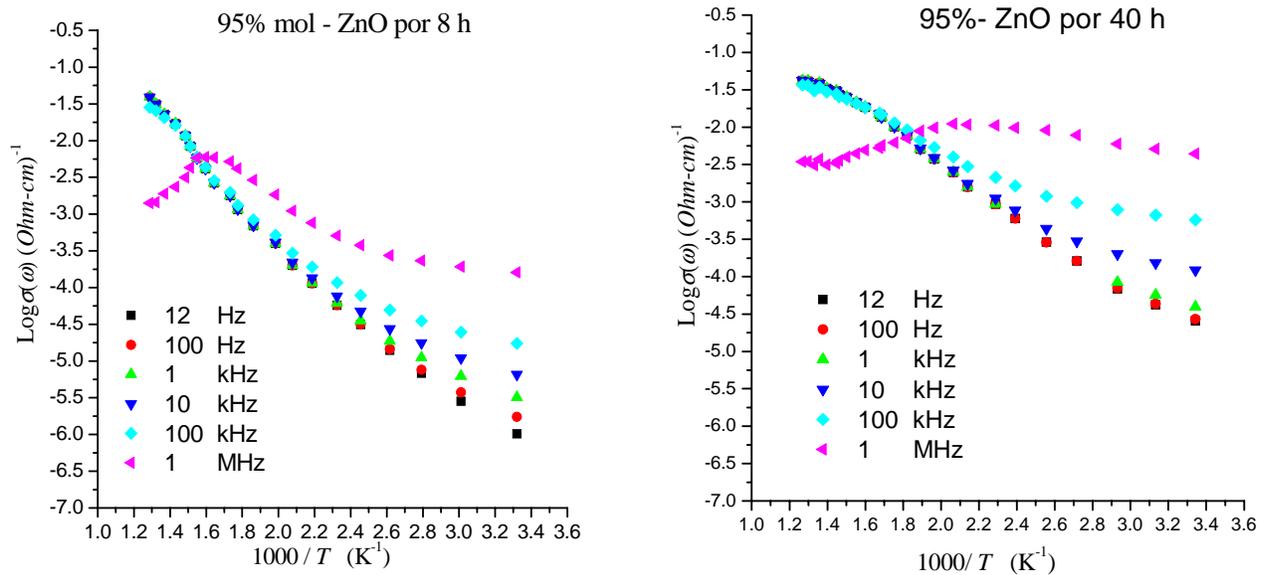


Figura 2.13. Conductividad dinámica en función de la temperatura.

Cada gráfica corresponde a los diversos comportamientos estudiados.

En la Figura 2.13 se presentan las conductividades de todas las muestras estudiadas, en estas gráficas se han considerado las frecuencias de 12 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz. En general, las muestras se comportan de manera similar, en todos los casos se observa un comportamiento dispersivo a bajas temperaturas. La conductividad aumenta gradualmente conforme la frecuencia es mayor, por otro lado, al aumentar la temperatura disminuye la dependencia de la conductividad sobre la frecuencia, excepto para 1 MHz. En este último caso como la conductividad muestra un comportamiento inesperado, cuya explicación puede ser difícil. Pareciera como si la conductividad dependiente de la frecuencia hubiera rebasado un límite a partir del cual pudiera promoverse un número mayor de portadores de carga, hasta una cierta temperatura. A partir de esta temperatura pareciera como si se agotara esta “fuente” de cargas y la conductividad decreciera. Al momento no se tiene una explicación precisa de este resultado experimental.

En este esquema, la interpretación general es la siguiente. A bajas temperaturas la conductividad se debe a portadores que transportan su carga por un mecanismo de saltos, tal que un mayor número de portadores participan en el proceso de conducción cuando la frecuencia del campo eléctrico es más grande, éste proporciona la energía suficiente para aumentar el número de portadores y la conductividad tiene un comportamiento a.c. Es muy probable que en esta etapa exista un cierto número de portadores de tipo iónico. Entonces, aunque la magnitud de la conductividad está controlada por electrones, realmente existe una mezcla de iones y electrones participando como portadores de carga. Al aumentar la temperatura la energía es suficiente para favorecer el movimiento de portadores a largo alcance y el componente a.c. disminuye considerablemente. De hecho a temperaturas suficientemente elevadas, cuando todas las curvas de conductividad se colapsan en una, se considera que la conductividad es de tipo d.c. [34]. Entonces, a temperaturas elevadas, las curvas de conducción deben exhibir, prácticamente, un comportamiento d.c. rico en portadores electrónicos.

La dispersión que muestran las curvas $\log \sigma_i(\omega)$ vs $1000/T \text{ K}^{-1}$ refleja la presencia de mecanismos complejos de movimientos que efectúan los portadores de carga, lo cual involucra gasto de energía. Las mediciones de la conductividad en materiales policristalinos por métodos d.c. frecuentemente son insuficientes para caracterizar el material, ya que presentan el inconveniente de generar una reacción de electrólisis en los electrodos, por lo que la naturaleza de la solución sólida podría verse perjudicada a medida que la medición proceda [35]. Aquí, en cambio se ha obtenido el comportamiento d.c. como un subproducto de las mediciones de tipo a.c. El mecanismo de conducción electrónica del ZnO a temperaturas mucho mayores que la temperatura ambiente ha sido entendido como una transferencia de los electrones excitados desde los niveles de donadores producidos por los átomos de zinc intersticiales hasta la banda de conducción. Algunos autores proponen la deficiencia de oxígeno como la fuente de conducción intrínseca en el ZnO. En su mayoría los defectos son el cinc intersticial y las vacancias de oxígeno y estos actúan como donadores en el ZnO [35].

De las gráficas de conductividad de la Figura 2.13 se calculó la energía de activación (E_a) en función de la frecuencia, tanto a altas como a bajas temperaturas, los resultados obtenidos se muestran en las tablas 2.6 y 2.7 respectivamente.

% mol/hrs.	E_a (eV)	T (K^{-1}) / °C
90%-8.	0.70	1.25-1.49 / 395-524
93%-8	0.56	1.27-1.52 / 383-515
95%-8	0.65	1.48-1.73 / 304-400
90%-40	0.45	1.44-1.68 / 324-415
93%-40	0.30	1.59-1.88 / 258-353
95%-40	0.31	1.50-1.82 / 276-393

Tabla 2.6. Energía de activación de todas las muestras a altas temperaturas.

% mol/hrs.	E_a (eV)	T (K^{-1}) / °C
90%-8.	0.13-0.32	2.55-3.33 / 27-119
93%-8	0.07-0.32	2.65-3.37 / 23-103
95%-8	0.12-0.32	2.61-3.32 / 28-109
90%-40	0.07-0.31	2.65-3.33 / 27-104
93%-40	0.08-0.28	2.70-3.33 / 27-96
95%-40	0.07-0.25	2.71-3.34 / 26-95

Tabla 2.7. Energía de activación de todas las muestras a bajas temperaturas.

En la Tabla 2.6 se obtuvo un único valor de la E_a ya que a bajas temperaturas todas las curvas coinciden, mientras a altas temperaturas se obtiene un intervalo de energías de activación debido a la dispersión que presentan. El valor pequeño en el intervalo corresponde a la frecuencia más alta analizada, 100 kHz, y el valor mayor corresponde a la frecuencia más baja, 12 Hz. Como se observa, los valores a bajas temperaturas, Figura 2.7, son menores que a altas temperaturas. Para

las muestras con 100% de ZnO la E_a es mayor, a altas temperaturas es de 0.73 y 0.84 eV para 8 y 40 horas de sinterizado, respectivamente y 0.07-0.62 y 0.1-0.32 eV para bajas temperaturas.

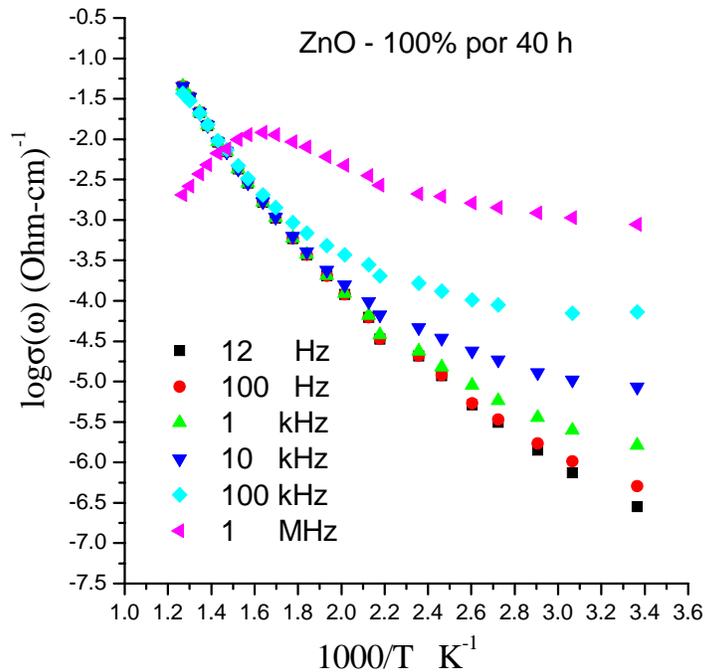


Figura 2.13. Curvas de conductividad del ZnO sin aditivo en función de la frecuencia, sinterizado 40 h.

De la Figura 2.13 se puede concluir que la irregularidad que presentan las curvas de conductividad a la frecuencia de 12 Hz no se debe a algún fenómeno producido por el aditivo ya que también en las muestras sin aditivo se observa que la conductividad a dicha frecuencia disminuye a bajas temperaturas. Las curvas de conductividad para la muestra de ZnO puro sinterizada 8 horas presentan características similares por lo que ya no se describen aquí.

Este comportamiento se atribuye a que a esta frecuencia el equipo llega a un límite en el que ya no arroja valores confiables debido a la reactancia inductiva que puede observarse en las gráficas Cole-Cole a frecuencias cercanas a 1 MHz para altas temperaturas, la reactancia inductiva es del orden de 300 Ω aproximadamente para las muestras sinterizadas 8 horas y de 170 Ω aproximadamente para las muestras sinterizadas 8 horas.

El comportamiento a.c. de la conductividad indica que en las muestras existen procesos de polarización. La Figura 2.14 ilustra el comportamiento de la parte imaginaria de la impedancia como una función de la frecuencia en escala logarítmica. Se observa una dispersión de la respuesta como función de la frecuencia, también se identifica claramente un máximo en la curva. La presencia de un máximo significa la presencia de un proceso de polarización, la polarización electrónica del material. El máximo en el espectro de Z'' es descrito por la ecuación 2.6 y su altura es proporcional a R

$$Z'' = R \left(\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right). \quad (2.6)$$

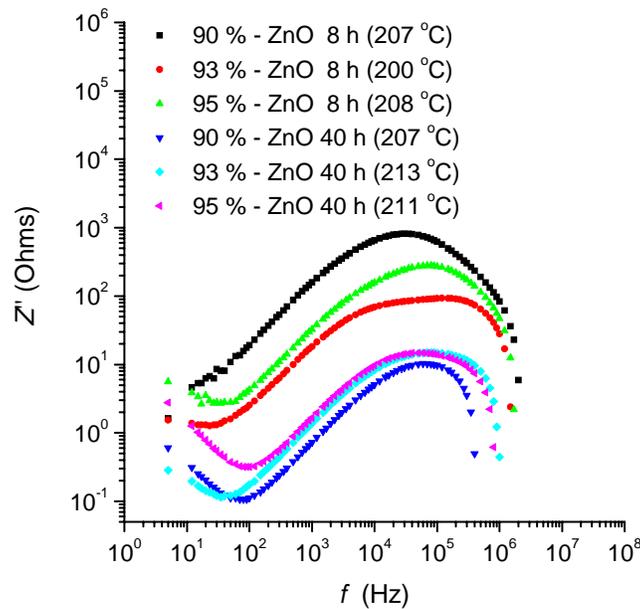


Figura 2.14. Parte imaginaria de la impedancia en función de la frecuencia.

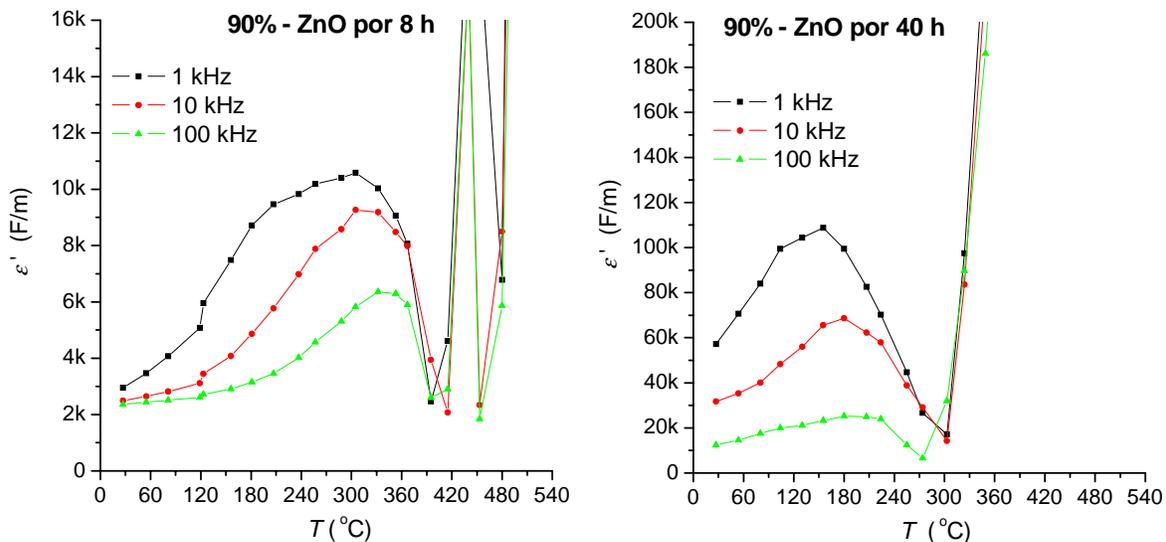
La frecuencia en el máximo del semicírculo es, $\omega_{m\acute{a}x} = 2\pi f_{m\acute{a}x} = (RC)^{-1}$, Figura 2.14, y la magnitud de Z'' este máximo está dada por $Z''_{m\acute{a}x} = R/2$. Estas gráficas pueden ser útiles en el cálculo de R , sin embargo aquí solamente se incluye una curva de cada uno de los materiales con la finalidad de mostrar que están ocurriendo procesos de polarización.

2.6.5 Constante dieléctrica

Para el análisis de la permitividad se pueden utilizar los valores de C calculados directamente de las curvas de impedancias, sin embargo aquí se utilizó un camino alternativo a fin de trabajar con la permitividad dependiente de la frecuencia, su valor se obtuvo utilizando la siguiente expresión

$$\epsilon'(\omega) = \frac{fg \cdot \epsilon_0^{-1}}{\omega \cdot Z'' \left[\frac{1 + (Z')^2}{(Z'')^2} \right]} \quad (2.7)$$

Esto significa que el análisis de $\epsilon'(\omega)$ presentado aquí es el más general. ϵ_0 es la permitividad del vacío, ω la frecuencia angular y fg el factor geométrico. El efecto de la temperatura sobre el valor absoluto de la constante dieléctrica del material aumenta a medida que aumenta la temperatura hasta alcanzar un máximo, Figura 2.15, además, de tener una fuerte dispersión a altas temperaturas en donde la movilidad de los portadores de carga debe ser apreciable. La constante dieléctrica de un material tipo varistor basado en ZnO es mucho mayor que la constante dieléctrica de sus constituyentes y se incrementa linealmente cuando el espesor del varistor se incrementa [36]. El comportamiento dispersivo de la permitividad a temperaturas elevadas está fuertemente influenciado por la conductividad, relativamente alta a estas temperaturas.



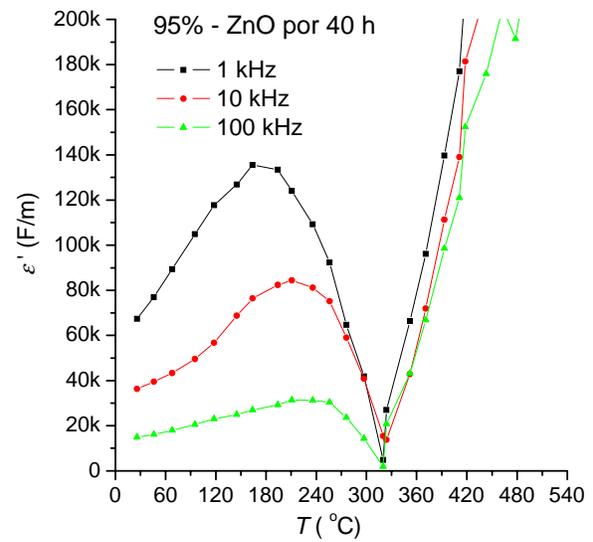
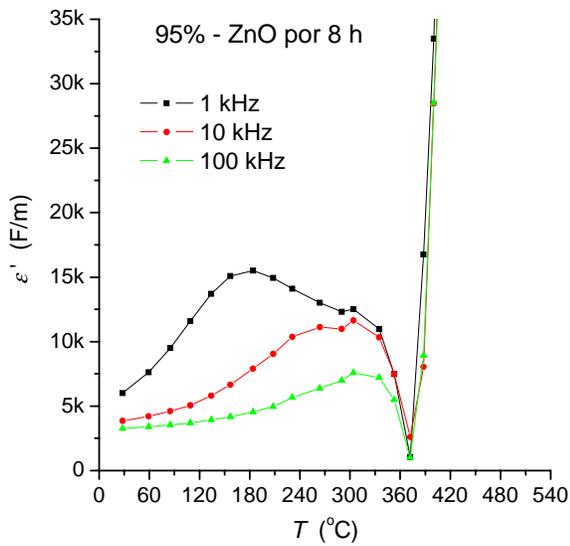
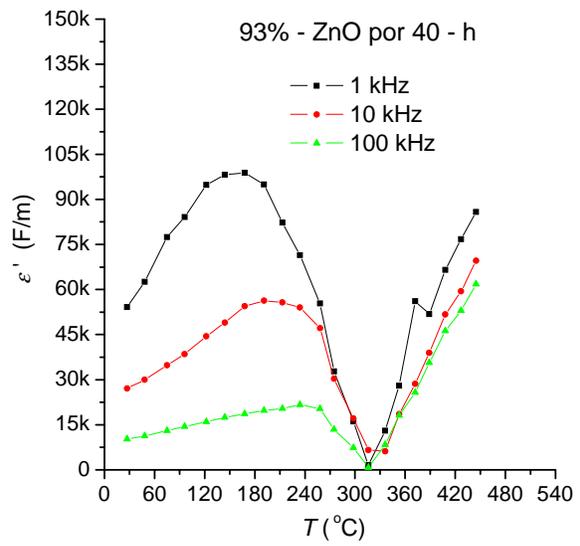
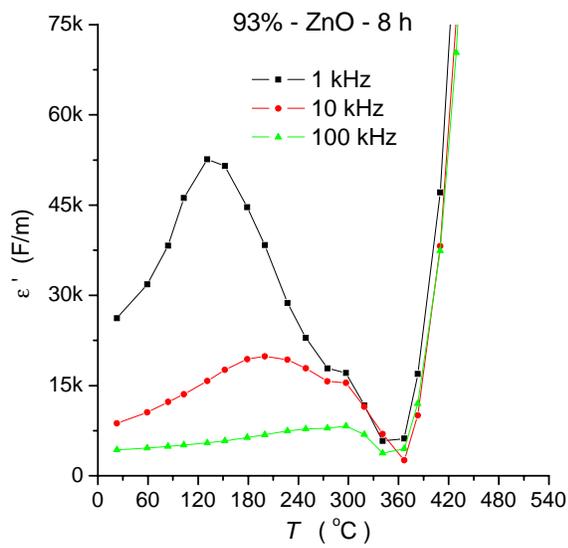


Figura 2.15. Gráficas de la constante dieléctrica en función de la temperatura.

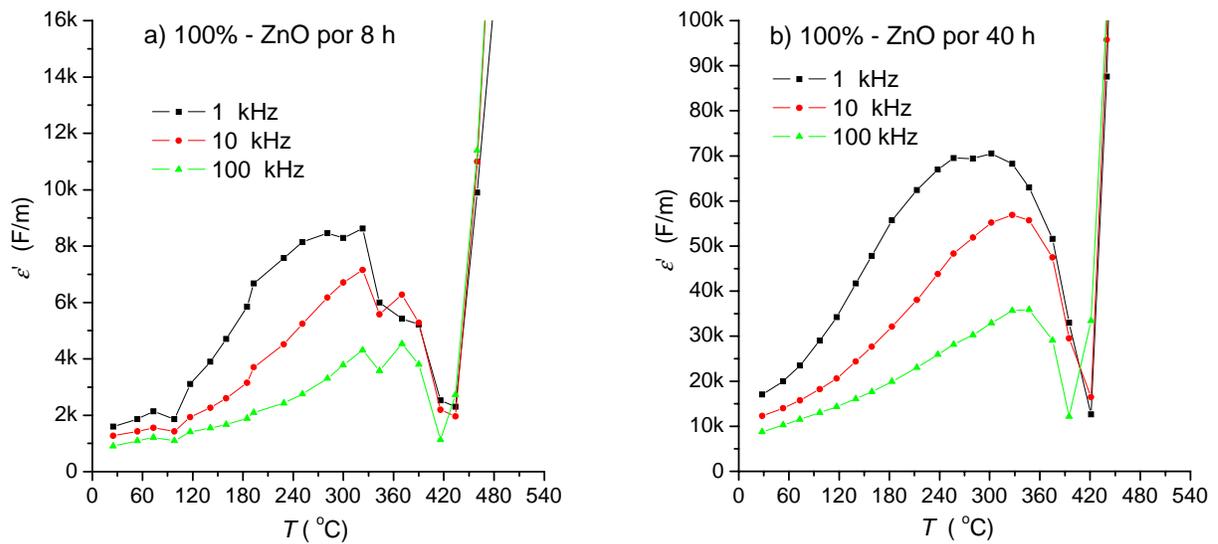


Figura 2.15. a), b) Curvas de la constante dieléctrica del ZnO puro en función de la frecuencia, sinterizadas a 8 y 40 h, respectivamente.

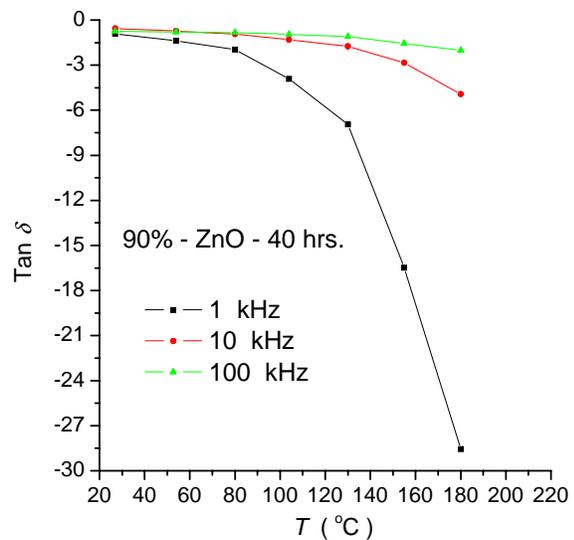
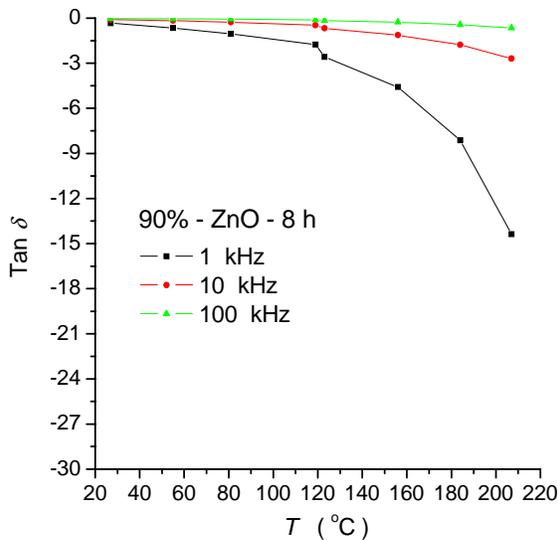
Comparando las figuras 2.15 a) y 2.15 b) se observa que los valores de la constante dieléctrica para el ZnO puro son menores que los del ZnO con aditivo, también se observa que estos valores tienen una secuencia más definida en las curvas de las muestras con mayor tiempo de sinterizado.

Se puede decir que el valor de la constante dieléctrica muestra una mayor variación con el tiempo de sinterizado que con la cantidad de aditivo. El pico en las curvas de la constante dieléctrica se atribuye a que la celda cristalina del ZnO tiene un momento dipolar normal y se polariza instantáneamente a lo largo del eje *c*, este fenómeno se incrementa con la temperatura hasta llegar a un límite.

2.6.6 Factor de disipación

La absorción de energía eléctrica por un material dieléctrico sometido a un campo eléctrico alterno se denomina pérdida dieléctrica. Los procesos de polarización actúan para transmitir la energía a través del dieléctrico y son equivalentes a un campo eléctrico alterno. A bajas frecuencias la corriente adelanta al voltaje por 90° , este es el comportamiento deseado de un dieléctrico ideal porque la pérdida de energía debido al calentamiento es cero y la energía es transmitida a través de la muestra sin que ocurra pérdida dieléctrica.

Cuando la frecuencia aumenta, se alcanza una etapa en donde la polarización no puede ir a la par con la alternación del voltaje, en consecuencia, la corriente adelanta al voltaje por menos de 90° , es decir, por un ángulo $(90^\circ - \delta)$. Si la polarización está retrasada con respecto al campo aplicado, se produce una pérdida de energía eléctrica que aparece como calor y es proporcional al producto de la constante dieléctrica y de la tangente del ángulo de retraso δ .



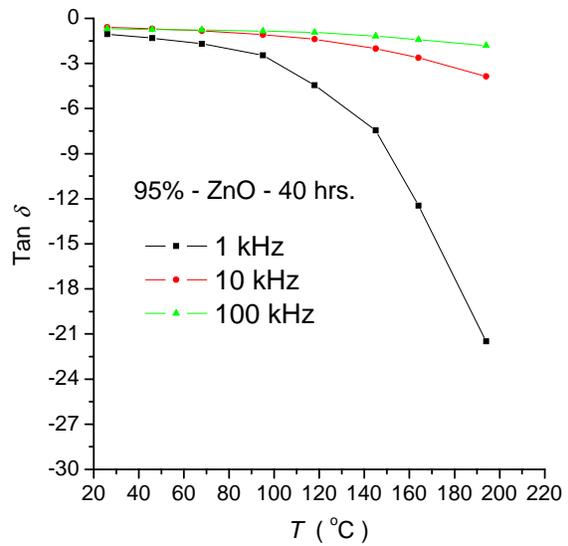
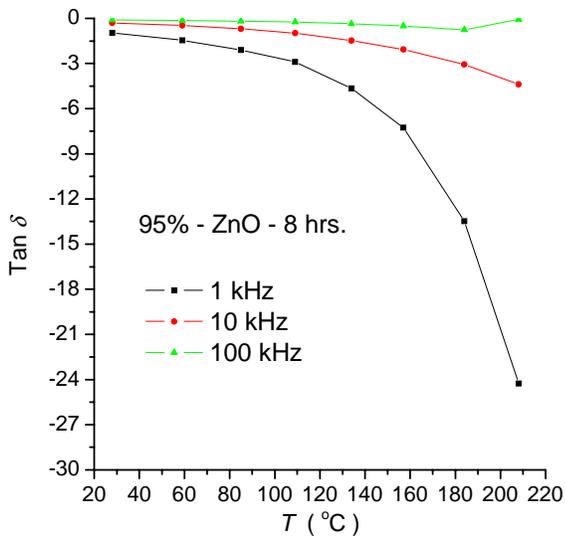
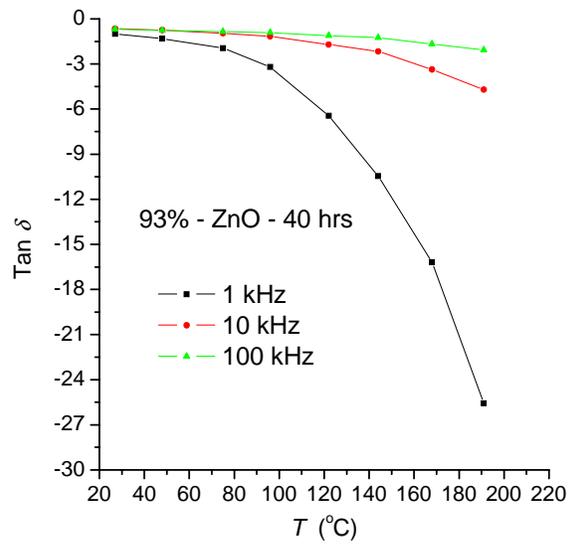
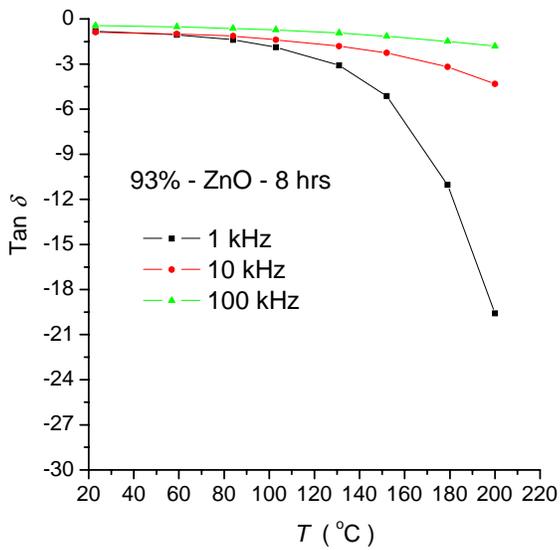


Figura 2.16. Gráficas del factor de pérdida dieléctrica, en función de la temperatura.

En la Figura 2.16 se presenta el comportamiento de la tangente de pérdida dieléctrica en función de la temperatura. Se observa que a bajas frecuencias y temperaturas mayores a 150 °C hay un incremento notable en la tangente de pérdida dieléctrica, mientras que a altas frecuencias la tangente se mantiene más o menos constante independientemente de la temperatura. La $\tan \delta$ se calculó mediante la ec. 1.25.

Otra observación es que a una temperatura cercana a la ambiente el valor de la tangente de pérdidas es pequeño, cercano a uno, en todos los casos, a medida que el material se calienta las pérdidas dieléctricas crecen considerablemente a bajas frecuencias, en cambio se mantienen casi estables a frecuencias altas.

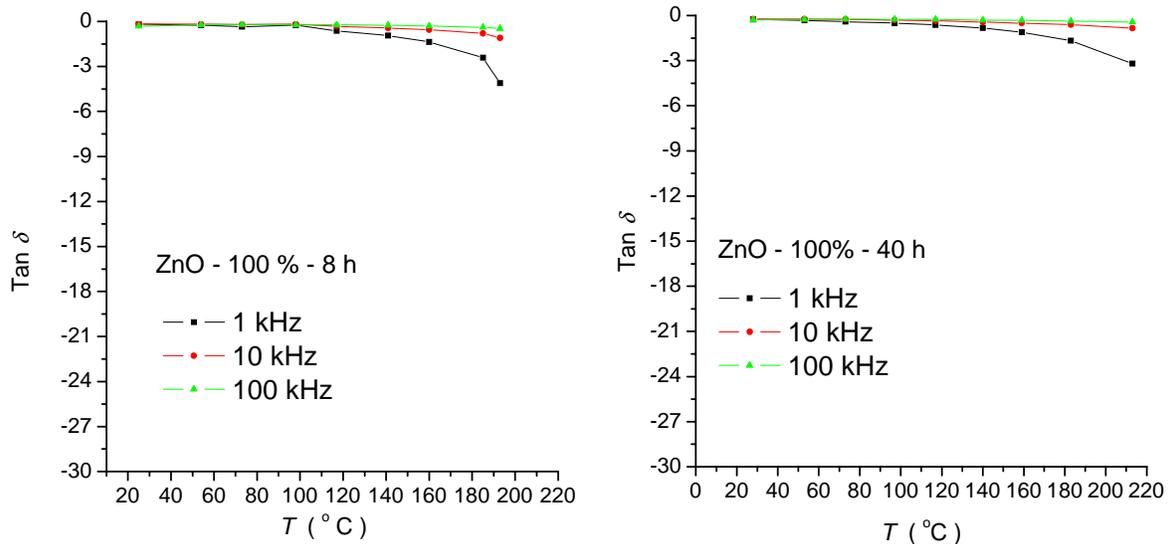


Figura 2.17. Graficas del factor de pérdida dieléctrica en función de la temperatura para el ZnO puro.

Las gráficas de la Figura 2.17 para el factor de pérdida dieléctrica del ZnO sin aditivo muestran que en su mayoría las pérdidas dieléctricas son debidas al contenido de aditivo y prácticamente es independiente del tiempo de sinterizado.

Conclusiones

En las composiciones de ZnO con aditivos (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , MnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiO) se observa que

- Los óxidos aditivos tienden a segregarse hacia la fase intergranular la cual tiene una estructura cristalina tipo espinela, rodeando a los granos de ZnO y controlando el tamaño de grano.
- La respuesta eléctrica en el plano de impedancias, permite resolver separadamente la respuesta de los granos y de una estructura de frontera de grano, lo cual no se había reportado para estas composiciones. La forma de las curvas a bajas frecuencias, sugiere que los principales portadores de carga, moviéndose en el material, son electrones.
- La constante dieléctrica como función de la frecuencia, revela una cierta actividad dipolar del material estudiado, y su valor es mayor para las muestras sinterizadas durante 40 horas.
- La conductividad se favorece para las muestras cuyos tiempos de sinterizado son largos.
- Los valores de las energías de activación obtenidos para la conductividad de bulto, son típicos de portadores de carga electrónicos los cuales se mueven por un mecanismo de saltos.
- El factor de disipación, Figura 2.16, indica que las mayores pérdidas dieléctricas del material se dan a temperaturas relativamente elevadas, sobre todo a bajas frecuencias.

Bibliografía

1. Alfonso Huanosta Tera. Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis, *Revista Mexicana de Física* 38, **No. 4** (1992) 677-689.
2. Esteban Amano Toyomoto y Alfonso Huanosta Tera. El diseño de circuitos equivalentes en la investigación de propiedades dieléctricas. *Ciencia* **47** (1996), 93-106.
3. Mcdonald J. Ross. *Impedance Spectroscopy*. Jonh Wiley and Sons, 1987.
4. A. Lagrange. Present and Future of Zinc Oxide Varistors. *Electronic Ceramics*. Edited by B.C.H. Steele. Elsevier Science, 1991.
5. Masanori Inada. Crystal phases of nonohmic Zinc Oxide Ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, **17** (1978) 1–10.
6. Masanori Inada. Formation mechanism of nonohmics Zinc Oxide Ceramisc, *Japanese Journal of Applied Physics*, **19** (1980) 409 – 419.
7. Tapan K. Gupta. Application of Zinc Oxide Varistors. *Journal American Ceramic Society*, **73(7)** (1990) 1817–1840.
8. J. Ott, A. Lorenz, M. Harrer, E. A. Preissner, C. Hesse, A. Feltz, A. H. Whitehead, and M. Schreiber. The influence of Bi_2O_3 and Sb_2O_3 on the electrical properties of ZnO-based varistors. *Journal of the Electroceramics* **6:2**, (2001) 135-146.
9. William D. Callister, Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, Editorial Reverté, Vol. II, 1996.
10. T. Kudo, K. Fueki. *Solid State Ionics*, Edited by kodawsha, 1990.
11. Zhong Lin Wang. Nanostructures of zinc oxide. *Materials today*, June 2004, Elsevier.
12. Lesly Smart and Elaine Moore. *Solid State Chemistry. An introduction. Second Edition*. Edited by Chapman and Hall, 1995.
13. Du Huiling, Yao Xi. Synthesis and dielectric properties development of new thermal stable bismuth pyrochlores, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **63** (2002) 2123-2128.
14. R.D. Shannon. *Acta Cryst.* **B25**, 925-946 (1969).
15. A. Mergen and W. E. Lee. Crystal chemistry, thermal expansion and dielectric properties of $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Sb}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})\text{O}_7$ pyrochlore. *Materials Research Bulletin*, **32** (1997) 175–189.

16. A. Mergen and W. E. Lee. Fabrication and crystal chemistry of $\text{Bi}_{3/2}\text{ZnSb}_{3/2}\text{O}_7$ pyrochlore. *Journal of the European Ceramic Society*, **16** (1996) 1041-1050.
17. Chi-Yen Shen and Long Wu. The effect of antimony oxide on the electrical properties and stability of ZnO Varistors. *Japanese Journal of Applied Physics*, **32** (1993) 1147–1153.
18. Anthony R. West. *Solid State Chemistry*, John Wiley and Sons, 1984.
19. *Ceramic Processing and Sintering*, M.N. Rahaman. Marcel Dekker, Inc. 1995.
20. Michio Matsuoka. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, **10 No. 6**, (1971) 736–746.
21. A. Mergen and W. E. Lee. Microstructural relations in BZS pyrochlore-ZnO mixtures, *Journal of the European Ceramic Society*, **17** (1997) 1049-1060.
22. C. Leach, Z. Ling and R. Freer. The effect of sintering temperature variations on the development of electrically active interfaces in zinc oxide based varistors, *Journal of the European Ceramic Society*, **21** (2000) 2759-2765.
23. Huey Hoon Hng and Lindawaty Halim. Grain growth in sintered ZnO-1 mol % V_2O_5 ceramics, *Materials Letters*, **57** (2003) 1411–1416.
24. A. Anastasiou, M. H. J. Lee, C. Leach, R. Freer. Ceramic varistors based on ZnO-SnO₂, *Journal of the European Ceramic Society* **24** (2004) 1171-1175.
25. William D. Callister, Jr. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Editorial Reverté, Vol. I. 1997.
26. Aaron Wold and Kiyby Dwight. *Solid State Chemistry, Synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides*; Chapman and Hall, c1993.
27. Stanley L. Flegler John W. Heckman Jr. Karen L. Klomparns. *Scanning and Transmisión Electrón Microscopy an Introduction*.
28. A. Huanosta. Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos, *Revista Mexicana de Física* **34 No.2** (1988) 279-295.
29. Chavarria Hernandez Pascual Braulio. Conductividad iónica de nuevos materiales cerámicos dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O-In}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Tesis Puebla, Pue. 1995
30. Choo-Woo Nahm, Jong-Ah Park, Myung-Jun Kim. Microstructure and electrical properties of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃- based varistor ceramics, *Journal of Materials Science*, **39** (2004) 307-309.

31. Chi-Yen Shen and Long Wu. The effect of antimony oxide on the electrical properties and stability of ZnO Varistors. *Japanese Journal of Applied Physics*, **32**(1993) 1147–1153.
32. A. Anastasiou, M. H. J. Lee, C. Leach, R. Freer. Ceramic varistors based on ZnO-SnO₂. *Journal of the European Ceramic Society* **24** (2004) 1171-1175.
33. Irvine, John TS, Dereck C. Sinclair and Anthony R West. *Adv Mater* **2** (1990), 132.
34. W. K. Lee, B. S. Lim, J. F. Liu and S. Nowick. *Solid State Ionics* **831** (1992), 53-56
35. Joshy Jose and M. Abdul Khadar. Impedance spectroscopic analysis of AC response of nanophase ZnO and ZnO-Al₂O₃ nanocomposites, *Nanostructural Materials* **2[8]** (1999) 1091-1099.
36. Leszek Hoser. Metal oxide varistor, *Semiconductor Ceramics: grain boundary affects*; pp.44-99, tr. ed. Diane Holland, New York; Ellis Horwood, c1994.
37. G. Garcia Belmonte. J. Bisquert and F. Fabregat-Santiago, Effect of trap density on the dielectric response of varistor ceramics, *Solid-Sate Electronics*. **43** (1999), 2123-2127.