





Departamento de Materiales

"Producción mediante un método alterno varistores nanoestructurados de ZnO – Bi₂O₃ dopados con diferentes óxidos".

TESIS

Que para obtener el grado de Doctor en Ciencia de los Materiales

Presenta:

M.C. Imelda Esparza Alvarez

Asesores:

Dr. Octavio Domínguez Espinós Dr. Roberto Martínez Sánchez

Chihuahua, Chih.

Febrero del 2012

Dedicatoria

A Dios

Gracias por todo lo brindado y siempre estar a mi lado.

A mis Papas

Gracias por su gran apoyo y desmedido amor y cariño totalmente correspondido

A mi Abuelita

Gracias por su gran fortaleza

A Ti

Con gran cariño donde quiera que te encuentres.

Agradecimientos

A mi Asesor Dr. Octavio Domínguez Espinos por todas sus enseñanzas, su gran paciencia y apoyo durante estos diez años de convivencia laboral.

Al Dr. Roberto Martínez Sánchez por los apoyos logrados a través del CIMAV.

Al Dr. Carlos Gómez Yáñez del ESIQIE del IPN por su valiosa ayuda en la caracterización eléctrica de los varistores.

A M. C. Myriam Paredes Olguín por su gran ayuda, en este trabajo que sin lugar a dudas es un pilar muy importante, en el cual las dos aprendimos mucho.

Al Maestro Gabriel García García por todas ocasiones que sin importar hora, tiempo y lugar siempre estuvo dispuesto a ayudarme para solucionar mis dudas.

Al Dr. Jorge García Rocha ("El Teacher") por sus consejos, pláticas, etc.

A la Lic. Verónica Saldaña Guzmán por su amistad, paciencia, apoyo y ese incansable espíritu de servicio para la obtención del material bibliográfico.

A la Dra. Sandra Luz Reyna por su amistad y su incondicional apoyo.

A M. C. Carmen del Pilar Suarez Rodriguez por su amistad y su incondicional apoyo en este trabajo

A Javier por su gran ayuda en este proyecto y esperando seguir contando con su amistad y ayuda.

Al Dr. Arturo Robledo Martínez y al Ing. Alfredo Ruiz Meza de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, del Departamento de Energía, por todas la facilidades otorgadas en el uso y manejo del equipo que me permitieron utilizar para este trabajo, así como su disposición para ayudarme.

A la Dra. Adriana Gaona por su tiempo y apoyo en la etapa final de mi trabajo.

Al Técnico Francisco Núñez Ruiz y al técnico Alfredo Ruiz Prado por su apoyo y conocimiento en la elaboración de piezas, herramientas y moldes para este trabajo.

A la Q. Teresita de Jesús Tristán por haberme facilitado en muchas ocasiones material para seguir con este trabajo.

A los técnicos del Instituto de Metalurgia M. C. Claudia Elías y el Ing. Fernando Rodríguez por facilitar el uso de los Microscopios Electrónicos de Transmisión y Barrido.

A la plantilla de profesores del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por su ayuda en el desarrollo de este trabajo.

Al M.C. Roberto Rivas Márquez por la gran cantidad de información proporcionada de los varistores.

Al M C Roberto Torres Armenta y la empresa Mexichem Flúor S.A. de C.V. por su apoyo de forma directa o indirecta para el termino de este proyecto.

Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio del comportamiento de cuatro óxidos nanométricos para la elaboración de un dispositivo eléctrico que fue un varistor basado en ZnO-Bi₂O₃. Los óxidos como dopantes utilizados fueron Cr₂O₃ y Co₃O₄. Se propusieron métodos de obtención para cada uno de ellos, los cuales fueron por precipitación química mediante el método de precipitación en medio acuoso denominado *Controlled Double-Jet Precipitation* con el cual se obtuvieron las partículas de ZnO y mediante algunos otros procesos de precipitación acuosa se consiguieron los demás óxidos de se emplearon en este trabajo. Con esto se llevo a cabo la caracterización de cada uno de los óxidos, analizando su estructura, morfología, pureza, etc.

Con la materia prima se procedió a la elaboración del dispositivo eléctrico, lo primero fue determinar las condiciones más adecuadas para consolidar los polvos y elaborar pastillas que más adelante fueron sinterizadas bajo un ciclo térmico que también fue determinado según las propiedades estructurales que los óxidos retienen a cierta temperatura y por último el trabajo que conlleva la fabricación del varistor. Se realizaron varias pruebas para analizar las características que ofrece cada uno de los dopantes con diferentes concentraciones que fueron del 1.25 al 10%, las cuales fueron examinadas con diferentes técnicas de caracterización.

Se llevo a cabo la caracterización eléctrica de cada uno de ellos, después de analizar los resultados logrados se encontró la composición que facilita las características adecuadas para la obtención de un varistor. Los resultados mostraron que el coeficiente de no – linealidad (α), así como voltaje de corte o de ruptura (V), entre algunas otras variables analizadas fueron apropiados los valores obtenidos del varistor. Otra característica que se logro modificar fue el tamaño de grano del varistor logrando una significativa reducción de este dispositivo eléctrico.

Summary

This paper shows the study of the behavior of four nanoscale oxides, for the preparation of an electrical device that was based varistor ZnO – Bi₂O₃. Oxides were used as dopants, such as Cr₂O₃ and Co₃O₄. A collection method was proposed for each of them, which it was done by a chemical precipitation and by means of a precipitation method in watery solution, so-called "Controlled Double-Jet Precipitation". On which it was obtained ZnO particles and by some others process of rainfall, it also was obtained other oxides that were used in this work. With this, it was carry out a characterization of each and every one of the oxides well the examination of their structure, morphology and purity.

The next step was preparing the electrical device with the raw material. First of all, was to determine the most suitable conditions to consolidate the powders that were later on develop into pills, and after that were, sintered under a thermal cycle, furthermore it was determined the structural properties according to the oxides that retain a certain temperature, and finally, the work that was involved in making the varistor. Several tests were performed to analyze the characteristics that offered each and every one of the dopants, with different concentrations that vary from 1.25% to 10% w, as well as examined with different characterization techniques.

It was conducted electrical description of each one of them, after examine the results that were obtained. It was found a composition that facilitates the right characteristics for obtaining a variator. The results showed that the ratio of non – linearity (α) as well as cutting or voltage breakdown (ν), among some other appropriate variables were obtained from the variator values. Another feature it was able to customize, it was the ability change of variator grain size to reach a significant reduction of this electrical device.

Índice

Contenido		Pág.
Dedicatoria		1
Agradecimiento	S	2
Resumen		3
Summary		4
Índice		5
Índice de figura	S	9
Índice de tablas	i	15
Introducción		17
Justificación		19
Hipótesis		21
Objetivos		21
Objetivos Partic	culares	21
1 Fundame	ntos teóricos	22
1.1 Mater	iales Semiconductores	22
1.1.1	Conductividad Eléctrica	22
1.1.2	Teoría de las bandas de energía	23
1.1.3	Tipos de semiconductores	26
	1.1.3.1 Semiconductores tipo n	27
	1.1.3.2 Semiconductores tipo p	29
	1.1.3.3 El diodo semiconductor	30

1.2 Óxido	de Zinc ZnO	32
1.2.1	Propiedades de Óxido de Zinc	32
1.2.2	Aplicaciones del Óxido de Zinc	33
1.3 Varisto	ores	34
1.3.1	Desarrollo histórico de los varistores	36
1.3.2	Curva I – V en varistores	38
1.3.3	Fundamentos físicos de los varistores	41
1.3.4	Propiedades de los varistores basados en Óxido de Zinc (ZnO)	44
1.3.5	Microestructura de los varistores basados en Óxido de Zinc	48
Elaboraci	ón de varistores basados en ZnO mediante métodos	51
químicos		
2.1 Diseño	o del experimento	52
2.1.1	Materia Prima	53
2.1.2	Método Controlled Double – Jet precipitación	53
2.2 Desar	rollo del experimento	55
2.2.1	Precipitación de los óxidos	55
	2.2.1.1 Precipitación de Óxido de Zinc (ZnO)	55
	2.2.1.2 Precipitación de Óxido de Bismuto (Bi2O3)	55
	2.2.1.3 Precipitación de Óxido de Cromo (Cr ₂ O ₃)	56
	2.2.1.4 Precipitación de Óxido de Cobalto (Co ₃ O ₄)	56
2.3 Mezcla	a de óxidos	56
2.4 Comp	actación de polvos	58
2.5 Sinteri	ización de los polvos	58
2.6 Elaboi	ración de los varistores	59
2.6 Elaboi 2.6.1	ración de los varistores Contacto Eléctrico	59 59

3	Caracteriz materiale	zación química, microestructural y eléctrica de los s obtenidos.	61
	3.1 Carac	terización de los polvos de los óxidos	61
	3.1.1	Caracterización de los polvos por DRX	63
	3.1.2	Caracterización microestructural mediante MEB y MET	66
	3.1.3	Estudio Térmico – Diferencial	66
	3.1.4	Espectroscopia de Infrarrojo	66
	3.2 Carac	terización Eléctrica de los varistores	67
	3.2.1	Obtención de las curvas I – V	67
4	Discusiór	n y resultados	70
	4.1 Precipita	ación de partículas nanométricas de ZnO	70
	4.1.1	Caracterización de los precipitados de ZnO	72
	4.2 Obtenci	ón de partículas nanométricas de Bi ₂ O ₃	83
	4.2.1	Caracterización de los precipitados de Bi ₂ O ₃	84
	4.3 Precipita	ados de Cr ₂ O ₃	86
	4.3.1	Caracterización de los precipitados de Cr ₂ O ₃	87
	4.4 Precipita	ados de Co ₃ O ₄	90
	4.4.1	Caracterización de los precipitados de Co ₃ O ₄	90
	4.5 Consolio sinterizaciór	dación de la mezcla de los óxidos y determinación de la temperatura de n de los varistores.	93
	4.6 Caracte	rización eléctrica de los varistores	94
	4.6.1	Caracterización eléctrica de los varistores con Cr2O3	95
	4.6.2	Caracterización eléctrica de los varistores con Co ₃ O ₄	98
	4.6.3	Caracterización de los varistores con los dopantes	101
	4.7 Caracte	rización de la microestructural del varistor con dopantes	108
	4.8 Caracte	rización del varistor comercial	117

5 Conclusiones

6 Referencias

Índice de figuras

Figura	Descripción	Página
1	Formación de bandas de energía como función de la separación atómica. Si existen muchos átomos cada nivel de energía se divide en un conjunto casi continuo de niveles que constituyen una banda [7].	24
2	Estructuras de bandas para materiales: a) aislantes, b) semiconductores y c) conductores.	25
3	 a) Material semiconductor extrínseco tipo n en el cual quedan electrones de los átomos de P que no realizan enlaces con algún otro átomo de Si. b) El nivel dador se encuentra justo por debajo de la banda de conducción y los 	28
	electrones son promocionados fácilmente a la banda de conducción.[15]	
4	a) Material semiconductor extrínseco tipo p en el cual falta un electrón del átomo de Al para completar los enlaces con el Si generando un hueco positivo. b) El nivel aceptor se encuentra justo por encima de la banda de valencia. Los electrones son promovidos fácilmente al nivel aceptor dejando agujeros positivos en la banda de valencia.[15]	30
5	a) Unión pn.	31
	b) Cuando se ponen en contacto y debido a la diferencia de sus concentraciones, las vacantes se transfieren del lado p al n y los electrones se difunden del lado n al p. Como resultado, existe una doble capa de carga en la unión, siendo negativo el lado p y positivo el n.[15]	
6	a) Unión pn con polarización directa. La diferencia de potencial aplicada estimula la transferencia de vacantes del lado p al n y de electrones del lado n al p, dando lugar a una corriente I.	31
	 b) Unión pn con polarización inversa. La diferencia de potencial inhibe la transferencia posterior de vacantes y electrones, de modo que no hay corriente.[15] 	
7	Estructura cristalina del ZnO (wurtzita).	32
8	Campos de aplicación de los varistores [22].	35

9	Respuesta <i>I-V</i> característica de un varistor basado en ZnO. Cuando el campo eléctrico aplicado excede el voltaje de corte <i>V</i> _c , la resistividad del varistor desciende abruptamente varios órdenes de magnitud, permitiéndole rectificar grandes densidades de corriente [25].	39
10	Representación esquemática de la microestructura de un semiconductor policristalino.	42
11	Formación de la barrera Schottky de potencial en un borde de grano en varistores basados en ZnO. Φ_B es la altura de la barrera, d es la anchura de la zona de depleción, y nt representa la carga atrapada en la interfase. E_V y E_C representan respectivamente el techo de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción del semiconductor dopado (ZnO) [23].	24
12	Niveles de energía formados en la banda prohibida del ZnO debido a los defectos puntuales [21].	26
13	Superficie pulida de un varistor de óxido de zinc donde se aprecian los granos de ZnO, los bordes de grano ricos en bismuto y partículas pequeñas conocidas como espinela [22].	29
14	Representación esquemática de la microestructura de un varistor óxido-metálico. Los granos del ZnO (de tamaño promedio <i>d</i>) están separados por fronteras intergranulares [15].	49
15	Diagrama de flujo del procedimiento experimental para el procesamiento de los varistores cerámicos	52
16	Presentación esquemática del método Controlled Double-Jet Precipitation (CDJP) según Zhong y Matijević [3], donde se introducen simultáneamente soluciones de Zn(NO ₃) ₂ y trietanolamina (TEA) en un contenedor donde la mezcla se agita continuamente.	54

17	Secuencia para colocar los contactos eléctricos a los varistores:	59
	a) protección de las orillas con cinta de Teflón®,	
	b) recubrimiento de oro sobre ambas superficies de la pastilla,	
	c) aplicación de una capa de tintura de plata,	
	d) retiro de la cinta de Teflón® y aplicación de las terminales conductoras adheridas con una mezcla saturada de grafito y alcohol polivinílico y	
	e) tratamiento térmico a 320 °C por una hora para eliminar el alcohol polivinílico.	
18	Secuencia esquemática del encapsulado del varistor en resina grado eléctrico:	60
	a) se sumerge un par de veces en la resina líquida y	
	b) se deja reposar a temperatura ambiente hasta que seca completamente.	
19	Esquema de obtención de difracción de Rayos X.	62
20	Esquema del funcionamiento del MEB.	64
21	Las interacciones generadas con el haz de electrones y la muestra.	64
22	Esquema de la formación de la imagen en el microscopio electrónico de transmisión.	65
23	Circuito utilizado para la caracterización eléctrica de los varistores.	68
24	Dominios de composición de partículas bien definidas formadas en soluciones que contienen nitrato de zinc y TEA-trietanolamina, En-etilenediamina y NH ₄ OH como	72
	bases, tratadas térmicamente a 90°C por 1 h [41].	
25	Sistema de laboratorio para reproducir las condiciones del método Controlled Double- Jet Precipitation para producir ZnO	73
	···· ·································	
26	Observación de las subunidades de ZnO para la conformación de las partículas de ZnO	74
27	Grafica comparativa de los tamaños promedios de la partícula de ZnO	80

28	Seguimiento del crecimiento de la partícula a temperatura de 90°C y flujo de reacción de Zn(NO ₃) ₂ 100 ml/s – TEA 33.3 ml/s. Respecto al tiempo.	81
29	Representación esquemática de un polígono inscrito	81
30	Análisis morfológico a los diferentes flujos de reacción.	82
31	Patrón de difracción del ZnO nanométrico a Flujo rápido 100 ml/s – TEA 33.3 ml/s.	83
32	Termograma de calentamiento de ZnO de 25°C a 1100 °C.	83
33	Espectro infrarrojo de las nanopartículas de ZnO.	84
34	Patrón de difracción de nanopartículas de Bi ₂ O ₃	85
35	Termograma de las partículas de Bi_2O_3 donde se observa la evolución en la coloración de los polvos.	86
36	Micrografía de las partículas de Bi ₂ O ₃ .	87
37	Micrografía obtenida por MET del precipitado de Cr(OH)₃ donde se observan partículas con forma de "rods".	88
38	Termograma de la evolución del $Cr(OH)_3$ donde se aprecia la temperatura de las diferentes transiciones de fase.	89
39	Difractograma de las partículas de $Cr(OH)_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas donde se tiene inicialmente $Cr(OH)_3$, luego se amorfiza hasta los 450 °C donde aparece Cr_2O_3 .	89
40	 a) Micrografía del Cr₂O₃ por MET donde se observan partículas esféricas nanométricas. b) Difractograma de las partículas de Cr₂O₃. 	90

41	a) Difractógrama del Hidróxido de Cobalto.	91
	b) Micrografía del Co(OH) $_2$ por MET donde se ve la morfología de las partículas.	
42	Termograma de las partículas de hidróxido de cobalto	92
43	a) Difractógrama del Óxido de Cobalto.	92
	b) Micrografía del Co ₃ O ₄ por MET donde se ve la morfología de las partículas.	
44	Ciclo térmico utilizado para realizar la sinterización de las pastillas.	94
45	a) Dimensiones de les nostilles	05
40	a) Dimensiones de las pastillas.	90
46	Curvas / - V del material según se incrementa el porcentaje en peso de Cr ₂ O ₃ .	96
47	Curvas J - E del material según se incrementa el porcentaje en peso de Cr ₂ O ₃ .	97
48	Curvas I-V del material según se incrementa el porcentaje en peso de Co ₃ O ₄ .	99
49	Curvas $J - E$ del material según se incrementa el porcentaje en peso de Co ₃ O ₄ .	99
50	Curvas <i>I-V</i> del varistor con las concentraciones de dopantes asignados	102
54	Curves / E del verieter con los concentraciones de depentes seignados	402
JI	Curvas $J = L$ der varistor con las concentraciones de dopantes asignados.	102
52	Caracterización eléctrica de la mezcla con 0% de Co $_3O_4$ a) Determinación del voltaie de	103
~=	corte V_R a partir de la curva <i>I</i> - <i>V</i> y b) determinación de la constante de no linealidad α a partir de la curva <i>J</i> - <i>E</i> .	

53	Caracterización eléctrica de la mezcla con 2.5% de Co ₃ O ₄ . a) Determinación del voltaje de corte V_R a partir de la curva <i>I</i> - <i>V</i> y b) determinación de la constante de no linealidad α a partir de la curva <i>J</i> - <i>E</i> .	104
54	Caracterización eléctrica de la mezcla con 3.75% de Co ₃ O ₄ . a) Determinación del voltaje de corte V_R a partir de la curva <i>I</i> - <i>V</i> y b) determinación de la constante de no linealidad α a partir de la curva <i>J</i> - <i>E</i> .	104
55	Caracterización eléctrica de la mezcla con 5.0% de Co ₃ O ₄ . a) Determinación del voltaje de corte V_R a partir de la curva <i>I</i> - <i>V</i> y b) determinación de la constante de no linealidad α a partir de la curva <i>J</i> - <i>E</i> .	104
56	Coeficiente de no-linealidad (α) en función del porcentaje en peso de Co ₃ O ₄ en los varistores.	106
57	a) Voltajes de ruptura V _R y b) Campos eléctricos de ruptura E _R	106
58	Micrografía de la mezcla con 3.75% de Co ₃ O ₄ y 3.75% de Cr ₂ O ₃ .	107
59	Evolución del tamaño de partícula promedio con respecto a la concentración de Co ₃ O ₄ .	108
60	Difractograma del varistor con 3.75% de Co ₃ O ₄ y 3.75% de Cr ₂ O ₃ .	112
61	Ampliación del difractograma del varistor con 3.75% de Co_3O_4 y 3.75% de Cr_2O_3 .	113
62	Micrografía del varistor comercial	117
63	Difractograma del varistor comercial	118

Índice de tablas

Tabla	Descripción	Página
I	Propiedades del óxido de zinc [17].	33
II	Propiedades de cerámicos de ZnO con aditivos combinados, presentados por Matsuoka en 1971 [4]	37
III	Diferentes composiciones de materiales varistores citados en ZnO empleados en la literatura [21]	38
IV	Tipo de interacción entre electrones y las barreras de potencia eléctrico en los límites de grano [21].	50
v	Reactivos utilizados en la elaboración de los precipitados de Zn, Bi, Co y Cr.	53
VI	Proporciones en peso de óxido de cromo para elaborar las mezclas de polvos con los que se consolidan los varistores.	57
VII	Proporciones en peso de óxido de cobalto para elaborar las mezclas de polvos con los que se consolidan los varistores.	57
VIII	Proporciones en peso de cada uno de los óxidos para elaborar las mezclas de polvos con los que se consolidan los varistores.	57
IX	Condiciones de operación del difractómetro Rigaku DMAX 2200 para obtener los difractogramas de los óxidos obtenidos.	58
X	Velocidades obtenidas a diferentes flujos de alimentación	6
XI	Obtención de partículas de ZnO a flujo lento (3.0 ml/min 9.0 ml/min.).	50

XII	Obtención de partículas de ZnO a flujo regular (9.0 ml/seg 3.0 ml/s).	75
XIII	Obtención de partículas de ZnO a flujo rápido (100 ml/seg 33.3 ml/s).	76
XIV	Comparación de tamaños promedios a diferentes flujos de reacción para ZnO.	78
XV	Constante de no-linealidad α , voltaje de corte V_c campo eléctrico de ruptura E_R , voltaje de saturación V_s y campo eléctrico de saturación E_s de cada una de las pastillas analizadas.	98
XVI	Constante de no-linealidad α , voltaje de ruptura V_R , campo eléctrico de ruptura E_R , voltaje de saturación V_s y campo eléctrico de saturación E_s de cada una de las pastillas analizadas.	100
XVII	Proporciones en peso de cada uno de los óxidos para elaborar las mezclas de polvos con los que se consolidan los varistores.	101
XVIII	Constante de no-linealidad α , voltaje de ruptura V_R , campo eléctrico de ruptura E_R , voltaje de saturación V_s y campo eléctrico de saturación E_s de cada uno de los varistores con los dos dopantes	105
XIX	Resultados obtenidos del tamaño de grano promedio, el valor máximo y valor mínimo de los granos de los varistores ZnO – Bi ₂ O ₃ y los dopantes Co ₃ O ₄ y Cr ₂ O ₃ .	108
XX	Resumen de las fases identificadas en los varistores ZnO – Bi_2O_3 y los dopantes Co_3O_4 y Cr_2O_3 a las diferentes concentraciones.	109
XXI	Identificación cuantitativa y cualitativa de las fases presentes en el varistor con 3.75% de Co3O4 y 3.75% de Cr2O3	115
XXII	Elementos presentes en el varistor comercial y su porcentaje atómico.	117

Introducción

Las redes de energía funcionan con una tensión constante suministrando corriente a una gran variedad de equipamientos. Para proveer un transporte eficiente y económico de la energía, la tensión a la cual es generada, transportada y distribuida se encuentra entre cientos de volt (V) y cientos de kilovolt (KV). Por otro lado, el consumidor final sólo está interesado en recibir entre 220 y unos pocos miles de volt para uso doméstico o industrial. Independientemente de la magnitud de la tensión empleada, el buen funcionamiento de los equipos depende de que la tensión conserve su valor nominal de operación. El equipamiento involucrado, tanto en el transporte como en el consumo de la energía, posee una capacidad limitada de tolerar tensiones por encima del nivel normal. Los sistemas informáticos y de telecomunicaciones que operan con tensiones muy bajas son los más delicados frente a las impredecibles sobretensiones transitorias de voltaje que pueden provocar desde colapsos temporales en su funcionamiento, prácticamente indetectables, hasta la completa destrucción de instalaciones y equipos.

Estos transitorios de voltaje se presentan en los circuitos eléctricos como resultado de una repentina liberación de energía acumulada en el interior del propio circuito que es liberada por una acción de conexióndesconexión del mismo, o bien, esta energía puede provenir del exterior y ser inyectada o acoplada en el circuito por una acción ajena al propio diseño del circuito. Su tiempo de acción es muy corto, del orden de millonésimas de segundo y dado que no es posible erradicar completamente los picos de tensión en el suministro de la energía eléctrica, y menos aún lo es evitar tormentas eléctricas, la integridad o la operación normal de los equipos electrónicos puede conseguirse mediante dispositivos protectores capaces de absorber excesos de energía. La clave está entonces en usar dispositivos que presenten un comportamiento eléctrico no lineal y que presenten una baja resistencia ante incrementos abruptos de tensión y una alta resistencia frente a la tensión normal de operación.

El problema ha recibido una mayor atención en los últimos años, por el empleo masivo de componentes electrónicos y dispositivos miniaturizados en estado sólido, que son altamente sensibles a las variaciones de tensión. En la práctica y dependiendo de la aplicación, diferentes sistemas de protección se disponen entre la tierra y los conductores activos, individualmente o combinados. Entre los métodos o dispositivos más utilizados para controlar las sobretensiones se encuentran el blindaje de líneas de transmisión y subestaciones, la incorporación de resistencias de preinserción, descargadores y diodos supresores y, fundamentalmente, el empleo de varistores [1].

Los varistores cerámicos han llegado a ser tecnológicamente importantes debido a sus características eléctricas altamente no-lineales, las cuales los hacen aptos como interruptores reversibles de estado sólido, con capacidades de manejo de altas energías [2]. Cuando se somete a transitorios de voltaje, el varistor cambia su impedancia varios órdenes de magnitud desde un estado de casi circuito abierto (resistencia muy elevada) a un nivel altamente conductor. La energía potencialmente destructiva del pulso transitorio incidente es entonces absorbida por el varistor, que de esta forma protege los componentes vulnerables del circuito. Una vez eliminada la amenaza, el voltaje regresa a su valor habitual y el material recupera su estado altamente resistivo, evitando pérdidas innecesarias de corriente. En ausencia de picos de tensión el varistor actúa como un elemento pasivo que no influye en el funcionamiento normal del equipo que protege [1].

Para la obtención de sistemas nanométricos de ZnO existen diferentes métodos entre los cuales destacan dos rutas alternas que son, las técnicas físicas y los procedimientos químicos. La principal aportación de este trabajo consiste en emplear por vez primera un procedimiento químico en medio acuoso para producir nanopartículas de ZnO – Bi₂O₃ dopadas, utilizando un procedimiento de precipitación de óxidos en medio acuoso por medio del control de la concentración de centros de nucleación mediante la adición controlada de los agentes oxidantes. Con este procedimiento se pretende obtener las partículas con la composición química, distribución de tamaño y morfología que cumplirán la fabricación de un varistor de ZnO con una estructura nanométricas.

Justificación

Una de las aplicaciones más importantes que en la actualidad han encontrado los materiales electrocerámicos, son los denominados varistores o resistores variables. Estos materiales cerámicos pueden presentar una resistencia óhmica no lineal, la cual puede depender de la composición química y de las fases presentes que conformen su microestructura. El material de base en la fabricación de varistores es el ZnO, el cual en función de su pureza y la concentración de ciertos compuestos, puede variar considerablemente el gap entre las bandas de valencia y conducción, haciéndolo pasar de un material aislante a semiconductor. En la actualidad existen diferentes métodos y procedimientos para la obtención de varistores, pero el que ha encontrado mayor difusión es el que involucra realizar una molienda de los componentes en forma de polvos micrométricos seguida de un tratamiento de sinterización.

Recientemente se están desarrollando nuevos procesos para la obtención y control de las impurezas así como en la reducción del tamaño de grano del material electrocerámico. Este interés está conformado por el hecho de que se ha teorizado acerca del hecho de que a medida que el tamaño de grano se logre reducir, tanto el tiempo de respuesta como el valor límite de la resistencia óhmica del material se verán mejorados considerablemente.

En los varistores comerciales se han encontrado dopantes como el Sb₂O₃, SnO₂, Co₃O₄, Mn₃O₄, Cr₂O₃, NiO y Al₂O₃ que incrementan y estabilizan el comportamiento no-lineal del material ante sobretensiones de voltaje de pocos milisegundos de duración [4].

En este trabajo se elaboraron varistores basados en ZnO-Bi₂O₃ conteniendo dos dopantes citados anteriormente (Cr₂O₃ y Co₃O₄) se realizo un estudio sobre la influencia específica de estos óxido en las propiedades eléctricas de los varistores fabricados.

Para ello se estudió la posibilidad de llevar a cabo en el laboratorio la precipitación en medio acuoso del ZnO mediante el método *Controlled Double-Jet Precipitation* [3] el cual fue propuesto en 1996 como un método sencillo para obtener este óxido con forma esférica y tamaño nanométrico, manteniendo fijas

variables fácilmente controlables como la temperatura, la velocidad de adición y la concentración de los reactantes.

También se hace un análisis individual de las propiedades químicas y eléctricas del ZnO, Bi₂O₃, Co₃O₄ y Cr₂O₃ obtenidos en el laboratorio, los cuales se mezclaron en diferentes proporciones en peso para elaborar el varistor basado en ZnO-Bi₂O₃ dopado con Cr₂O₃ y Co₃O₄.

Se hizo un énfasis especial en la determinación de las mejores condiciones de consolidado y sinterizado del material a través de termogramas y difractogramas que revelan las condiciones bajo las cuales se obtiene una microestructura y distribución adecuada de los diferentes componentes que dan lugar a las propiedades eléctricas no-lineales esperadas en el material.

Hipótesis

Mediante los métodos de precipitaciones químicas en medio acuoso y sinterización será posible producir varistores nanoestructurados de ZnO – Bi₂O₃ dopados con diferentes óxidos.

Objetivo general

Obtener por medio de un método no convencional varistores nanoestructurados de ZnO – Bi₂O₃ dopados con diferentes óxidos, con propiedades iguales o superiores a las de los varistores comerciales.

Objetivo particulares

- Procesar un cerámico de óxido de zinc con propiedades no-óhmicas y optimizar parámetros de procesamiento para obtener la morfología y tamaño promedio requeridos para la elaboración de los varistores.
- Obtener los materiales cerámicos mediante un proceso de precipitación en medio acuoso llamado "Controlled Double Jet Precipitation".
- Obtener los óxidos de bismuto, cobalto y cromo por precipitación en medio acuoso teniendo morfología y tamaño promedio requeridos para la elaboración de los varistores.
- Determinar las proporciones óptimas para la mezcla del ZnO con los óxidos de bismuto, cobalto y cromo, y las condiciones más adecuadas para llevar a cabo su consolidación y sinterizado para obtener un material cerámico con propiedades varistoras.
- Determinar el coeficiente de no-linealidad y el voltaje de corte de cada uno de los cerámicos elaborados con diferentes concentraciones de material base y los óxidos dopantes
- Comparar los varistores obtenidos con varistores disponibles comercialmente y determinar en qué tipo de sistemas podrían tener aplicaciones los varistores elaborados durante este trabajo.

1. Fundamentos teóricos sobre varistores cerámicos

1.1 Materiales Semiconductores

1.1.1 La conductividad eléctrica

Una de las características más importante de los materiales sólidos es la facilidad con la que transmiten una corriente eléctrica. La ley de Ohm relaciona la intensidad corriente eléctrica I con la diferencia de potencial o voltaje V en un dispositivo conductor mediante la siguiente expresión:

$$I = \frac{1}{R}V\tag{1}$$

donde R es la resistencia eléctrica, en ohmios (Ω), del material. Las unidades de I y V son amperios (A) y voltios (V), respectivamente. El valor de R depende de la geometría del conductor y se determina mediante la siguiente ecuación

$$R = \frac{1}{A}\rho = \frac{1}{A\sigma} \tag{2}$$

donde *I* es la longitud o distancia entre los puntos en que el voltaje es medido, *A* es el área perpendicular a la dirección de la corriente, ρ es la resistividad eléctrica del material y σ es la conductividad eléctrica. Las unidades para *I*, *A* y ρ son metros (m), metros cuadrados (m²) y ohmio por metro (*Ω*•*m*), respectivamente, la conductividad eléctrica, es el reciproco de la resistividad, sus unidades son (*Ω*•*m*)⁻¹. Para que un material cumpla con la ley de Ohm su resistencia eléctrica debe ser independiente de la magnitud y polaridad del voltaje aplicado. Al material o dispositivo eléctrico que se comporte de esta manera se le llama óhmico [5].

Al combinar las ecuaciones (1) y (2) se obtiene la ecuación equivalente de la ley de Ohm para parámetros intensivos:

$$J = \sigma E \tag{3}$$

donde J es la densidad de corriente del material (A/m^2) y E es el campo eléctrico (V/m) a través de él.

La conductividad eléctrica indica la facilidad con la que un material es capaz de conducir una corriente eléctrica. Los materiales sólidos exhiben un amplio rango de conductividades eléctricas, extendiéndose sobre 27 ordenes de magnitud. De acuerdo a la facilidad con que conducen una corriente eléctrica, los materiales pueden clasificarse en tres categorías: conductores, semiconductores y aislantes. En el grupo de los conductores se encuentran los metales, con conductividades en el orden de $10^7 (\Omega \cdot m)^{-1}$. En el otro extremo se encuentran los aislantes, con valores de conductividad en un rango de 10^{-10} a $10^{-20} (\Omega \cdot m)^{-1}$. Los semiconductores tienen conductividades intermedias, generalmente de 10^{-6} a $10^4 (\Omega \cdot m)^{-1}$. [6]

1.1.2 Teoría de las bandas de energía

La teoría cuántica postula que los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados unos de otros. Pero, si consideramos una gran cantidad de átomos la situación cambia drásticamente pues sus funciones de onda electrónicas se empiezan a traslapar y la interacción entre ellos ocasiona que cada nivel energético se divida en *N* niveles con energías ligeramente diferentes. En un sólido macroscópico *N* $\approx 10^{23}$, así que cada nivel se divide en un número muy grande de niveles energéticos casi continuos llamados bandas de energía o bandas permitidas, las cuales se encuentran separadas unas de otras por brechas denominadas bandas prohibidas o gaps de energías *Eg*. El ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y de enlace en el sólido. Las bandas se designan por las letras *s, p, d* etc. según el momento angular orbital del nivel energético al cual están asociadas como se muestra en la Figura 1. [7]



Figura 1. Formación de bandas de energía como función de la separación atómica. Si existen muchos átomos cada nivel de energía se divide en un conjunto casi continuo de niveles que constituyen una banda [7].

Una corriente eléctrica resulta del movimiento de partículas eléctricamente cargadas, o portadores de carga, en respuesta a un campo eléctrico externamente aplicado. Los portadores de carga pueden ser electrones o iones. El tipo de conducción que se logra por un flujo de electrones se denomina conducción electrónica, mientras que la conducción iónica se presenta en los materiales iónicos ya que requieren del movimiento de iones para producir una corriente eléctrica.

En la mayoría de los materiales, solo existe conducción electrónica. Por lo tanto, el valor de su conductividad es muy dependiente de los electrones disponibles para participar en los procesos de conducción, aunque no todos los electrones de los átomos se aceleran en presencia de un campo eléctrico. La cantidad de electrones disponibles para la conducción eléctrica en un determinado material está estrechamente relacionada con su estructura atómica.

La conductividad en los materiales es consecuencia de la estructura de sus bandas de energía y de la forma en que son ocupadas por los electrones [8, 9,10, 11]. La figura 2 presenta un esquema de las bandas de energía de materiales conductores, semiconductores y aislantes. Las bandas representadas corresponden a la banda de valencia *BV* (la de menor energía) y la banda de conducción (la de mayor energía), separadas por una banda de energía prohibida de valor E_g . a temperaturas cercanas a los 0 °K los electrones ocupan los niveles mas bajos de la banda de valencia formando parte del enlace entre los átomos. Conforme aumenta la temperatura, una parte de los electrones, llamados electrones libres, son excitados y pasan a niveles de energía superior, siempre que éstos se encuentren vacantes, dejando huecos en los niveles previamente ocupados. La existencia de niveles vacantes permite que los electrones se desplacen dentro del material bajo la aplicación de un campo eléctrico. La conducción eléctrica depende entonces de la cantidad de electrones libres y de los huecos.

Los materiales conductores presentan una superposición de las bandas de valencia y de conducción de manera que no existe una banda de energía prohibida. De esta manera, se requiere poca energía para generar el movimiento de electrones. Generalmente, la energía proveída por un campo eléctrico es suficiente para excitar una gran cantidad de electrones libres.

En el caso de los aislantes, las bandas de valencia y de conducción están separadas por la banda de energía prohibida. En estos materiales, con enlaces covalentes e iónicos, los electrones requieren de una energía bastante elevada, aproximadamente igual a E_g, para pasar a la banda de conducción. A temperatura ambiente, la banda de conducción se encuentra vacía y debido a la naturaleza de sus enlaces, no es posible que los electrones de la banda de valencia puedan ser arrastrados por la acción de un campo eléctrico externo.



Figura 2. Estructuras de bandas para materiales: a) aislantes, b) semiconductores y c) conductores.

Los materiales semiconductores tienen una estructura de bandas de energía similar a la de los aislantes, por lo tanto se diferencian de éstos por la anchura de su banda de energía prohibida, para los semiconductores es pequeña mientras que para los aislantes es relativamente grande. A temperaturas cercanas a los 0 K, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia, formando parte de los enlaces y la banda de conducción se encuentra completamente vacía. Sin embargo, la energía de enlace de estos electrones es muy pequeña por lo que a temperatura ambiente una fracción considerable de electrones rompe el enlace y pasan a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. A bajas temperaturas los semiconductores se comportan más bien como aislantes, mientras que a temperatura ambiente o mayor; su comportamiento se asemeja más al de los conductores.

En resumen, en los metales siempre existe una concentración finita de electrones en la banda de conducción. En los semiconductores la concentración de electrones en la banda de conducción depende de la temperatura y composición; en los aislantes, la banda de energía prohibida es suficientemente grande de modo que no hay electrones libres para moverse a través del material, por lo que la conducción solo puede resultar del movimiento de electrones [12].

Aunque los semiconductores tienen conductividades eléctricas menores que las de los conductores, poseen características eléctricas únicas que les dan aplicaciones especiales. No obstante de que la conductividad es una función de la temperatura, la conductividad a una temperatura determinada puede mejorarse mediante la adicción de cantidades controladas de impurezas. La presencia de impurezas permite clasificar a los semiconductores en intrínsecos y extrínsecos.

1.1.3 Tipos de semiconductores

Un semiconductor es un material que tiene un nivel de conductividad intermedio entre un aislante y un conductor. Este valor es susceptible a la temperatura y al campo eléctrico en el que se encuentre el material, por lo cual, bajo ciertas condiciones, puede comportarse como un conductor o un aislante. Como referencia se puede considerar el cociente de conductividades entre un excelente conductor (como el cobre a bajas temperaturas) y un muy buen aislador (como el cuarzo), lo cual representa uno de los rangos de valores más amplio para una propiedad física de los sólidos. [13]

La conductividad de un semiconductor puede regularse añadiendo un pequeño porcentaje de átomos de impurezas. La impurificación consiste en agregar al semiconductor, por ejemplo silicio, átomos de otros elementos en una cantidad de algo así como un átomo contaminante por cada 108 átomos de la red, lo que altera la estructura de bandas lo suficiente para cambiar las propiedades eléctricas del material, obteniendo con ello gran importancia en la fabricación de dispositivos semiconductores. Evidentemente, las impurezas deberán formar parte de la estructura cristalina sustituyendo al correspondiente átomo de silicio. Un semiconductor que se ha sometido a este proceso de dopaje se denomina extrínseco y puede ser dos clases: de tipo n y el tipo p. Cada uno de ellos se describirá con algún detalle en los párrafos siguientes [14].

1.1.3.1 Semiconductores tipo n

Un semiconductor tipo n se obtiene mediante un proceso de dopado que consistente en añadir un cierto tipo de átomos al semiconductor para aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso negativas o electrones). Cuando el material dopante es añadido, éste aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del semiconductor. Este tipo de agente dopante es también conocido como material donante ya que cede algunos de sus electrones.

Para ayudar a entender cómo se produce el dopaje tipo *n*, considérese el caso del silicio (*Si*), perteneciente al grupo *IVA* y que es uno de los semiconductores de uso más frecuente (véase la Figura 3). La configuración electrónica del Si es [*Ne*] $3s^2 3p^2$, de modo que tiene cuatro electrones de valencia. Si remplazamos algunos de los átomos de Si por átomos de fósforo (*P*), perteneciente al grupo *VA* y que tiene cinco electrones de valencia y configuración electrónica [*Ne*] $3s^2 3p^3$, sucede lo siguiente:

• Por cada átomo de *P* que se agrega aparece un estado electrónico nuevo y adicional en la banda prohibida que se ubica justo por debajo de la banda de conducción del *Si*.

- Cada átomo de P utiliza cuatro de sus cinco electrones de valencia para formar enlaces con cuatro átomos de Si vecinos, quedando un electrón extra que necesita liberar para alcanzar su configuración más estable de ocho electrones. La energía térmica es suficiente para que el electrón extra sea transferido a la banda de conducción dejando atrás un ión positivo P + inmóvil.
- Los átomos de *P* reciben el nombre de átomos donadores, y la conductividad eléctrica en este tipo de semiconductores implica fundamentalmente movimiento de electrones procedentes de los átomos donadores a través de la banda de conducción. Este tipo de semiconductores se denomina de tipo-*n* ya que la *n* se refiere a negativo, el tipo de carga eléctrica que transportan los electrones.

Nótese que cada electrón libre en el semiconductor nunca está lejos de un ión dopante positivo "inmóvil", y el material dopado tipo *n* generalmente tiene una carga eléctrica neta final de cero.



Figura 3. a) Material semiconductor extrínseco tipo n en el cual quedan electrones de los átomos de P que no realizan enlaces con algún otro átomo de Si. b) El nivel dador se encuentra justo por debajo de la banda de conducción y los electrones son promocionados fácilmente a la banda de conducción.[15]

1.1.3.2 Semiconductores tipo p

Un semiconductor tipo *p* se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado consistente en añadir un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso positivos o huecos). Cuando el material dopante es añadido, éste libera los electrones más débilmente vinculados de los átomos del semiconductor. Este agente dopante es también conocido como material aceptor y los átomos del semiconductor que han perdido un electrón son conocidos como huecos.

Para ayudar a entender como se produce el dopaje tipo **p** considérese nuevamente el caso del silicio (Si) perteneciente al grupo *IVA* (véase la Figura 4). La configuración electrónica del Si es *[Ne]* $3s^2 3p^2$, de modo que tiene cuatro electrones de valencia. Si remplazamos algunos de los átomos de *Si* por átomos de aluminio *(AI)* perteneciente al grupo *IIIA*, que tiene tres electrones de valencia y cuya configuración electrónica es *[Ne]* $3s^2 3p^1$, sucede lo siguiente:

• Por cada átomo de *AI* que se agrega aparece un estado electrónico nuevo que se encuentra justo por encima de la banda de valencia del *Si*.

• Cada átomo de *AI* utiliza sus tres electrones de valencia para formar enlaces con tres átomos de Si vecinos. La capa externa del *AI* tratará de capturar un electrón extra de la banda de valencia para conformar una capa estable de ocho electrones.

• Un electrón se trasfiere con facilidad desde la banda de valencia hasta el nivel aceptor formando un ión negativo inmóvil. Cuando esto ocurre, se crea una vacante positiva en la banda de valencia. Debido a que en este tipo de semiconductores la conductividad eléctrica consiste fundamentalmente en la transferencia de vacantes positivas, se les denomina semiconductores de tipo *p*.



Figura 4. a) Material semiconductor extrínseco tipo p en el cual falta un electrón del átomo de Al para completar los enlaces con el Si generando un hueco positivo. b) El nivel aceptor se encuentra justo por encima de la banda de valencia. Los electrones son promovidos fácilmente al nivel aceptor dejando agujeros positivos en la banda de valencia.[15]

1.1.3.3 El diodo semiconductor

Desde el punto de vista de su forma de operación, el dispositivo semiconductor más simple y fundamental es el diodo, el cual consiste en la unión de un semiconductor de tipo n y otro de tipo p ya que cuando se ponen en contacto, las concentraciones inicialmente desiguales de electrones y vacantes dan lugar a una transferencia de electrones a través de la unión desde el lado p al n y de vacantes desde el lado n al p. Como resultado, se crea una doble capa de carga en la unión semejante a la de un condensador de placas paralelas, siendo negativo el lado p y positivo el lado n (ver Figuras 5 a y b). Existe por tanto una diferencia de potencial V a través de la unión que tiende a inhibir una transferencia posterior. La región de la unión se llama región de agotamiento porque está desprovista de portadores de carga.



Figura 5. a) Unión pn. b) Cuando se ponen en contacto y debido a la diferencia de sus concentraciones, las vacantes se transfieren del lado p al n y los electrones se difunden del lado n al p. Como resultado, existe una doble capa de carga en la unión, siendo negativo el lado p y positivo el n.[15]

Si se establece una diferencia de potencial externa a través de la unión pn mediante una batería cuya terminal (+) se conecta al lado p de la unión, se dice que la unión está sometida a una polarización directa. Este tipo de polarización disminuye el potencial a través de la unión. La transferencia de electrones y vacantes se incrementa en un intento de restablecer el equilibrio, dando lugar a una corriente en el circuito. Si la terminal (+) de la batería se conecta al lado n de la unión, se dice que la unión está inversamente polarizada. La polarización inversa tiende a incrementar la diferencia de potencial a través de la unión, inhibiendo, por tanto, la transferencia posterior de carga eléctrica [15] (ver Figuras 6 a y b).



Figura 6. a) Unión pn con polarización directa. La diferencia de potencial aplicada estimula la transferencia de vacantes del lado p al n y de electrones del lado n al p, dando lugar a una corriente I. b) Unión pn con polarización inversa. La diferencia de potencial inhibe la transferencia posterior de vacantes y electrones, de modo que no hay corriente.[15]

En esencia, la unión *pn* de un diodo conduce corriente eléctrica en una sola dirección, por lo cual su aplicación más evidente es la conversión de corriente alterna en continua, proceso que se llama rectificación. Otras aplicaciones de interés son las celdas solares, que convierten la energía luminosa en energía eléctrica, y los diodos emisores de luz (LEDs) que se utilizan comúnmente en las pantallas de relojes digitales y calculadoras [15].

1.2 Óxido de Zinc (ZnO)

1.2.1 Propiedades del ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto químico prácticamente insoluble en agua pero soluble en ácidos y álcalis, presente en la naturaleza en forma de polvo blanco comúnmente conocido como zinc blanco, el cual exhibe efecto piezoeléctrico y termocrómico con los cambios de temperatura ya que cambia de coloración blanca a amarilla al ser calentado y regresa al blanco al enfriarse.

El ZnO tiene una estructura cristalina hexagonal semejante a la de la wurtzita (C6mc, Figura 7), donde los átomos de oxígeno se encuentran en una estructura hexagonal compacta y los de zinc ocupan la mitad de los sitos tetraédricos; ambos tipos de átomos están coordinados tetraédricamente por lo que ocupan posiciones equivalentes [16].



Figura 7. Estructura cristalina del ZnO (wurtzita).

El óxido de zinc se descompone en vapor de zinc y oxígeno alrededor de los 1975 °C. El ZnO monocristalino de alta calidad es casi transparente y se encuentra en la naturaleza como un mineral llamado zincita. Algunas de sus propiedades se enlistan en la Tabla I [17].

Propiedades del ZnO		
Otro nombre	Zinc blanco	
Fase estable a 300 °K	Wurtzita (hexagonal)	
Parámetros de red a 300 °K:		
a ₀	0.32495 nm	
<i>C</i> ₀	0.52069 nm	
a_0/c_0	1.602 (1.633 para una estructura hexagonal ideal)	
Masa Molar	81.4084 g/mol	
Densidad	5.606 g/cm ³ (sólido)	
Punto de fusión	1975°C	
Conductividad térmica	0.6, 1-1.2 W/(m·K)	
Gap de energía	3.4 eV	

Tabla I. Propiedades del óxido de zinc [17].

1.2.2 Aplicaciones del ZnO

El óxido de zinc ha recibido mucha atención en los últimos años debido a que tiene un amplio rango de propiedades dependiendo del dopaje el cual le puede dar propiedades intermedias entre los metales y los aisladores (incluyendo conductividades tipo n y p), alta transparencia, piezoelectricidad, semiconductividad con gap de energías amplio, ferromagnetismo a temperatura ambiente y enormes efectos de sensado químico y magneto-ópticos [18]. Otras aplicaciones interesantes y de uso común del óxido de zinc son las siguientes:

Polímeros. Si el ZnO es agregado puede conferirle al material una diversidad de propiedades como son, mayor resistencia al calor, resistencia al agua, modifica favorablemente la reología del polímero al ser procesado y en el hule natural, también puede cataliza el proceso de vulcanización. Por otra parte, en la pigmentación de polímeros y pinturas ha encontrado aplicación dada su alta reflectividad y elevado índice de refracción que proporciona en el producto final un alto grado de blancura.

<u>Cosméticos</u>. Se ha encontrado que ayuda en la protección de la piel por la absorción de los rayos ultravioleta, tiene propiedades fungicidas y contribuye a la eficiencia de los desodorantes.

<u>Cerámicos.</u> En la industria de pisos, losetas, esmaltes, y vidriados, el óxido de zinc es muy utilizado debido a que presenta un gran poder de absorción en contacto con al agua, de modo que es un medio para la barbotinas del vidriado, que tienden a sedimentar con facilidad. También ayuda a disminuir la viscosidad de la mezcla, aumenta claramente la tensión superficial de los esmaltes.

Varistores. Están constituidos de ZnO modificados en su estructura por otros óxidos, desarrollados para eliminar picos de corriente en líneas de electricidad, ya que los varistores poseen una propiedad eléctrica muy importante que es una resistencia no lineal, y cuentan con una alta estabilidad a altas temperaturas, resistencia a la humedad y carga eléctrica. En la actualidad los varistores a base de ZnO tienen diferentes campos de aplicación donde pueden tener estados de resistividad de $\rho > 10^{12} \Omega$ cm hasta $\rho < 1 \Omega$ cm con un tiempo de respuesta que llega a ser inferior a los nanosegundos y soportando grandes picos de corrientes ($\geq 10^{4}$ /cm²) y de energía ($\geq 1 \text{ kJ/cm}^3$).

1.3 Varistores

Los dispositivos cerámicos conocidos como varistores, elaborados con óxidos metálicos, son tecnológicamente interesantes debido a sus aplicaciones en electrónica y en sistemas de distribución de energía eléctrica. Su nombre proviene de variable resistor, palabras que en inglés dan a entender que su resistencia eléctrica no es constante sino que varía con la tensión aplicada.
Así pues, un varistor es un semiconductor cerámico que ordinariamente se conecta en paralelo para proteger circuitos de sobretensiones de voltaje, ya que funciona como un resistor de impedancia variable que presenta un elevado comportamiento no lineal intensidad-voltaje semejante a la de un diodo Zener espaldacon-espalda (back-to-back) pero con la capacidad de manejar voltajes, corrientes y energías mucho mayores [19,20]. Este hecho los convierte en materiales adecuados para proteger circuitos eléctricos frente a sobretensiones transitorias de voltaje, entendiendo como tal un aumento no permanente del potencial eléctrico por encima del umbral de tolerancia de la tensión nominal de trabajo de un determinado sistema [21]. De esta manera, la función primordial de un varistor es la de proteger electrodomésticos, equipos electrónicos y redes de alta tensión de los perjudiciales e inesperados picos de tensión y de las descargas generadas durante las tormentas eléctricas. Esta función tiene su origen en las propiedades eléctricas no lineales del varistor, el cual puede ser usado tanto en corriente continua como en corriente alterna y en muy amplios intervalos de tensiones y corrientes. La Figura 8 resume los campos de aplicación de estos dispositivos.



Figura 8. Campos de aplicación de los varistores [22].

Los varistores proporcionan una protección fiable y económica contra transitorios de alto voltaje que pueden ser producidos, por ejemplo, por relámpagos, conmutaciones o ruido eléctrico en líneas de potencia. Los varistores tienen la ventaja sobre los diodos (supresores de transitorios) que, al igual que ellos pueden absorber energías transitorias (incluso más altas) pero además pueden suprimir los transitorios positivos y negativos. Cuando aparece un transitorio, el varistor cambia su resistencia de un valor alto a otro valor muy bajo. El transitorio es absorbido por el varistor, protegiendo de esa manera los componentes sensibles del circuito.

1.3.1 Desarrollo histórico de los varistores

Los primeros varistores cerámicos se desarrollaron en la década de los 30's para proteger redes de telefonía y consistían en densos bloques de carburo de silicio (SiC) parcialmente sinterizados. Estos materiales mejoraban algunas de las propiedades de los diodos, principalmente en lo referente a la disipación energética, pero no estaban exentos de limitaciones; de hecho, su elevada tensión residual y su alta densidad de corriente de fuga, los hacía poco rentables a la hora de proteger determinados sistemas [21].

Algunos de estos problemas se subsanaron con la aparición de los varistores de óxido de zinc, ya que de esta manera se obtuvieron materiales con un elevado comportamiento no lineal que reunía altas prestaciones y un valor de fabricación realmente bajo en comparación con el del resto de dispositivos. Los primeros trabajos sobre las propiedades eléctricas de materiales cerámicos basados en ZnO aparecieron en la antigua USRR en los años 50 cuando los dispositivos semiconductores, conocidos también como dispositivos de estado sólido, reemplazaron los tubos electrónicos de la industria tradicional por la enorme reducción de tamaño, consumo de energía y costo, acompañados de una mucha mayor durabilidad y confiabilidad; por tanto, los dispositivos semiconductores significaron un cambio revolucionario en las telecomunicaciones, la computación, el almacenamiento de información, etc.

Pero fue en el año de 1971 cuando, a raíz del trabajo de Michio Matsuoka [4], la investigación en el campo de la protección frente a sobretensiones comenzó a centrarse en torno a los varistores basados en ZnO. El trabajo de Matsuoka describio el efecto de los diferentes aditivos que utilizó en el ZnO para su experimento (Bi₂O₃, CoO, MnO, Cr₂O₃ y Sb₂O₃) primero de forma individual y luego de forma combinada, así como el efecto de la temperatura de sinterización, del contenido de aditivo, la dependencia de la respuesta voltaje-corriente respecto a la temperatura, la microestructura de los cerámicos de ZnO y los mecanismos responsables de sus propiedades no-óhmicas.

En la Tabla II se muestran los mejores resultados presentados por Matsuoka donde se considera que la incorporación de cinco aditivos agregados a una temperatura de sinterización de 1350 °C da un mejor coeficiente de no-linealidad (concepto explicado en la sección 1.3.2).

Aditivos % mol			Temperatura	Resistencia	Exponente	Tamaño de grano		
Bi ₂ O ₃	CoO	MnO	Cr ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	sinterización (°C)	(°C) (V/mm)	no-lineal (α)	promedio (μm)
0.5					1150	10	4.0	20
0.5					1150	65	3.1	
0.5	0.5				1250	30	13.0	25
0.5	0.5				1350	50	18.0	30
0.5	0.5	0.5			1350	30	22.0	30
0.5	0.5	0.5	0.5		1250	48	21.0	20
0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1350	135	50.0	10

Tabla II. Propiedades de cerámicos de ZnO con aditivos combinados, presentados por Matsuoka en 1971 [4]

Dicho trabajo también describe un material cerámico constituido por una matriz de granos de óxido de zinc semiconductores separados por bordes de grano que constituyen uniones eléctricamente activas responsables de la respuesta intensidad-voltaje no lineal. A partir de ese momento, se despertó el interés de compañías como General Electric y Matsushita, responsables de la producción en serie de estos dispositivos que continúan siendo ampliamente utilizados.

En la actualidad los varistores basados en óxido de zinc compiten en el mercado en diferentes campos de aplicación, sobre todo en aplicaciones de alta energía donde, en forma de grandes bloques monolíticos de hasta 5×5 cm², pueden conmutar reversiblemente desde estados de resistividad p>1012 Ωcm hasta p<1 Ωcm con un tiempo de respuesta inferior a los nanosegundos, y soportando grandes picos de corriente ($\geq 10^4 A/cm^2$) y de energía ($\geq 1 kJ/cm^3$) bajo cargas pulsadas. No obstante, aunque la mayor parte del desarrollo de estos materiales se ha llevado a cabo en el campo de las aplicaciones de alto voltaje (constituyen el cuerpo funcional de los pararrayos destinados a proteger las líneas de suministro eléctrico) su empleo en medio (hasta 1 kV) y bajo voltaje (desde 3-12 V) es cada vez más frecuente. Tal es el caso de los dispositivos multicapa, constituidos por láminas intercaladas de electrodo y de varistor cerámico, y que encuentran su principal aplicación en la industria automovilística, en la industria de las comunicaciones y en la de los semiconductores electrónicos en general [21].

Los varistores basados en ZnO han presentado resultados importantes que superan a los elaborados en base a algunos otros materiales como el SiC, por lo cual son los más comercializados [23]. En la Tabla III se muestran algunos de los componentes presentados en la literatura para varistores basados en ZnO [21]. En esta Tabla puede observarse que, además del material base (ZnO), predomina la utilización de óxidos de bismuto, antimonio, cobalto y manganeso.

Investigadores (año)	Composición
Matsuoka (1971)	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , CoO, MnO, Cr ₂ O ₃
Mukae et al. (1977)	ZnO, Pr ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , MnO ₂
Asokan et al. (1987)	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , CoO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , NiO, Al ₂ O ₃ .
Kutty et al. (1995)	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , Na ₂ O
Bernik et al. (2001)	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , SnO ₂ , Co ₃ O ₄ , Mn ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , NiO
Peiteado et al. (2004)	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , SnO ₂ , Co ₃ O ₄ , MnO, NiO.

Tabla III. Diferentes composiciones de materiales varistores citados en ZnO empleados en la literatura [21].

Después del hallazgo de Michio Matsuoka no se había descubierto otro material varistor que pudiera competir con el ZnO hasta que aparecieron los cerámicos basados en SnO₂. Los primeros logros en la obtención de varistores en base a SnO₂ fueron conseguidos en la antigua URSS por Alexander B. Glot [23]. Sin embargo, fue hasta 1995 con el trabajo de S. A. Pianaro y su equipo de colaboradores cuando los varistores basados en SnO₂ cobraron mayor importancia y la atención de la comunidad científica internacional, debido a que el nuevo varistor presentó un alto comportamiento no-óhmico comparable con los varistores basados en ZnO [24].

1.3.2 Curva I-V en varistores

El comportamiento intensidad-voltaje del material varistor presenta una forma característica que recibe el nombre de curva *I-V* del varistor (curva *J-E* en parámetros intensivos). Tal y como se observa en la

representación de la Figura 9, dicha curva *I-V* muestra como pequeñas variaciones en el campo aplicado producen enormes cambios en el valor de la densidad de corriente que fluye a través del material [21].



Figura 9. Respuesta I-V característica de un varistor basado en ZnO. Cuando el campo eléctrico aplicado excede el voltaje de corte V_{c} la resistividad del varistor desciende abruptamente varios órdenes de magnitud, permitiéndole rectificar grandes densidades de corriente [25].

Desde el punto de vista práctico, directamente relacionado con el diseño de protecciones para sistemas eléctricos, se pueden distinguir tres regiones diferentes en la curva I-V del varistor:

<u>Región I:</u> A bajas corrientes (<10⁻⁴ A/cm²) o región de pre-ruptura es una región en la cual el comportamiento voltaje-corriente tiene una relación aproximadamente lineal y la corriente que circula a través del material, la corriente de fuga, es función de la temperatura.

<u>Región II:</u> La región no lineal o región de conmutación es altamente no lineal y prácticamente independiente de la temperatura. Esta región es el corazón del varistor donde hay una gran conducción de corriente con sólo un pequeño incremento en el voltaje.

<u>Región III:</u> La región de alta corriente (<10² A/cm²) o región de remonte ("up turn") es donde el varistor vuelve a tener un comportamiento lineal [21,25].

La transición entre el estado altamente resistivo y el estado conductor, que marca la entrada en el régimen de no-linealidad, tiene lugar para un determinado valor de voltaje denominado Tensión de Conmutación o Voltaje de Corte. El valor de este parámetro definirá el campo de aplicación del dispositivo varistor protector. En la práctica, sin embargo, resulta complicado determinar la localización exacta del voltaje de corte, debido principalmente a que no se produce un cambio brusco en el codo de transición de la curva *I*-*V*, de ahí que su definición difiera según los distintos autores [21].

En el régimen de no-linealidad la relación entre la corriente I y el voltaje aplicado V se expresa usualmente mediante la siguiente ley de potencia:

$$I = kV^{\alpha} \tag{4}$$

Donde \mathbf{k} es una constante de proporcionalidad que depende de la microestructura del material y está relacionada con la resistividad eléctrica del mismo, y α que es el coeficiente de no-linealidad. Si llevamos (4) a la forma lineal obtenemos la ecuación de una recta:

$$\log I = \alpha \log V + \log k \tag{5}$$

Así pues α es la pendiente de la ecuación (5), de ahí que podamos encontrar el valor de α a partir de dos mediciones I_1 e I_2 de la corriente que pasa por el varistor y los respectivos voltajes aplicados V_1 y V_2 :

$$\alpha = \left[\log I_2 - \log I_1 \right] / \left[\log V_2 - \log V_1 \right]$$
(6)

En una situación ideal, la anchura de la *Región I* debería ser reducida totalmente a cero de tal manera que hasta no alcanzar un determinado valor de voltaje, el varistor se comportase como un perfecto aislante. La *Región II* por su parte debería correr paralela al eje de abscisas y, de acuerdo entonces con la Ecuación 4, el exponente α tendería a infinito. En la práctica sin embargo, α es un número finito, y lo que se pretende es alcanzar un valor lo más elevado posible de dicho coeficiente de no-linealidad. En el caso particular, de los varistores basados en óxido de zinc, α suele presentar valores entre 20 y 100. Las características principales que por tanto se buscan en el diseño de un varistor son las propiedades no lineales o no-óhmicas en el modo conductor, así como la baja corriente de fuga en el modo resistivo bajo el voltaje nominal de funcionamiento del equipo al que se protege [21].

1.3.3 Fundamentos físicos de los varistores

La respuesta eléctrica no lineal de un varistor se asemeja a la de una unión *p-n* del tipo diodo Zener, en cuya interfaz se establece una barrera de potencial frente a la conducción eléctrica. En semiconductores policristalinos, semejantes uniones eléctricamente activas se producen en las regiones de borde de grano, de tal forma que cada borde de grano equivaldría una unión *n-p-n*, o *n-aislante-n,* con la consiguiente formación de una doble barrera de potencial eléctrico que impide el paso de corriente en ambas direcciones. De acuerdo con ello, en la morfología microscópica de un material policristalino con bordes de grano activos, se pueden distinguir diferentes regiones mostradas en la Figura 10.

1) Los bordes de grano que típicamente se extienden unas pocas monocapas atómicas y que forman regiones altamente aislantes a bajos voltajes con una resistividad de $\rho \ge 10^{12} \Omega \ cm$;

2) Las regiones de carga espacial que aparecen alrededor de los bordes de grano penetrando unos 50-100 nm hacia el interior del grano,

3) El interior de grano, que es un semiconductor tipo *n* con buena conductividad eléctrica ($\rho \le 0.1 \ \Omega \ cm$) y con propiedades similares a las del material sin interfaces.

Cada una de estas regiones se caracteriza por una estructura electrónica específica que interactúa con la de las otras contribuyendo a la estructura electrónica global y a las propiedades físicas macroscópicas del material [21, 25].



Figura 10. Representación esquemática de la microestructura de un semiconductor policristalino.

La formación de las barreras de potencial en los bordes de grano se explica con el Modelo de la Doble Barrera Schottky, y son consecuencia de la presencia de electrones atrapados en estados superficiales introducidos en el gap de bandas de energía del semiconductor. En una situación de equilibrio termodinámico, la energía que mantiene unido al electrón en un estado atrapado es la misma que la energía electrostática gastada en mover un electrón del interior de los granos al borde de grano. Los electrones atrapados forman una capa de carga negativa en el borde de grano que es neutralizada por una capa de sitios donadores cargados positivamente a ambos lados del borde de grano, dando lugar a la mencionada región de carga espacial o región de depleción *(depletion layer).* Como resultado aparece un campo electrostático en la zona que provoca la curvatura de las bandas de energía y con ello se origina la formación de una doble barrera Schottky de potencial en el borde de grano (ver Figura 11) [21].



Figura 11. Formación de la barrera Schottky de potencial en un borde de grano en varistores basados en ZnO. Φ_B es la altura de la barrera, d es la anchura de la zona de depleción, y n_t representa la carga atrapada en la interfase. E_V y E_C representan respectivamente el techo de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción del semiconductor dopado (ZnO) [23].

La altura de la barrera de potencial es función tanto de la densidad de estados superficiales como de la tensión aplicada a través de la misma, y de este modo se genera el comportamiento rectificador en el material: el transporte de portadores mayoritarios (electrones) a través de un borde de grano cargado es función del voltaje aplicado a través del mismo, o lo que es lo mismo, los electrones sólo tendrán energía suficiente para atravesar las barreras cuando se alcance un determinado valor del potencial V entre los electrodos del material: el voltaje de corte del varistor V_c [26]. De una manera simplificada, la variación de la altura de la barrera de potencial Φ_B con el voltaje aplicado se puede estimar mediante la siguiente expresión:

$$\Phi_B(V) \approx \frac{V_c}{4} \left(1 - \frac{V}{V_c} \right)^{1/2} \tag{7}$$

En principio, de acuerdo a la ecuación (7), la barrera disminuye con la diferencia de potencial aplicada, desde $\Phi_B = V_C/4$ a V=0, hasta $\Phi_B=0$ a $V=V_C$. Sin embargo esta evolución no es tan sencilla debido al efecto opuesto introducido por la carga atrapada en la interfase, es decir, por la ocupación de estados ligados de la interfase. Al disminuir la altura de la barrera por efecto del voltaje aplicado, nuevos estados de interfase pueden ser rellenados, de tal forma que la carga atrapada aumentaría y con ello la altura de la

barrera. Es decir, el aumento del voltaje aplicado incide en la altura de la barrera mediante dos efectos contrapuestos: un efecto directo que tiende a disminuir $\boldsymbol{\sigma}_{B}$ y otro indirecto que tiende a aumentar la carga atrapada y por tanto a aumentar $\boldsymbol{\sigma}_{B}$. A este fenómeno se le conoce con el nombre de anclaje de la barrera de potencial y el colapso de la barrera sólo se producirá cuando todos los estados de interfase hayan sido ocupados, lo cual es función del voltaje aplicado, pero también de la estructura de defectos específica del borde de grano [21,23].

1.3.4 Propiedades de los varistores basados en óxido de zinc

Para alcanzar un comportamiento varistor efectivo son necesarios ciertos requisitos tales como la existencia de barreras de potencial elevadas y bien ancladas, un alto nivel de dopaje y una movilidad suficientemente alta de los portadores. Semejantes condiciones se reúnen en numerosos semiconductores policristalinos como el Si, Ge, GaAs, GaP, InSb, SiC, TiO₂, SnO2, BaTiO₃, SrTiO₃, etc., pero en ninguno de estos materiales los efectos son tan pronunciados como en el caso del ZnO [23]. El óxido de zinc combina ciertas ventajas físicas y comerciales tales como un gap de energías grande, una estructura electrónica favorable de sus defectos de red, una movilidad electrónica aceptable, alta pureza y bajo valor, facilidad de procesamiento, etc., que explican su extraordinario éxito en la producción a gran escala de dispositivos supresores de voltaje.

El ZnO es un semiconductor tipo *n* con una estructura wurtzita (grupo P63mc) con empaquetamiento hexagonal compacto de iones O ²⁻ apilados a lo largo de la dirección [001], con los cationes Zn²⁺ ocupando la mitad de las posiciones tetraédricas. Se trata de una estructura relativamente abierta, con todas las posiciones octaédricas y la mitad de las tetraédricas desocupadas, que va a facilitar tanto la incorporación de dopantes externos a la red como la difusión de sus propios defectos intrínsecos [21].

La Figura 12 esquematiza un posible diagrama de niveles de energía para el ZnO, con los defectos formados termodinámicamente de forma natural ocupando niveles donadores y aceptores dentro del gap de energías prohibidas. Esta asociación de niveles de energía con los defectos intrínsecos del ZnO es algo que todavía no está establecido de una manera irrefutable. La notación de Kröger Vink define la siguiente

notación: *i=sitio intersticial, Zn=zinc, O=oxígeno y V=vacancia*. Los términos indican sitios atómicos y los superíndices indican cargas; un punto indica carga positiva, una prima indica carga negativa y una cruz indica carga cero. El número de cargas están en proporción a la cantidad de símbolos [18].



Figura 12. Niveles de energía formados en la banda prohibida del ZnO debido a los defectos puntuales [21].

Haciendo referencia a la Figura 12 se puede decir que los defectos donadores son: *Zni*··, *Zni*·, *Zni*x, *Vo*··, *Vo*·, *Vo* y los defectos aceptores son: *VZn''*, *VZn'*. Las energías de ionización de los defectos varían de ~ 0.05-2.8eV. A pesar de que en la actualidad se dispone de numerosas técnicas experimentales, tales como la espectroscopía transitoria de nivel profundo, la fotoluminiscencia o la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, con las que se puede medir la energía de estados electrónicos discretos, lo cierto es que al día de hoy, ni los propios defectos del ZnO ni el origen de los estados de interfase son conocidos; sin embargo, es sabido que las concentraciones relativas de los distintos tipos de defectos dependen fuertemente de la temperatura debido a las diferentes energías de ionización [21,18].

Aunque los defectos intrínsecos del óxido de zinc pueden resultar en la formación de barreras de potencial, la altura de la barrera y el grado de no-linealidad obtenidos son realmente bajos. Para obtener una repuesta aceptable desde un punto de vista tecnológico, la estructura del ZnO necesita ser modificada con la incorporación de ciertos dopantes externos; la carga atrapada en la interfase depende del nivel de dopaje y del tratamiento térmico empleados, lo cual indica que es la interacción de dichos defectos intrínsecos de la red del ZnO con especies químicas segregadas en los bordes de grano es la que permite obtener niveles apropiados de carga atrapada en la interfase como para construir materiales varistores altamente no-lineales [21].

Los estados aceptores de la interfase se obtienen añadiendo óxidos metálicos cuyo radio iónico sea superior al del Zn ²⁺ para que no entren en solución sólida dentro de la red del óxido de zinc y tiendan ser segregados a los bordes de los granos. Entre tales óxidos se encuentran el de praseodimio y de otras tierras raras, el de bario, e incluso los de cationes pequeños como el vanadio. Sin embargo, el que mejor contribuye a la formación del comportamiento varistor *("varistor forming dopant")* es el Bi₂O₃. De acuerdo con el diagrama de fases del binario ZnO-Bi₂O₃ ambos óxidos son prácticamente insolubles el uno en el otro además de que el bismuto induce estados electrónicos de superficie capaces de atrapar carga en la interfase ZnO-ZnO, contribuyendo eficazmente a la formación de la barrera de potencial. La identidad de tales estados no está completamente definida, pero es posible que se trate de vacantes de oxígeno creadas por la formación de enlaces de iones de bismuto con la superficie del ZnO, en manera similar a la coordinación Bi-O en el Bi₂O₃.

La incorporación de Bi₂O₃ provoca el comportamiento no - óhmico en el material, aunque el grado de no-linealidad alcanzado todavía es muy pobre, con valores de α de 2-4, debido a que la necesaria acumulación de oxígeno en los bordes de grano tan sólo es posible con dopaje simultáneo de bismuto y al menos un óxido de un metal de transición del periodo IV ya que, debido a su menor tamaño, estos cationes entran dentro de la red del ZnO y favorecen un aumento de la adsorción de oxígeno en la interfase por medio de mecanismos que todavía están por esclarecer. Experimentalmente los más eficaces para obtener buenas propiedades no lineales son manganeso y cobalto en su estado divalente, aunque su mecanismo de funcionamiento tampoco está muy claro todavía [21,28]. Níquel, cromo, metales del periodo V como itrio y niobio, o incluso metales alcalinos, también son habituales en las composiciones de varistores para favorecer la adsorción de oxígeno en la interfase [23]. Particularmente los óxidos de níquel (II) y de cromo (III), y otros como el óxido de aluminio (III) o el óxido de plata (I), también son empleados porque aumentan la estabilidad del dispositivo frente a la degradación eléctrica, impidiendo no sólo la difusión del oxígeno fuera del material, sino también la migración de iones zinc (II) intersticiales a la zona espacial de carga que podrían recombinarse con los estados de interfase y rebajar con ello la altura de la barrera de potencial.

Los dos aspectos microestructurales esenciales que controlan la respuesta no lineal en varistores basados en ZnO-Bi₂O₃ son la formación de bordes de grano activos enriquecidos en bismuto y el tamaño de los granos de óxido de zinc. Ya que la configuración de las barreras de potencial se ha desarrollado

adecuadamente con una transición abrupta entre el estado aislante y la región no lineal, y con una baja densidad de corriente de fuga, el voltaje de corte del varistor (y su capacidad para disipar la energía asociada al impulso eléctrico) resulta entonces directamente proporcional al número de bordes de grano por unidad de espesor e inversamente proporcional al tamaño de los granos de ZnO:

$$V_C = \frac{d}{G} V_B \tag{8}$$

Donde V_c es el voltaje de corte del varistor, d es el espesor del espécimen o distancia entre los electrodos, G es el tamaño medio de los granos de ZnO y V_B es el valor del voltaje a través de una barrera de potencial o un borde de grano individual que tiene un valor promedio de 2.5 V para un varistor convencional basado en ZnO [30]. De acuerdo con esto, la producción de dispositivos con un voltaje de corte específico se reduce a la obtención de unidades con el número apropiado de granos entre los electrodos, lo cual se consigue modificando el espesor del dispositivo, o bien, manteniendo constante dicho espesor a través de la microestructura del cuerpo cerámico, es decir, a través del tamaño de grano del ZnO. En este sentido, el control del tamaño de grano empleando dopantes que restrinjan la evolución microestructural del cerámico durante la etapa de sinterización, se convierte en un importante parámetro de procesamiento en la fabricación de varistores [29]. Concretamente, en sistemas basados en ZnO dopado con Bi₂O₃ dicha sinterización está marcada por la aparición de un líquido eutéctico hacia 740 °C. La fase líquida proporciona un camino de alta difusividad para el transporte de material que favorece la densificación del cerámico pero también provoca un crecimiento desmesurado y descontrolado (no homogéneo) de los granos de ZnO. Para controlar dicho crecimiento se añaden entonces nuevos dopantes a la composición del varistor como el SnO₂ que es el más efectivo, pero también otros como el Al₂O₃, TiO₂, BeO, o Li₂O, en diferentes combinaciones y con diferentes resultados.

En resumen, junto al mayoritario ZnO, un gran número de otros óxidos adicionales se encuentran presentes en la composición de varistores, a menudo en proporciones inferiores al 1 % en moles. La cantidad total de dopantes necesaria para alcanzar una concentración de donadores y unas condiciones de exceso de oxigeno propicias, se cifra en torno al 3-5% en moles del total.

1.3.5 Microestructura de los varistores basados en óxido de zinc

Los varistores se fabrican con polvos basados en óxido de zinc que son sinterizados para elaborar pastillas cerámicas. Durante este proceso, los óxidos metálicos se transforman en un cuerpo cerámico denso. En investigaciones realizadas sobre resistores no - óhmicos elaborados con cerámicos de ZnO, se ha encontrado que cuando se combina con los aditivos citados en la Tabla II se observan propiedades no - óhmicas comparables con las del diodo Zener. Estos aditivos son segregados a los límites de grano durante el proceso de sinterización [25].

Una propiedad de los varistores elaborados con óxido de zinc es que las características eléctricas están relacionadas estrechamente con la microestructura del material ya que cada grano de ZnO actúa como una unión semiconductora en el límite de grano. Una sección transversal se muestra en la Figura 13 la cual ilustra la microestructura del material donde los límites de grano de pueden observarse claramente [4].



Figura 13. Superficie pulida de un varistor de óxido de zinc donde se aprecian los granos de ZnO, los bordes de grano ricos en bismuto y partículas pequeñas conocidas como espinela [22].

La superficie de la fractura intercristalina sigue los bordes de grano de ZnO; las áreas brillantes entre los granos de ZnO son una capa intergranular rica en bismuto y otros aditivos que se acumulan entre los granos y forma una red continua. También se pueden observar unas partículas pequeñas conocidas como fase espinela [25]. Ya que el comportamiento eléctrico no-lineal ocurre en los límites de cada grano semiconductor de ZnO, se puede considerar al varistor como un sistema *"multi-unión"* compuesto de

muchas conexiones en serie y en paralelo de límites de grano. El tamaño promedio de grano y la distribución del tamaño de grano juegan un papel decisivo en el comportamiento eléctrico [29].

Es importante mencionar que los varistores de óxido metálico (*VOM*) consisten en un sistema formado por granos conductores de ZnO de tamaño promedio *d*, rodeados por una capa delgada de material intergranular de óxido dieléctrico. La corriente eléctrica fluye entre los electrodos como se indica en la Figura 14. Las características no - óhmicas varistor están relacionadas con los procesos que ocurren en los bordes de grano ZnO-ZnO [30].

La microestructura de los VOM's es considerablemente más compleja que la representación idealizada en la



Figura 14. Representación esquemática de la microestructura de un varistor óxido-metálico. Los granos del ZnO (de tamaño promedio d) están separados por fronteras intergranulares [15].

Figura 14 aunque si es posible definir en su microestructura componentes característicos [15]:

Granos: Fase predominante en los VOM's y formados de cristales del material base.

<u>Material intergranular</u>: Sólo se da en los varistores basados en ZnO. Está formada por fases diferentes al material base y rodea a los granos.

<u>Partículas</u>: Presentes cuando existen pequeñas fases diferentes a los granos. No son deseables porque representan un obstáculo para la conducción de los electrones.

Poros: Componentes también indeseables porque disminuyen los contactos grano-grano que originan la creación de barreras de potencial para el transporte electrónico; por ello se busca densificar el cerámico varistor para aumentar este número de contactos.

Aunque el mecanismo responsable de las desviaciones de la Ley de Ohm en los semiconductores cerámicos basados en óxidos metálicos no ha sido totalmente elucidado, existe una interpretación compleja del comportamiento de estos materiales por medio de un fundamento físico bien detallado que explica la conductividad, limitada por la interacción de los electrones de conducción y las barreras eléctricas en los límites de grano. En la Tabla IV se hace un resumen de las interacciones las cuales son tres:

Magnitud del Campo Eléctrico	Tipo de interacción
Вајо	Domina la emisión termoiónica de electrones sobre la barrera de potencial, dando un comportamiento de la corriente proporcional al voltaje (comportamiento clásico de un resistor que sigue la ley de Ohm, es decir, totalmente lineal).
Medio	Disminuye la altura de la barrera de potencial resultando en una emisión tipo Schottky donde log <i>l</i> es proporcional a <i>V</i> ^{1/2} .
Alto	La no-linealidad es mayor y la evidencia revela que se manifiesta un efecto túnel de barrera.

Tabla IV. Tipo de interacción entre electrones y las barreras de potencia eléctrico en los límites de grano[21].

Se han propuesto varios mecanismos de conducción, pero aún existe un poco de controversia respecto a la consistencia entre las predicciones teóricas y las mediciones obtenidas experimentalmente. También se ha intentado correlacionar la microestructura de los cerámicos policristalinos con los mecanismos de conducción y las propiedades eléctricas y se ha observado que la reducción del campo eléctrico aplicado está relacionada con el incremento del tamaño de grano del cerámico, por lo que se ha deducido que el número de barreras eléctricas efectivas decrece.

Debido a que la descripción de las barreras de potencial eléctrico escapa de los propósitos de la investigación del presente documento, sólo se considerarán las expresiones físicas presentadas en la sección 1.3.2 para el entendimiento del comportamiento corriente-voltaje característico de un varistor típico.

2. Elaboración de varistores basados en ZnO mediante métodos químicos

2.1 Diseño del experimento

Para realización de esta investigación se llevaron a cabo las etapas mostradas en la siguiente figura 15:



Figura 15. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para el procesamiento de los varistores cerámicos.

2.1.1 Materia prima

A continuación se presentan las características de los reactivos utilizados:

Compuesto	Pureza (%)	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/cm³)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (ºC)	Marca Comercial	
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O						Sigmo	
Nitrato de zinc hexahidratado	98	297.47	2.065	36	N/D	Aldrich	
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O							
Nitrato de bismuto pentahidratado	98	485.07	2.83	30	80	Sigma- Aldrich	
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O						Sigmo	
Nitrato de cromo nonahidratado	99	400.15	N/D	60	N/D	Aldrich	
C ₆ H ₁₅ NO ₃							Siamo
Trietanolamina (TEA)	98	149.19	1.124	21	193	Aldrich	
C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S							
Dodecilsulfato de sodio (SDS)	99	288.38	1.01	206	N/D	Fluka	
NaOH							
Hidróxido de sodio	98.9	40	2.1	323	1390	J.I. Baker	
HNO ₃	70	63.01	1.5	- 42	83	Fermont	
Ácido nítrico							
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O Nitrato de Cobalto Hexahidratado	98	291.02	2.49	56	N/D	Sigma- Aldrich	

Tabla V. Reactivos utilizados en la elaboración de los precipitados de Zn, Bi, Co y Cr.

Para elaborar las soluciones de los nitratos se utilizó agua desionizada con una resistividad de 18.2 MΩ cm⁻¹.

2.1.2 Método Controlled Double-Jet Precipitation

El método Controlled Double-Jet Pecipitation (*CDJP*) es una técnica sencilla para lograr la precipitación de partículas coloidales de óxido de zinc a partir de soluciones homogéneas ya que se pueden producir partículas con una pequeña distribución estrecha de tamaño y morfología uniforme [3].

Como regla, las condiciones que producen dispersiones uniformes tienden a ser restrictivas y requieren bajas concentraciones de reactantes, así que es deseable desarrollar métodos que puedan generar grandes cantidades de esos materiales. Una de esas técnicas es el Método de CDJP el cual ha sido primariamente utilizado en la industria fotográfica para la producción de cristales de halogenuros de plata de distribución estrecha de tamaños, hábito cristalino bien definido, composición precisa y epitaxia. El método CDJP también ha sido utilizado para generar cristales relativamente grandes de varias sales, incluyendo oxalatos metálicos y sulfatos [3].

Básicamente, el método CDJP consiste en introducir simultáneamente, mediante mangueras de teflón, una solución de nitrato de zinc y una solución de un agente que sea precipitante y dispersante a la vez, a velocidad de flujo constante controlado por bombas peristálticas. Estas soluciones se mezclan en un recipiente con agua desionizada a temperatura controlada y se agitan vigorosamente durante determinado tiempo para que se complete la precipitación del óxido de zinc. Ya que han precipitado las nanopartículas, se recuperan mediante centrifugación o filtrado y finalmente se lavan con agua y etanol. Después son secadas a 60 °C. En la Figura 16 se muestra una presentación esquemática del método.



Figura 16. Presentación esquemática del método Controlled Double-Jet Precipitation (CDJP) según Zhong y Matijević [3], donde se introducen simultáneamente soluciones de $Zn(NO_3)_2$ y trietanolamina (TEA) en un contenedor donde la mezcla se agita continuamente.

2.2 Desarrollo del experimento

A continuación se describe el procesamiento de los óxidos con los que se elaboran los varistores. El procedimiento utilizado tiene como base algunos resultados experimentales publicados previamente, pero adecuándolos a las condiciones y equipos del laboratorio.

2.2.1 Precipitación de los óxidos

2.2.1.1Precipitación del óxido de zinc (ZnO)

Se preparan 50 mL de una solución 0.02 M de Zn(II) a partir de nitrato de zinc hexahidratado (Zn(NO₃)₂.6H₂O) y 50 mL de una solución 1.6 M de trietanolamina TEA (C₆H₁₅NO₃) las cuales se calientan a temperaturas que oscilan entre los 60 y 90 °C. Después, se mezclan según el método CDJP utilizando un par de bombas peristálticas marca MasterFlex modelo 77201-60. Ambas soluciones se vierten en un vaso de precipitado que contiene con 50mL de agua desionizada con agitación y a la misma temperatura que la de las soluciones anteriores. Finalmente, la mezcla se agita 15 min manteniendo la temperatura constante y se filtra utilizando un sistema de vacío el cual esta integrado por un filtro de punta que esa conformado de una membrana con un poro de 100 nm y una botella recibidora de 500 mL de la marca Nalgene. El precipitado obtenido se lava con agua y etanol, después se deja secar a temperatura ambiente a fin de recuperar las partículas. El experimento se realiza a diferentes temperaturas y velocidades de adición para estudiar la influencia de estos parámetros en la morfología y tamaño de las partículas resultantes. También se estudia el efecto del tiempo de agitación después de completarse la mezcla, en el eventual crecimiento de partícula del precipitado.

2.2.1.2 Precipitación del óxido de bismuto (Bi₂O₃)

Para obtener el Bi₂O₃ mediante precipitación en medio acuoso acuosa, se tomó de referencia el trabajo realizado por Wei Li [31]. Para ello, se preparan 30 mL de una solución 0.05 M de Bi(III) a partir de nitrato de bismuto pentahidratado (Bi(NO₃)₃.5H₂O) y se mezcla rápidamente con 30 mL de una solución 0.05 M de ácido nítrico (HNO₃). Ya homogenizada la mezcla, se le agregan 20 mL de una solución 0.0001 M de dodecilsulfato de sodio (SDS) y se mezcla rápidamente con 50 mL de una solución 4 M de hidróxido de sodio (NaOH). Todo esto se realiza a temperatura ambiente y después la mezcla se calienta a 90 °C, agitando durante 2 horas. Eventualmente se agrega agua a 90 °C para que el precipitado no se seque. El producto se filtra, lava con agua y etanol, seca a temperatura ambiente para recuperar las partícula

2.2.1.3 Precipitación de trióxido de cromo (Cr₂O₃)

Para la obtención de la las nanopartículas de Cromo, fue necesario realizar un búsqueda en la literatura donde se manejo la misma especie química, que se vino empleando en los demás procedimientos, que fue el nitrato de Cromo nonahidratado [32]. Se prepararon 500 mL de una solución 0.1 M de Cr(III) a partir de nitrato de cromo nonahidratado (Cr(NO₃)₃.9H₂O) con un pH inicial de 3.38. Luego se agregaron lentamente 2.3 mL de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 4M llevando a la mezcla a un pH final de 10.36. Posteriormente el precipitado se filtró y lavó con agua desionizada. Finalmente se secó a 60 °C durante 2 h.

2.2.1.4 Precipitación del óxido de cobalto (Co_3O_4)

Para obtener las nanopartículas de Co₃O₄ por medio de una precipitación acuosa, se realizo una búsqueda en la literatura donde se obtuvo un indicio de cómo poder sintetizar estas partículas [33] se efectúo de la siguiente manera se realizo una solución de Nitrato de Cobalto hexahidratado a una concentración de 0.06 M, se hizo reaccionar con cierta cantidad de hidróxido de sodio (NaOH) 4 M, obteniéndose el precipitado, el cual se lava con agua y etanol. Se seca a temperatura ambiente y finalmente se da un tratamiento térmico al precipitado a una temperatura de 225 °C por 5 horas en una mufla marca Barnstead/Thermolyne.

2.3 Mezcla de óxidos

Ya que se han obtenido los polvos nanométricos de cada uno de los cuatro óxidos requeridos, se preparan mezclas de ellos para determinar la proporción más conveniente para obtener un material con propiedades varistoras. Para ello se proponen 6 diferentes mezclas cuyas proporciones en peso se muestran en las tablas VI para el cromo y VII para el cobalto; en la tabla VIII es una combinación de los dos dopantes y el material base; las cuales son homogenizadas en un molino planetario cada una de las mezclas con una carga de 5 gramos en total con 15 bolas de acero inoxidable, con una velocidad de 180 rpm con un tiempo de 20 min. Posteriormente, las mezclas son analizadas mediante diferentes técnicas experimentales y, en base a esos resultados, se elige la proporción de óxidos más adecuada para su caracterización eléctrica.

	%w ZnO	%w Bi ₂ O ₃	%w Cr ₂ O ₃
Mezcla 1:	92.5	7.5	0
Mezcla 2:	91.25	7.5	1.25
Mezcla 3:	Mezcla 3: 90.0		2.5
Mezcla 4: 88.75		7.5	3.75
Mezcla 5: 87.5		7.5	5.0
Mezcla 6: 85.0		7.5	7.5

Tabla VI. Proporciones en peso de óxido de cromo para elaborar las mezclas de polvoscon los que se consolidan los varistores.

Tabla VII. Proporciones en peso de óxido de cobalto para elaborar las mezclas de polvos con los que se consolidan los varistores.

	%w ZnO	%w Bi ₂ O ₃	%w Co ₃ O ₄
Mezcla 1:	92.5	7.5	0
Mezcla 2:	91.25	7.5	1.25
Mezcla 3: 90.0		7.5	2.5
Mezcla 4:	88.75	7.5	3.75
Mezcla 5:	87.5	7.5	5.0
Mezcla 6:	85.0	7.5	7.5

	%w ZnO	%w Bi ₂ O ₃	%w Co ₃ O ₄	%w Cr ₂ O ₃
Mezcla 1:	88.75	7.5	0	3.75
Mezcla 2:	86.25	7.5	2.5	3.75
Mezcla 3:	85.0	7.5	3.75	3.75
Mezcla 4:	83.75	7.5	5.0	3.75

 Tabla VIII. Proporciones en peso de cada uno de los óxidos para elaborar las mezclas de polvos con los que se consolidan los varistores.

2.4 Compactación de los polvos

Consolidación de las pastillas con las que se elaboran los varistores se realiza en una Maquina Universal de Ensayos Mecánicos marca Acco Riehle modelo 60-HD-22 empleando un dado y una válvula de acero como molde. Las pastillas elaboradas tienen un diámetro de 8.65 mm y 1.9 mm de espesor se elaboran con 0.4000 g de la mezcla correspondiente, obteniéndose muestras de corte cilíndrico. Las pastillas en verde (sin sinterizar) tienen un peso promedio de 0.3750 g, perdiéndose en promedio un 6.25 % del polvo después de la compactación. Después de elaborar cada pastilla el molde se limpia con acetona grado reactivo Fermont®.

2.5 Sinterización

Después de obtener las pastillas en verde, se colocan en un recipiente de alúmina para introducirlas en el centro de un horno tubular Lindberg Blue modelo STF55433 para llevar a cabo la sinterización. El horno está equipado con un par de tapones manufacturados en Nylamid® que se ajustan con empaques plásticos (o-rings) de alta temperatura. Dichos tapones cuentan con salidas donde se conectan tubos plásticos que permiten el flujo constante de gas argón a fin de realizar la sinterización de las pastillas bajo una atmósfera inerte. El horno realiza un ciclo térmico que se determina al realizar estudios del comportamiento térmico de cada uno de los cuatro óxidos involucrados en la fabricación de los varistores.

2.6 Elaboración de los varistores

2.6.1 Contactos eléctricos

Cuando las pastillas se han enfriado después de sinterizadas las pastillas, es necesario adaptarles un par de terminales conductoras para realizar la caracterización eléctrica. La secuencia para realizar esto se muestra en la Figura 17 y describe a continuación: a) la superficie cilíndrica de las pastillas se recubre con una delgada cinta de Teflón® para evitar que el recubrimiento metálico la ensucie y se establezca contacto eléctrico entre ambas caras de la pastilla, b) luego se recubren con oro las dos caras de la pastilla utilizando una recubridora de oro marca JEOL modelo JFC-1100, c) se aplica una capa de tintura de plata en ambas superficies y se deja reposar hasta que seque; d) se adhieren con pegamento de plata los electrodos de alambre de cobre como terminales conductoras al varistor para que pueda integrarse a algún circuito; para ello, se retira la cinta protectora de Teflón® e) se trata térmicamente a 120 °C durante 1 h en una mufla marca Barnstead Thermolyne modelo 1400 a fin de que la mezcla endurezca y adhiera firmemente los electrodos. Con esto ya está listo el varistor para aplicarle el encapsulado final.



Figura 17. Secuencia para colocar los contactos eléctricos a los varistores: a) protección de las orillas con cinta de Teflón[®], b) recubrimiento de oro sobre ambas superficies de la pastilla, c) aplicación de una capa de tintura de plata, d) retiro de la cinta de Teflón[®] y aplicación de las terminales conductoras adheridas con pegamento de plata y por ultimo e) tratamiento térmico a 120 ºC por una hora para ayudar al secado de la superficie de cada lado del varistor.

2.6.2 Encapsulado

La resina grado eléctrico se prepara según las instrucciones marcadas por el fabricante y después los varistores se sumergen un par de veces en ella hasta que el cerámico queda completamente cubierto. Posteriormente se deja reposar hasta que este seco (ver Figura 18).



Figura 18. Secuencia esquemática del encapsulado del varistor en resina grado eléctrico: a) se sumerge un par de veces en la resina líquida y b) se deja reposar a temperatura ambiente hasta que seca completamente.

3. Caracterización química, microestructural y eléctrica de los materiales obtenidos

Las propiedades físicas, químicas, térmicas, etc., de los varistores están determinados por la estructura interna que poseen. Mediante técnicas de caracterización podremos analizar las materias primas y los varistores y discutir los resultados que nos ofrecen estas técnicas y determinar de cómo están conformados.

En este capitulo se describen las técnicas instrumentales que se emplearon para caracterizar en el presente trabajo que son las siguientes: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Análisis Termogravimétrico (ATG), y Espectroscopia Infrarroja (EIR).

3.1 Caracterización de los polvos de óxido.

3.1.1 Caracterización de los polvos por difracción de rayos X

La difracción de los rayos X (DRX) es la herramienta mas común para la caracterización de sólidos cristalinos, ya que se pueden diferenciar las estructuras cristalinas que se encuentren presentes en el material [34] En esta técnica se emplea un haz de rayos X monocromáticos, con una longitud de onda λ que produce una reflexión en una familia de planos cristalinos. Lo anterior se cumple si se satisface la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{9}$$

Donde *n* es un número entero, λ es la longitud de onda, *d* la distancia entre los dos planos paralelos sucesivos y q el ángulo de incidencia y reflexión de los rayos X sobre el plano considerado [34]. Como se muestra en la figura 19.



Figura 19. Esquema de obtención de difracción de rayos X.

Cada sólido cristalino tiene un patrón de difracción de rayos X característicos debido a que la posición de los picos depende del tamaño de la celda unitaria y la intensidad de la línea depende del factor de dispersión del átomo presente y su correspondiente factor de estructura.

Se empleo un Difractómetro de Rayos X (DRX) marca Rigaku, modelo DMAX 2200. El objetivo de usar la técnica de DRX en este trabajo, fue determinar la cristalinidad de los óxidos sintetizados y del cerámico consolidado y sinterizado. Las condiciones empleadas para obtener cada los difractogramas se muestran en la Tabla IX:

Fuente:	Cu Kα1 1.54059 nm	
Voltaje y Corriente:	36 KV 30 mA	
Portamuestras:	Acrílico, Aluminio	
Ángulo de Barrido:	10° - 80°	
Velocidad de Barrido:	1.0°/min.	
Incremento:	0.01°	

Tabla IX. Condiciones de operación del difractómetro Rigaku DMAX 2200 paraobtener los difractogramas de los óxidos obtenidos.

Para la observación de las muestras solo fue necesaria para los varistores con una preparación metalográfica, la cual consiste en pulir la superficie con lijas de agua, y por ultimo pulir con un paño con pasta de alumina de 0.5 µm.

3.1.2 Caracterización microestructural mediante MEB y MET

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica analítica no destructiva donde la combinación de la alta resolución espacial, profundidad de campo y el sistema de análisis químico la hace una herramienta ideal con la cual se pueden examinar e interpretar las microestructuras de los materiales [35].

Esta técnica se basa en incidir un haz de electrones (figura 20) sobre la muestra en una cámara de vacío. La interacción del haz de electrones con la muestra produce una gran variedad de emisiones, usadas para crear las imágenes como se observa en la figura 21. Cada una de estas señales provienen de diferentes volúmenes de la muestra tales como son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.





Figura 20. Esquema del funcionamiento del MEB.

Figura 21. Las interacciones generadas con el haz de electrones y la muestra.

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estemos estudiando, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV(electronvoltios).

La intensidad de la señal de retrodispersados, depende del numero atómico del material (a mayor numero atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atomico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico.

Se empleo un microscopio marca Phillips modelo XL30 fue de 20 y 30 kV y se realizaron análisis cualitativos con un Analizador por Energía Dispersiva de rayos X (EDX) marca EDAX acoplado al MEB. El objetivo de emplear el MEB fue determinar tamaño de partícula de algunos precipitados y analizar la microestructura de los varistores elaborados Para poder utilizar esta técnica se prepararon metalográficamente las muestras y se recubrieron con oro.

Por otra parte, el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) es un instrumento en el que se hace pasar un haz de electrones (figura 22) a través de un espécimen ultra delgado para que interactúe con él y forme una imagen enfocada y magnificada sobre una pantalla fluorescente, un monitor sobre una película fotográfica o incluso en una película fotográfica mediante una cámara [36].



Figura 22. Esquema de la formación de la imagen en el microscopio electrónico de transmisión.

Durante esta investigación, el MET fue utilizado para determinar la morfología, el tamaño de partícula y la dispersión de los óxidos obtenidos. Con las mediciones de tamaño de partícula se elaboran histogramas para determinar el tamaño promedio de partícula de los precipitados obtenidos.

Las micrografías de transmisión se obtuvieron con un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM1230. Las partículas se montan en rejillas de Cu con recubrimiento de grafito. El voltaje de trabajo fue de 100 kV, a fin de obtener imágenes a partir de las cuales sea posible medir el tamaño promedio de por lo menos 300 partículas para, finalmente, determinar el tamaño promedio de partícula de la muestra.

3.1.3 Estudio térmico-diferencial de los polvos

El Análisis Térmico Diferencial (ATD) caracteriza el comportamiento de los materiales en función de la temperatura, calentando en un horno en atmósfera inerte o de oxígeno a velocidad programada, e incrementando en forma simultánea tanto la temperatura de la muestra como la temperatura de la referencia. Cuando la muestra sufre alguna transformación de fase en donde se absorbe o libera energía, se produce una variación en el flujo de calor que induce a una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia y, por medio de un algoritmo, la computadora calcula el cambio en entalpía (Δ H) de la transferencia. La técnica ATD se utiliza en esta investigación para determinar las temperaturas de transformación de los materiales con los que se elaboraron los varistores y con ello elegir la temperatura de sinterización adecuada que permita retener ciertas estructuras cristalinas en el material [37].

Las partículas de los óxidos se someten a un programa de calentamiento en un Analizador Térmico Diferencial (ATD) marca Perkin Elmer modelo DTA 7, en un rango de temperatura de 30 a 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de argón usando alúmina como material de referencia. Con esto se determinan las temperaturas donde los óxidos obtenidos sufren cambios estructurales, a fin de determinar la temperatura de sinterización adecuada que debe aplicarse a la mezcla de estos materiales cuando se obtengan los varistores.

3.1.4 Espectroscopia infrarroja (EIR)

Con la espectroscopia infrarroja (EIR), se puede identificar un compuesto, e investigar la composición de una muestra. Provee información sobre las estructuras moleculares ya que los enlaces químicos vibran a frecuencias específicas, correspondientes a ciertos niveles de energía, fuerzas del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo, por lo cual las frecuencias vibracionales pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace. Es particularmente útil para determinar los grupos funcionales presentes, permitiendo cuantificar a los componentes, y conocer la estereoquímica [38].

Las propiedades ópticas infrarrojas de una muestra dependen de la forma, tamaño, y estado de agregación de las partículas. Estas propiedades resultan de la carga de polarización inducida a las superficies de las partículas, por un campo electromagnético externo cuando las dimensiones de las partículas son más pequeñas que la longitud de onda, de la radiación incidente [38]. La región infrarroja del espectro electromagnético, está comprendida entre la longitud de onda de 0.78 – 100 µm. La región mas útil para la caracterización y en la que se presentan los modos vibracionales fundamentales es entre 2.5 a 25 µm (4000 – 400 cm⁻¹) [38]. Cuando una muestra es irradiada con luz infrarroja, el sólido puede transmitir, absorber o dispersar la radiación incidente. La radiación infrarroja absorbida, usualmente excita las moléculas hacia los estados vibracionales de mayor energía.

En este trabajo, se utilizó un Espectrómetro Infrarrojo marca Perkin - Elmer modelo Spectrum GX para determinar los grupos funcionales presentes, permitiendo de esta manera cuantificar los componentes moleculares presentes en el material. Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata, se tomo una pequeña cantidad de muestra, del orden de miligramos, y fue dispersada en KBr.

3.2 Caracterización eléctrica de los varistores

3.2.1 Obtención de las curvas I-V

Las curvas de I - V se obtienen por medio de un electrómetro es un instrumento eléctrico para medir la carga eléctrica o la diferencia de potencial eléctrica. Hay muchos diversos tipos, extendiéndose de los instrumentos hechos a mano y los dispositivos electrónicos de alta precisión. Los electrómetros modernos basados en el tubo de vacío o la tecnología de estado sólido se pueden utilizar para medir corrientes extremadamente pequeñas del rango del femtoampere.

Se empleo un electrómetro / medidor de alta resistencia, marca Keitheley modelo 6517 A y una fuente poder modelo 6521A DC Power Supply marca Hewlett Packard de 1000V – 200 mA. El circuito utilizado se muestra en la Figura 23.



Figura 23. Circuito utilizado para la caracterización eléctrica de los varistores.

El proceso de caracterización eléctrica del varistor consiste en aplicar voltajes que parten de cero hasta llegar al punto donde ocurre la saturación del varistor. Durante el barrido de voltajes se obtienen corrientes, del orden de los nanoampers. Durante la caracterización, la variable independiente fue el voltaje aplicado v y la variable de respuesta fue la corriente eléctrica (*I*).

Las curvas de Densidad de Corriente J (*mA/cm²*) – Campo eléctrico *E* (*V/cm*). Son graficadas en escala logarítmica base diez. A partir de las graficas se logro determinar varios datos importantes a cerca del comportamiento de varistor, como fue identificar las tres zonas conforman las curvas *I-V y J-E*: zona de condiciones normales de operación o de pre-ruptura, zona de protección o zona de conmutación y zona de saturación o región de remonte.

En la zona de protección se obtiene el Voltaje de ruptura (V_R) y el correspondiente Campo Eléctrico de ruptura (E_R) De la zona de protección se obtiene la ecuación de la recta ajustada y el recíproco de la pendiente es el Coeficiente de No Linealidad (α). En la zona de saturación se obtiene el Voltaje de Saturación (V_s) y su correspondiente Campo Eléctrico de Saturación (E_s). Esté es el voltaje más elevado que puede tolerar el electrómetro de alta resistencia para evitar algún daño sobre el equipo.

Posteriormente se hizo un análisis individual de cada mezcla para determinar el voltaje de ruptura V_R a partir de la curva *I* - *V*, y luego la constante de no-linealidad α a partir de la zona lineal de la curva *J* - *E*.

4 Resultados y Discusión

4.1 Precipitación de partículas nanométricas de ZnO

Los modelos definidos indican que para alcanzar un comportamiento de varistor efectivo son necesarios ciertos requisitos tales como la existencia de barreras de potencial elevadas y bien ancladas, un alto nivel de dopaje y una movilidad suficientemente alta de los portadores. Estas condiciones las cumplen muchos semiconductores policristalinos, Si, Ge, GaAs, SiC, TiO₂, ... pero ninguno de estos materiales los efectos son tan pronunciados como el caso del ZnO [21]. El óxido de zinc combina ciertas ventajas físicas y comerciales tales como un gap de energías grande, una estructura electrónica favorable de sus defectos de red, una movilidad electrónica aceptable, alta pureza y bajo costo, facilidad de procesamiento, etc., que explican su extraordinario éxito en la producción de varistores.

En la precipitación homogénea de compuestos inorgánicos, los precursores de la formación de una fase solida son, como regla, uno o más complejos solubles. Controlando la cinética de las reacciones de complejación durante la precipitación, es posible conseguir brotes de núcleos que estarán en condiciones de crecer uniformemente dando lugar a partículas con distribución de tamaño estrecha. Si los solutos constituyentes se generan a una velocidad apropiada, su difusión en los núcleos existentes conducirá al mínimo incremento en la energía libre total de la dispersión y la carga generada en las partículas así producidas prevendrá su agregación.

La hidrólisis forzada se emplea en la preparación de óxidos metálicos coloidales o compuestos metálicos básicos con la ventaja de que muchos iones metálicos hidratados (especialmente de cationes polivalentes) tienen la facultad de desprotonarse rápidamente en soluciones acuosas a altas temperaturas. Ya que las especies hidrolizadas se encuentran en un estado intermedio de la precipitación de los hidróxidos correspondientes, es posible generar partículas uniformes simplemente calentando las soluciones salinas metálicas. En este proceso, el pH y la naturaleza de los aniones tienen un rol dominante, ya que este último puede afectar solamente la morfología de la partícula sin formar parte de la fase solida. Debe mencionarse que las reacciones de complejación en soluciones salinas metálicas son grandemente afectadas por cambios menores en los parámetros experimentales tales como la temperatura, el pH, y la naturaleza y concentración del anión [39] como se pudo observar durante los experimentos realizados en este trabajo.

La síntesis de partículas a partir de soluciones homogéneas involucra nucleación y crecimiento, es esencial ser capaces de crecer partículas de un tamaño especifico y después detener su crecimiento, para ello, la estrategia a seguir es utilizar un solvente que sea fuertemente absorbido por las partículas para que su crecimiento se inhabilite
rápidamente después de su nucleación y que también sea capaz de restringir su tamaño de partícula. La nucleación generalmente ocurre vía una simple reacción de precipitación a partir de una solución homogénea. La síntesis de los óxidos metálicos usualmente involucra la reacción de una sal metálica soluble con un ion hidróxido o agua. La reacción para la nucleación a partir de una sal metálica divalente (MX2) es de la forma:

$$MX_2 + 2YOH \to MO(s) + 2Y^+ + 2X^- + H_2O$$
 (10)

Donde X representa al anión. El crecimiento en soluciones acuosas usualmente procede rápidamente con la formación de partículas relativamente grandes. En los solventes no acuosos, el crecimiento es generalmente mucho más lento, permitiendo la síntesis controlada de nanopartículas [40].

Como regla, las partículas uniformes en forma (y en algunos casos en tamaño) se obtienen solo dentro de cierto rango de concentraciones de los reactantes. La Figura 24 ilustra los dominios donde se generan partículas bien definidas en presencia de tres bases Trietalonamina (TEA), etilendiamina (En) y NH4OH, después de una hora de agitación a 90°C. La precipitación también toma lugar fuera de las áreas marcadas, a menores concentraciones de Zn(NO₃)2. La forma y tamaño de las partículas generadas en los dominios marcados varían con la naturaleza de la base y de las concentraciones relativas de los reactantes [41].



Figura 24. Dominios de composición de partículas bien definidas formadas en soluciones que contienen nitrato de zinc y TEA-trietanolamina, En-etilenediamina y NH_4OH como bases, tratadas térmicamente a 90°C por 1 h [41].

4.1.1 Caracterización de los precipitados de ZnO

La adaptación del método de Precipitación Controlada de Doble – Jet para obtención de las nanopartículas de de ZnO a tres diferentes velocidades de reacción generadas a partir de diferencias en el flujo de alimentación del sistema, utilizando Zn(NO₃)2·6H₂O a una concentración de 0.02 M y Trietanolamina (TEA) a una concentración de 1.6 M, como se muestra en la figura 25 como se describió en la sección 2.2.1.1.



Figura 25. Sistema de laboratorio para reproducir las condiciones del método Controlled Double-Jet Precipitation para producir ZnO.

Se realizaron pruebas a diferentes velocidades de vertido de los componentes para evaluar la influencia de este parámetro en el tamaño y forma de los precipitados. Las velocidades a las cuales se realizaron los experimentos se muestran en la tabla X.

Flujos	Trietanolamina (TEA)	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O		
Flujo lento	3.0 ml/min	9.0 ml/min		
	t = 20.2min	t = 5.6 min		
Flujo regular	3.0 ml/s	9.0 ml/s		
	t = 20.2 s	t = 5.6 s		
Flujo rápido	33.3 ml/s	100 ml/s		
	t = 1.82 s	t = 0.5 s		

 Tabla X. Velocidades obtenidas a diferente flujo de alimentación.

Se presentó un resumen en las tablas XI, XII y XIII a tres flujos de trabajo en la cual se observaron las morfologías obtenidas con las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y la Microscopia Electrónica Transmisión (MET). El histograma que muestra la distribución del tamaño de la partícula obtenido a partir de la medición 300 partículas observadas en el MET con los mismos aumentos en todos los casos para cada temperatura reportada.



 Tabla XI. Obtención de partículas de ZnO a flujo lento (3.0 ml/min. - 9.0 ml/min.).



 Tabla XII. Obtención de partículas de ZnO a flujo regular (9.0 ml/s - 3.0 ml/s).



 Tabla XIII. Obtención de partículas de ZnO a flujo rápido (100 ml/s - 33.3 ml/s).

Se observo que a partir de las micrografías que la forma y el tamaño de las nanopartículas depende fuertemente de la velocidad de adición de las soluciones de nitrato de zinc y TEA. Ha sido visto que el tamaño de partícula es inversamente proporcional al flujo.

La lenta adición de los reactantes nos proporciona un tamaño de partícula más grande y diferentes tipos de morfología dependiendo de la temperatura de trabajo como se muestra en la corrida del flujo lento en la tabla XI. A esta velocidad (3.0 ml/min - 9.0 ml/min) se debe considerar la cinética de reacción, la forma en la que se presenta la nucleación de las partículas para entender de qué manera se originan las diferentes morfologías encontradas; se reportan geometrías esféricas a una temperatura (60 °C), hexagonales a 70 °C y filamentar a 80 y 90 °C. Es notable además como el tamaño de partícula se incrementa a medida que va aumenta la temperatura.

En las tablas XII y XIII se reportan flujos de (9.0 ml/s - 3.0 ml/s) y (100 ml/s - 33.3 ml/s) Respectivamente, aquí se observa una rápida adición de los reactantes obteniéndose una morfología de las partículas de ZnO relativamente similares entre sí.

Pero se encuentran diferencias a temperaturas bajas en el flujo regular (9.0 ml/s - 3.0 ml/s) vea la tabla XII, a medida que se aumenta la temperatura se fue refinando el tamaño de éstas, cabe mencionar que en las temperaturas de 60 y 70°C se encontraron algunas partículas facetadas.

En la corrida del flujo más rápido (100 ml/s - 33.3 ml/s.) véase la tabla XIII, en todas las temperaturas de trabajo se obtuvieron morfologías esféricas de menor tamaño que en los casos de flujo lento y regular, el tamaño de las partículas se fue reduciendo a medida que se iba aumentado la temperatura, esto concuerda con el efecto Gibbs – Thompson [42]. La precipitación de las partículas de ZnO puede deberse a la generación de subunidades de ZnO. Existen dos posibles mecanismos involucrados en la agregación de las partículas: la difusión limitada y la reacción limitada [43]. Las subunidades tienden a romper la barrera de energía entre ellas y se da el crecimiento de la partícula, la agregación es rápida y la velocidad es limitada por la proporción difusional de las subunidades coloidales. Entonces la alta concentración de pequeños cristales son agregados a una partícula como se observa en la micrografía de la figura 26, donde se puede apreciar el tamaño de las subunidades de ZnO como se van aglomerando para dar lugar a una partícula, se encuentran en un tamaño de 12 a 20 nm las subunidades.



Figura 26. Observación de las subunidades de ZnO para la conformación de las partículas de ZnO.

Resumiendo la información se elaboró la tabla XIV respecto al tamaño de partícula que se obtuvieron en los tres flujos de trabajo se observó que a medida que se iba incrementando la velocidad de entrada de los reactivos se disminuía el tamaño de la partícula de ZnO como se observa en la figura 27.

Temp. °C	Flujo lento	Flujo regular	Flujo Rápido		
	(9.0 ml/min 3.0 ml/min.)	(9.0 ml/seg 3.0 ml/seg.)	(100 ml/seg 33.3 ml/seg.)		
60	596	451	304		
70	666	363	183		
80	670	336	156		
90	700	303	103		

Tabla XIV. Comparación de tamaños promedios a diferentes flujos de reacción para ZnO.

Se logró reducir el tamaño de partícula en un 680% aproximadamente en las condiciones de 90°C de flujo lento donde obtuvo un tamaño de partícula promedio de 700 nm (morfología de filamentos) a diferencia del flujo rápido donde se logró reducir a 103 nm (morfología esférica).



Figura 27. Grafica comparativa de los tamaños promedios de la partícula de ZnO

Para comprobar si el tiempo es un factor determinante en la formación de la morfología de las partículas o en el tamaño de la misma, se decidió monitorear el crecimiento de una temperatura de 90 °C con un flujo de reacción de Zn(NO₃)₂ a 100 ml/s – TEA a 33.3 ml/s, se encuentra que el tiempo no influye en el crecimiento de la partícula como se muestra en la figura 28.



Figura 28. Seguimiento del crecimiento de la partícula a temperatura de 90 °C y flujo de reacción de Zn(NO₃)₂ 100 ml/s – TEA 33.3 ml/s. Respecto al tiempo.

Se decidió hacer un análisis morfológico de todas las especies obtenidas con los flujos de trabajo para encontrar el área superficial de las partículas, donde se presume que las de área superficial mayor son las partículas esféricas, así que se hizo un estudio con la serie del flujo lento y rápido donde se aprecian claramente las diferencias de morfología. Para el análisis se obtuvo un valor promedio de una partícula esférica, se le midió el área superficial la cual fue utilizada como referencia para cada morfología ya sea hexagonal, cuadrada o elipsoidal; se construyó un polígono inscrito en una circunferencia, como se muestra en la figura 29, con esto se obtuvo el área superficial de cada una de ellas.



Figura 29. Representación esquemática de un polígono inscrito.

En la figura 30 se compara el flujo más lento respecto al flujo más rápido donde se ve observa que el flujo rápido es constante a diferencia de flujo lento donde el factor va disminuyendo debido a la morfología de que va presentando.



Figura 30. Análisis morfológico a los diferentes flujos de reacción.

Se realizó la difracción de rayos X, los resultados fueron similares en todos los casos por lo tanto solo se discutirá el de 90°C con un flujo de reacción de Zn(NO₃)₂ 100 ml/s – TEA 33.3 ml/s, como se muestra en la figura 31, donde se realizó un barrido de 20 a 75 con un ángulo 20, se identificó una sola fase cristalina que es ZnO coincidente con la tarjeta número JCDPS 036-1451. Presenta una estructura cristalina hexagonal compacta del tipo wurtzita, tiene el grupo espacial P6₃mc [44], donde se identificaron los planos que están difractando del ZnO nanométrico obtenido a partir de la precipitación controlada de doble jet.



Figura 31. Patrón de difracción del ZnO nanométrico a Flujo rápido 100 ml/s – TEA 33.3 ml/s.

El siguiente análisis que se realizo a la muestra fue análisis térmico diferencial (ATD), el propósito de esta prueba fue determinar si presentaba alguna transformación o descomposición de alguna impureza presente en las nanopartículas de ZnO. Como se presenta en la figura 32. A una temperatura de 100 °C aproximadamente se evidencio, un pico endotérmico que representa la eliminación del agua presente en la muestra, no existiendo otra reacción, más que la sinterización del ZnO.



Figura 32. Termograma de calentamiento de ZnO de 25 °C a 1100 °C.

El espectro de infrarrojo se mostro en la figura 33, del ZnO nanométrico se observaron algunas bandas de absorción características del compuesto aquí se observa que algunos de los valores obtenidos tienen una ligera discrepancia con los reportados en la literatura 1633, 1555, 1384, 970, 833, 679 y 566 cm⁻¹ [45,46].



Figura 33. Espectro infrarrojo de las nanopartículas de ZnO.

4.2 Obtención de partículas nanométricas de Bi₂O₃

Sin duda uno de los mejores contribuyentes para la formación de un comportamiento varistor es el Bi₂O₃ [47]. De acuerdo con el diagrama binario ZnO – Bi₂O₃, ambos óxidos son prácticamente insolubles el uno en el otro. El bismuto contribuye a la formación de la barrera de potencial, por otra parte provoca la aparición del comportamiento noóhmico en el material, pero el grado de no- linealidad es todavía muy pobre. Existen métodos con los cuales se han realizado con éxito la síntesis de nanocristales esféricos de Bi₂O₃ monodispersos en donde se precipitan de manera controlada partículas inorgánicas a partir de sus precursores moleculares en presencia de ligados orgánicos, los cuales son adsorbidos sobre la superficie de los nanocristales, controlando los hábitos de crecimiento cristalino, proporcionando estabilización y previniendo la agregación [31].

4.2.1 Caracterización de los precipitados de Bi₂O₃

La obtención de las nanopartículas de Bi₂O₃ se elaboraron a partir del método descrito en la sección 2.2.1.2 terminado el procedimiento se procedió a la caracterización del precipitado lo primero fue llevarlo a un análisis de DRX como se muestra en la figura 34.



Figura 34. Patrón de difracción de nanopartículas de Bi₂O₃

El análisis por DRX realizado al precipitado demostró que existen dos fases de óxido de bismuto las cuales fueron identificadas como α – Bi₂O₃ por la tarjeta No. 041-1449 y la fase ω – Bi₂O₃ con la tarjeta 050-1088. La primera fase presenta una estructura cristalina monoclínica, con un grupo espacial P2₁/c, y la segunda fase tiene una estructura

cristalina triclínica, estando en mayor proporción la primera fase, sin detectarse la presencia de hidróxido de bismuto, ya que es una impureza muy frecuente por el método de obtención de las nanopartículas. [47].

Debido a que en la literatura se reporta que el Bi₂O₃ puede presentar polimorfismo [48, 49], se procedió a realizar un estudio de las eventuales transformaciones de fase. Se realizo un calentamiento mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD). Además, se adjuntan fotografías del cambio en la coloración de las partículas del precipitado a algunas temperaturas seleccionadas como se muestra en la figura 35.



Figura 35. Termograma de las partículas de Bi₂O₃ donde se observa la evolución en la coloración de los polvos.

En esta gráfica se puede observar un pico exotérmico a 225 °C que corresponde a la descomposición del dodecilsulfato (SDS) y después un gran pico endotérmico a 740 °C donde el Bi₂O₃ presenta una transformación de fase de su fase α - monoclínica a su fase δ - cúbica centrada en las caras. Finalmente se observa otro pico endotérmico a 824 °C que es la temperatura de fusión del Bi₂O₃.

Las micrografías obtenidas por MET de la nanopartículas de Bi₂O₃ presentaron una morfología esférica como se aprecia en la figura 36, teniendo esto se procedió a la obtención del tamaño de partícula promedio contabilizando 300 partículas, dando como resultado 40 nm en promedio.



Figura 36. Micrografía de las partículas de Bi₂O₃.

Por los resultados obtenidos para la elaboración de los varistores, no existe problema alguno por la presencia de dos fases del Bi₂O₃ ya que al momento de la sinterización del varistor se lleva a una temperatura superior a la de fusión de Bi₂O₃, que es 825 °C y otro factor importante es la aparición de un líquido eutéctico a 740 °C aproximadamente entre el ZnO y Bi₂O₃ lo que provocó una difusión del Bi₂O₃ entre los limites de grano del ZnO ayudando a la densificación del material [50].

4.3 Precipitados de Cr₂O₃

El motivo de la elección del Cromo como dopante, fue porque su función primordial en los varistores es el favorecer la absorción de oxigeno en la interfase, particularmente como Óxido de Cromo (III); también incrementa la estabilidad del dispositivo frente a la degradación eléctrica, impidiendo no solo la difusión de oxígeno fuera del material, sino también la migración de iones de zinc intersticiales a la zona espacial de carga ya que podrían recombinarse con los estados de interfase y rebajar con ello la altura de la barrera de potencial [21]

Para la obtención de las nanopartículas de Cr₂O₃ se buscaron varios métodos de obtención de estas, se propuso el método empleado para la elaboración de Bi₂O₃ pero sin la adición de ácido nítrico ya que el nitrato de cromo es soluble en agua (130g/100g de H₂O) [52], precipitándolo con NaOH 4M. Los problemas que se presentaron fue que al poco tiempo se reedisolvia el precipitado, y verificando la literatura nos percatamos que el pH de la solución donde queda el precipitado debe controlarse si no la reacción se revierte, ocasionando la presencia de Cr(OH)₄ que es soluble en agua [53].

4.3.1 Caracterización del precipitado de Cr₂O₃

El Cr₂O₃ se elaboró según el método descrito en la sección 2.2.1.3 obteniéndose al final un precipitado en forma de *rods* de aproximadamente 15 y 30 nm de ancho y largo, respectivamente, según lo muestra la micrografía obtenida por TEM (figura 37), se procedió a realizar un análisis por DRX con el que se determinó que la especie química obtenida es hidróxido de cromo Cr(OH)₃ según la tarjeta JCPDS 12-0241.

Para obtener el Cr₂O₃ buscado, se realizó el ATD mostrado en la figura 38 para identificar la temperatura a la cual se produciría la eventual transformación del hidróxido de cromo a óxido de cromo. Además, se adjuntan fotografías del cambio en la coloración de las partículas de cromo a ciertas temperaturas.



Figura 37. Micrografía obtenida por MET del precipitado de Cr(OH)₃ donde se observan partículas con forma de rods.



Figura 38. Termograma de la evolución del Cr(OH)₃ donde se aprecia la temperatura de las diferentes transiciones de fase.

En este termograma se aprecia que alrededor de los 120 °C aparece un pico endotérmico que indica esencialmente la pérdida de agua en el precipitado inicial de Cr(OH)₃. Luego se encuentran dos picos exotérmicos: uno a 325 °C y uno más pronunciado a 410 °C, el cual indica una eventual recristalización del material, por lo cual a esa temperatura podría obtenerse el Cr₂O₃ a partir del Cr(OH)₃ inicial. Este comportamiento que presentó el hidróxido de cromo al convertirse en oxido de cromo, es muy recurrente en compuestos hidratados, ya que ocasiona la formación de un compuesto amorfo, esto es debido a un desacomodo de la red cristalina del material, por la eliminación de agua y del grupo oxhidrilo (OH⁻). Aquí están involucrados varios fenómenos que son debidos a la temperatura de descomposición y la presión de vapor que se general en la reacción [51].

Para comprobar esto, la muestra se trató térmicamente a las temperaturas señaladas en la Figura 38 y luego se obtuvieron sus difractogramas los cuales se muestran en la Figura 39.



Figura 39. Difractograma de las partículas de $Cr(OH)_3$ sinterizadas a diferentes temperaturas donde se tiene inicialmente $Cr(OH)_3$, luego se amorfiza hasta los 450 °C donde aparece Cr_2O_3 .

El análisis por DRX mostró que a temperatura ambiente se tiene Cr(OH)₃ según la tarjeta JCPDS 12-0241. Más adelante, a 280 °C y 350 °C se puede ver que la muestra tiende a ser amorfa. Finalmente a 450 °C hay una recristalización obteniéndose la fase Cr₂O₃ según la tarjeta JCPDS 38-1479. Hecho esto, se realizó una micrografía por MET de estas últimas partículas (figura 40 a) donde se observan partículas esféricas dispersas en tamaño y con tamaño promedio de 37 nm según se determinó por análisis estadístico. En la figura 40 b se observa el patrón de difracción del Cr₂O₃ el cual presenta una estructura cristalina romboédrica.



Figura 40. a) Micrografía del Cr_2O_3 por MET donde se observan partículas esféricas nanométricas. b) Difractograma de las partículas de Cr_2O_3 .

4.4 Precipitados de Co₃O₄

La elección del siguiente dopante fue el Cobalto, debido a que pueden obtener buenas propiedades no – lineales es decir que podemos lograr valores del coeficiente de no – linealidad α más elevados con este óxido, otra característica favorable es que mejoran la sinterización del ZnO.

Para la elaboración de la nanopartículas de Co_3O_4 (CoO – Co_2O_3) se busco seguir el mismo método de obtención que fue una precipitación química, teniendo la misma especie química que los anteriores reactivos utilizados para la precipitación; se eligió el Nitrato de Cobalto Hexahidratado [Co(NO₃)•6H₂O], se realizó una revisión bibliográfica para revisar su solubilidad, la cual fue alta de 300g/100g H₂O a una temperatura de 90 °C [51] y determinar las especies químicas que pudieran llegar a precipitar y como se veían afectadas por el pH de la solución, tratando de conseguir una especie estable; el agente precipitante fue Hidróxido de Sodio (NaOH).

4.4.1 Caracterización de las nanopartículas de Co₃O₄.

Obteniendo el primer precipitado, como se describe en la sección 2.2.1.4; se analizó, por medio de la técnica de difracción de rayos X descubriendo que era un hidróxido de cobalto hidratado como lo muestra la figura 41a. El cual fue identificado con la tarjeta de JCPDS No. 30-0443. Analizando por medio microscopia electrónica de transmisión se encontró que presenta una morfología irregular, formando láminas muy delgadas con un tamaño de partícula de aproximadamente de 250 nm como se puede apreciar en la figura 41 b.





a)

b)

Figura 41. **a)** Difractógrama del Hidróxido de Cobalto. **b)** Micrografía del Co(OH)3 por MET donde se ve la morfología de las partículas.

Interpretando los resultados obtenidos se determino la necesidad de analizarla por medio de análisis térmico diferencial, se determino a qué temperatura presentaba la transformación de hidróxido de cobalto a óxido de cobalto, como consecuencia de esto se obtuvo el siguiente termograma (figura 42).



Figura 42. Termograma de las partículas de hidróxido de cobalto

Se valoró la existencia de dos picos endotérmicos uno a 80 °C se atribuye a la perdida de agua o etanol que fue con este solvente que se lavo la muestra para eliminar posibles residuos del agente precipitante existe otro pico endotérmico que esta a una temperatura de 250 °C aproximadamente, que representa la transformación de hidróxido de cobalto a oxido de cobalto y se acordó realizar un tratamiento térmico a 225 °C por 5 horas para obtener el óxido de cobalto como se observa en el patrón de difracción y la micrografía que se presenta en la figura 43 a) y b). Aquí ocurre el mismo fenómeno de descomposición del hidróxido de cobalto para dar lugar al óxido de cobalto como ocurrió con las partículas de cromo, el cual ya fue explicado en la sección anterior.



a)

b)

Figura 43. a) Difractógrama del Óxido de Cobalto. **b)** Micrografía del Co₃O₄ por MET donde se ve la morfología de las partículas.

El resultado de DRX fue Co₃O₄ siendo identificado con la tarjeta No. 42-1467, con estructura cubica. El óxido obtenido es una mezcla de dos óxidos de cobalto CoO y Co₂O₃. Observando la muestra en el MET se determinó que el tamaño de la partícula promedio es de 10 nm como se muestra en la figura 43 b. La morfología de las nanopartículas es irregular.

4.5 Consolidación de la mezcla de los óxidos y determinación de la temperatura de sinterización de los varistores.

Después de haber obtenido los óxidos metálicos para la elaboración de los varistores se decidió realizar un seguimiento de cada uno de los dopantes variando la concentración del mismo y al final una combinación de los dos dopantes con varias concentraciones, con esto se analizó su comportamiento eléctrico, microestructural. Las concentraciones que se estudiaron fueron las descritas en la sección 2.3 en las tablas VI, VII y VIII, la homogenización de las muestras se realizó como se describe en el procedimiento que se encuentra en la sección 2.3 del documento.

El problema que se nos presentó fue la consolidación de las pastillas para poder fabricar los varistores, debido al tamaño de partícula de los óxidos que manejamos se dificulto la compactación de los polvos, lo que ocasionaba que la pastilla se fracturara. Para ello se prepararon pastillas de cada una de las mezclas aplicando cargas desde 1Ton hasta 4Ton, lo cual equivale a una presión aproximada de 140 y 550 MPa, Finalmente se decidió preparar las pastillas a una carga de 2 Ton, es decir a una presión de 280 MPa.

Posteriormente y tomando en cuenta la los valores reportados de los termogramas y difractogramas de los óxidos empleados en este trabajo, se determinó que la temperatura óptima de sinterización de las pastillas es de 900 °C ya que a esa temperatura se asegura que el Bi₂O₃ se funde completamente recubriendo los granos de ZnO que se han formado y los dopantes unos se mezclaran con el ZnO y otros se segregara primordialmente en los límites de grano, provocando las propiedades no – óhmicas del material. A continuación en la figura 44 se describe el tratamiento térmico que se decidió realizarle a las pastillas.



Figura 44. Ciclo térmico utilizado para realizar la sinterización de las pastillas.

En la figura anterior se puede apreciar dos mesetas: una a 550 °C con un tiempo de permanencia de una hora en la que el horno estabilizó su funcionamiento y promueve la calcinación de los aditivos orgánicos empleados en cada una de las precipitaciones. La segunda meseta es la temperatura máxima de sinterización fue de 900 °C por una hora.

4.6 Caracterización eléctrica de los varistores

Después de haber sinterizado las pastillas en cada una de las concentraciones descritas se procedió a la elaboración de los varistores como se menciono en la sección 2.6. Las pastillas sinterizadas tienen un diámetro de 7.76 mm y un espesor aproximado de 1.9 mm, como se muestra en la figura 45 a). En la figura 45 b) se muestra el varistor terminado y listo para su caracterización eléctrica, este tratamiento se realizo en cada una de las concentraciones de cada uno de los dopantes y la mezcla de los dos dopantes estas pruebas se realizaron por triplicado de ahí se obtuvo un promedio de cada uno de los valores de cada concentración.



Figura 45. a) Dimensiones de las pastillas. b) Varistor terminado.

4.6.1 Caracterización eléctrica de los varistores con Cr₂O₃

El proceso de caracterización eléctrica del varistor consiste en aplicar voltajes que parten de cero hasta llegar al punto donde ocurre la saturación del varistor. Durante el barrido de voltajes se obtienen corrientes, del orden de los microampers (μ A), hasta los miliampers (mA). Durante la caracterización, la variable independiente fue el voltaje aplicado *V* y la variable de respuesta fue la corriente eléctrica *I*.

Las Curvas Corriente (I - V) fueron originados de un Electrómetro de alta resistencia Modelo 6517A y la fuente poder modelo 6521A DC Power Supply marca Hewlett Packard de 30000 V – 200 mA.

Con los datos obtenidos se procedió a realizar las curvas de Corriente (mA) – Voltaje (V) y las curvas de Densidad de Corriente J (mA/cm2) – Campo eléctrico E (V/cm). Son graficadas en escala logarítmica base diez. A partir de las graficas se logro determinar varios datos importantes a cerca del comportamiento de varistor, como fue identificar las tres zonas conforman las curvas I - V y J - E: zona de condiciones normales de operación o de pre-ruptura, zona de protección o zona de conmutación y zona de saturación o región de remonte.

En la zona de protección se obtuvo el Voltaje de ruptura (V_R) y el correspondiente campo eléctrico de ruptura (E_R), de la zona de protección se obtiene la ecuación de la recta ajustada y el recíproco de la pendiente es el coeficiente de no linealidad (α). En la zona de saturación se obtiene el Voltaje de saturación (V_S) y su correspondiente campo eléctrico de

saturación (E_s). Este es el voltaje más elevado que puede tolerar el electrómetro de alta resistencia sin provocar algún daño sobre el equipo. Las curvas de trabajo V - I y J - E de las mezclas que se pueden ver en las figura 46 y 47, se puede apreciar cómo se ven afectadas por la concentración de Cr₂O₃.



Figura 46. Curvas I - V del material según se incrementa el porcentaje en peso de Cr₂O₃.



Densidad de Corriente J (mA/cm²)

Figura 47. Curvas J - E del material según se incrementa el porcentaje en peso de Cr₂O₃.

En la tabla XV se resumen las constantes de no-linealidad α , el voltaje de corte V_c , el campo eléctrico de ruptura E_R , el voltaje de saturación V_s y el campo eléctrico de saturación E_s de cada una de las pastillas analizadas. El E_R y el E_s se obtuvieron al dividir el V_c y el V_s , respectivamente, entre el espesor de la pastilla. Para determinar el V_s se toma en cuenta el voltaje aplicado antes de que la pastilla deje de presentar el comportamiento no lineal, lo cual coincide con el último dato medido y graficado.

Mezcla				Vc	E _R	Vs	E _R
%w ZnO	%w Bi ₂ O ₃	%w Cr ₂ O ₃	a	(V)	(V/cm)	(V)	(V/cm)
92.5	7.5	0	7.43	251	854	461	1568
91.25	7.5	1.25	6.09	203	690	454	1544
90	7.5	2.5	6.10	192	653	441	1500
88.75	7.5	3.75	5.54	180	612	427	1452
87.5	7.5	5	5.92	190	646	518	1761
85	7.5	7.5	5.60	260	884	640	2176
82.5	7.5	10	5.53	375	1276	922	3136

Tabla XV. Constante de no-linealidad α , voltaje de corte V_c , campo eléctrico de ruptura E_R , voltaje de saturación V_s y campo eléctrico de saturación E_s de cada una de las pastillas analizadas.

Analizando los datos de la tabla anterior se puede deducir que la cantidad de Cr_2O_3 no influye significativamente en el coeficiente de no- linealidad α del varistor, el cual está directamente relacionado con el comportamiento no – óhmico del material, sin embargo, si ocasiona que disminuya el voltaje de corte V_c hasta llevarlo a un valor mínimo de 180V cuando se tiene una concentración de 3.75% en peso de Cr_2O_3 lo cual podría ser interesante en aplicaciones de protección de dispositivos dentro del área industrial ya que puede tener aplicaciones enfocadas a la protección de dispositivos domésticos, el V_c más pequeño de algunos de los varistores elaborados debe ser cercano a los 120 V ya que es la tensión con la que trabajan la mayoría de las maquinas y aparatos eléctricos caseros.

4.5.2 Caracterización eléctrica de los varistores con Co₃O₄

Se tuvieron las pastillas sinterizadas de cada una de las concentraciones elegidas como se muestra en la sección 2.5 del documento, el siguiente óxido elegido fue el de cobalto se procedió a la preparación de los varistores y su caracterización eléctrica de cada una de las composiciones. Con los datos obtenidos se procedió a realizar las curvas de Corriente (mA) – Voltaje (V) y las curvas de Densidad de Corriente J (mA/cm^2) – Campo eléctrico E (V/cm). Son graficadas en escala logarítmica base diez. A partir de las graficas se logro determinar varios datos importantes a cerca del comportamiento de varistor, como fue identificar las tres zonas conforman las curvas I - V y J - E: zona de condiciones normales de operación o de pre-ruptura, zona de protección o zona de conmutación y zona de saturación o región de remonte.

Las curvas de trabajo V - I y J - E de las mezclas que se pueden ver en las figura 48 y 49, se puede apreciar cómo se ven afectadas por la concentración de Co₃O₄.



Figura 48. Curvas I-V del material según se incrementa el porcentaje en peso de Co₃O₄.



Figura 49. Curvas J – E del material según se incrementa el porcentaje en peso de Co_3O_4 .

En la tabla XVI se resumen las constantes de no-linealidad α , el voltaje de corte V_c , el campo eléctrico de ruptura E_R , el voltaje de saturación V_s y el campo eléctrico de saturación E_s de cada una de las pastillas analizadas. El E_R y el E_s se obtuvieron al dividir el V_c y el V_s , respectivamente, entre el espesor de la pastilla. Para determinar el V_s se toma en cuenta el voltaje aplicado antes de que la pastilla deje de presentar el comportamiento no lineal, lo cual coincide con el último dato medido y graficado.

Mezclas				V _R	E _R	Vs	E _R
%w ZnO	%w Bi ₂ O ₃	%w Co ₃ O ₄	α	(V)	(V/cm)	(V)	(V/cm)
92.5	7.5	0	7	250	1316	401	2111
91.25	7.5	1.25	27	560	2947	750	3947
90	7.5	2.5	28	582	3063	722	3800
88.75	7.5	3.75	37	597	3142	741	3900
87.5	7.5	5	51	776	4084	894	4705
85	7.5	7.5	34	781	4110	990	5210

Tabla XVI. Constante de no-linealidad α , voltaje de ruptura V_R , campo eléctrico de ruptura E_R , voltaje de saturación V_S y campo eléctrico de saturación E_S de cada una de las pastillas analizadas.

Los resultados más prometedores fueron a una concentración de 3.75% y 5.0% de Co₃O₄, los coeficientes de no-linealidad (α) fueron 37 y 51 que son valores aceptables en los varistores comerciales, los resultados mostraron un máximo y después decae la el valor del coeficiente de no linealidad esto indica, que ya no es adecuada una mayor cantidad del 7.5% de Co₃O₄.

4.5.3 Caracterización de los varistores con los dopantes

La siguiente caracterización eléctrica que se realizó fue una mezcla con los cuatro componentes que se elaboraron: óxido de zinc (ZnO), óxido de bismuto (Bi₂O₃), óxido de cromo (Cr₂O₃) y óxido de cobalto (Co₃O₄), los cuales se encuentran en una escala nanométrica, con los resultados anteriores se determino la siguiente forma de trabajo para analizar estos varistores; se tomo como base el ZnO, el Bi₂O₃ en 7.5% en peso y el Cr₂O₃ en 3.75% en peso y la concentración de Co₃O₄ fue la que se varió; como se observa en la tabla XVII.

	%w ZnO	%w Bi ₂ O ₃	%w Cr ₂ O ₃	%w Co ₃ O ₄
Mezcla 1:	92.5	7.5	3.75	0
Mezcla 2:	86.5	7.5	3.75	2.5
Mezcla 3:	85.0	7.5	3.75	3.75
Mezcla 4:	83.75	7.5	3.75	5.0

Tabla XVII. Proporciones en peso de cada uno de los óxidos para elaborar las mezclas

de polvos con los que se consolidan los varistores.

La elaboración de los varistores se realizó con el mismo procedimiento anteriormente descrito, la homogenización de las mezclas, compactación, ciclo de sinterización, preparación de los varistores y por último la caracterización eléctrica. En la figura 50 y 51 se muestra las curvas I - V y J - E.



Curvas I-V para varistores base ZnO-7.5% ${\rm Bi_2O_3}$ - 3.75% ${\rm Cr_2O_3}$ dopados a diferentes concentraciones de ${\rm Co_3O_4}$

Figura 50. Curvas I-V del varistor con las concentraciones de dopantes asignadas



Curvas J - E para varistores base ZnO-7.5% $\rm Bi_2O_3$ - 3.75% $\rm Cr_2O_3$ dopados a diferentes concentraciones de $\rm Co_3O_4$

Figura 51. Curvas J – E del varistor con las concentraciones de dopantes asignadas

Posteriormente se hizo un análisis individual de cada mezcla para determinar el voltaje de ruptura V_R a partir de la curva I - V, y luego la constante de no-linealidad α a partir de la zona lineal de la curva J - E. En las figuras 52 - 55 con cada una de las concentraciones:



b)

a)

Figura 52. Caracterización eléctrica de la mezcla con 0% de Co_3O_4 . a) Determinación del voltaje de corte V_R a partir de la curva I - V y b) determinación de la constante de no linealidad α a partir de la curva J - E.



Figura 53. Caracterización eléctrica de la mezcla con 2.5% de Co_3O_4 . a) Determinación del voltaje de corte V_R a partir de la curva I - V y b) determinación de la constante de no linealidad α a partir de la curva J - E.



Figura 54. Caracterización eléctrica de la mezcla con 3.75% de Co_3O_4 . a) Determinación del voltaje de corte V_R a partir de la curva I - V y b) determinación de la constante de no linealidad α a partir de la curva J - E.



Figura 55. Caracterización eléctrica de la mezcla con 5.0% de Co_3O_4 . a) Determinación del voltaje de corte V_R a partir de la curva I - V y b) determinación de la constante de no linealidad α a partir de la curva J - E.

En la tabla XVIII se resumen las constantes de no-linealidad α , el voltaje de corte V_c , el campo eléctrico de ruptura E_R , el voltaje de saturación V_S y el campo eléctrico de saturación E_S de cada uno de los varistores. El E_R y el E_S se obtuvieron al dividir el V_R y el V_S , respectivamente, entre el espesor del varistor. Para determinar el V_S se toma en cuenta el voltaje aplicado antes de que la pastilla deje de presentar el comportamiento no lineal.

Tabla XVIII. Constante de no-linealidad α , voltaje de ruptura V_{R} , campo eléctrico de ruptura E_{R} , voltaje de saturación V_{s} y campo eléctrico de saturación E_{s} de cada uno de los varistores con los dos dopantes

Varistor					-		-	
%w ZnO	%w Bi₂O₃	%w Cr₂O₃	%w CO₃O₄	α	V _R (V)	E _R (V/cm)	Vs (V)	E _R (V/cm)
92.5	7.5	3.75	0	6	180	947	440	2316
86.5	7.5	3.75	2.5	7	608	3200	1570	8263
85.0	7.5	3.75	3.75	24	778	4095	1830	9632
83.75	7.5	3.75	5.0	12	644	3389	1700	8947

Para una visualización de los resultados, se graficaron las constantes de no – linealidad para determinar que comportamiento presentaron, como se aprecia en la figura 56, se observa que hay un cambio en este parámetro a medida que se incrementa el porcentaje del óxido de cobalto, posteriormente decae a medida que se incrementa la concentración del Co_3O_4 . Los resultados más prometedores fueron los obtenidos en la concentración de 3.75% de Co_3O_4 donde la constante de no- linealidad (α) es de 24, es un valor aceptable en los varistores.



Figura 56. Coeficiente de no-linealidad (α) en función del porcentaje en peso de Co₃O₄ en los varistores.

En las figuras 57 a) y b) se da un resumen de los valores obtenidos del V_R y del E_R en función de la concentración en peso del Co₃O₄, los valores que se obtuvieron fueron 778 V como voltaje de ruptura y el campo eléctrico de ruptura fue de 4095 (V/cm) a una concentración de 3.75% en peso de Co₃O₄.


Figura 57. a) Voltajes de ruptura $V_R y b$) Campos eléctricos de ruptura E_R

4.7 Caracterización de la microestructura del varistor con dopantes

La siguiente fase de caracterización de los varistores fue analizar su microestructura y determinar el tamaño de grano promedio de cada una de las mezclas y los varistores consolidados con los dopantes y determinar cómo las fases presentes en cada uno de los materiales.

El procedimiento de preparación de los varistores fue el siguiente: se pulieron con lijas del número de 200, 400, 600, 1000 y 2000, por último se pulió en un paño con pasta de alumina, después se llevaron al microscopio electrónico de barrido donde anteriormente se le aplico un recubrimiento de oro para poder obtener buenas imágenes. Se analizaron todas las mezclas y varistores de cada una se determino, realizar un conteo de 300 granos para la obtención del tamaño de grano promedio y su posterior histograma

En la tabla numero XIX se presenta un resumen de los varistores consolidados con los dos dopantes que se emplearon donde se plasmaron los resultados obtenidos y los valores máximos y mínimos de los granos y el promedio del tamaño del grano. En la figura 58 a) se analizó una micrografía con el varistor con la composición: 3.75% de Co₃O₄ y 3.75% de Cr₂O₃ donde se ve la distribución de los granos que es relativamente homogénea.



Figura 58. Micrografía del varistor con 3.75% de Co_3O_4 y 3.75% de Cr_2O_3 .

Tabla XIX. Resultados obtenidos del tamaño de grano promedio, el valor máximo y valor mínimo de los granos de los varistores ZnO – Bi₂O₃ y los dopantes Co₃O₄ y Cr₂O₃.

Varistor							
%w ZnO	%w Bi₂O₃	%w Cr₂O₃	%w CO₃O₄	Tamaño de grano (μm)	Valor max (μm)	Valor min (μm)	
92.5	7.5	3.75	0	2.1	4.2	1.0	
86.5	7.5	3.75	2.5	2.6	5.7	1.2	
85.0	7.5	3.75	3.75	2.0	4.5	0.75	
83.75	7.5	3.75	5.0	2.3	4.7	0.5	

En la figura 59 se grafica el tamaño de partícula con respecto a la concentración de Co₃O₄ donde el mejor resultado obteniendo fue el de 3.75% de Co₃O₄ y 3.75% de Cr₂O₃ dando un tamaño de grano promedio de 2.0 μ m \pm 0.8 μ m .



Figura 59. Evolución del tamaño de partícula promedio con respecto a la concentración de Co₃O₄.

La posterior caracterización que se realizó a los varistores fue determinar las fases presentes en cada una de ellas y esto fue por medio de las técnicas de difracción de rayos X, se analizaron todos los varistores que se elaboraron para ellos fue necesaria la preparación metalográfica de cada uno de ellos.

Los resultados se muestran en la tabla número XX donde indica cada una de las fases que se formaron en los varistores al momento de sinterizarse las muestras.

	Var	istor					
%w ZnO	%w Bi₂O₃	%w Cr ₂ O ₃	%w Co₃O₄	Fases			
	7.5	3.75	0	ZnO			
92.5				Bi ₄₈ ZnO ₇₃			
				Bi ₃₈ CrO ₆₀			
				Cr ₂ O ₃			
86.5	7.5	3.75	2.5	ZnO			
				Bi ₄₈ ZnO ₇₃			
				ZnCo ₂ O ₄			
				$ZnCr_2O_4$			
	7.5	3.75	3.75	ZnO			
85.0				CoBi ₂₅ O ₄₀			
05.0				CrBi ₆ O ₁₂			
				$ZnCr_2O_4$			
	7.5	3.75	5.0	ZnO			
83.75				Bi ₄₈ ZnO ₇₃			
				Co ₁₆ Bi ₁₀ O ₃₈			
				$ZnCo_2O_4$			
				ZnCr ₂ O ₄			

Tabla XX. Resumen de las fases identificadas en los varistores $ZnO - Bi_2O_3$ y los dopantes Co_3O_4 y Cr_2O_3 a las
diferentes concentraciones.

En la primera concentración de 0% de Co₃O₄, se encontró la formación del óxido de Cromo Cr₂O₃ en un estado de oxidación de +3 lo que indica que no hubo la formación de Cromo hexavalente, el cual fue identificado con la tarjeta

JCPDS No. 38-1479. En algunas de las fases identificadas existe la combinación de algunos óxidos que fue el Co₁₆Bi₁₀O₃₈, es una combinación de dos óxidos de cobalto que son 7Co₂O₃•2CoO•5Bi₂O₃ aquí el cobalto esta en sus dos estados de oxidación de +2 y +3 el cual fue identificado con la tarjeta JCPDS No. 39-1010, las siguientes fases son combinaciones de óxidos de diferentes elementos como fue el caso del Bi₄₈ZnO₇₃, ZnCo₂O₄ y ZnCr₂O₄ cada una de estas fases está integrada por ZnO y oxido de bismuto, óxido de cobalto y óxido de cromo que fueron identificadas con las siguientes tarjetas respectivamente, tarjeta JCPDS No. 26-0230, No. 23-1390 y No. 22-1107. El óxido de Zinc fue identificada con la tarjeta JCPDS No. 36-1451.

En el caso especial del la concentración que nos interesó mas por los resultados mostrados que es la que contiene un 3.75% peso de Cobalto, se encontraron otras fases como fueron CrBi₆O₁₂ que se identificó con la tarjeta JCPDS No. 24-304, cabe mencionar que el Cromo esta en un estado de oxidación de +3 lo que indica que no hay presencia de Cromo hexavalente evitando algún problema ecológico al momento de desecharlo, cuando su tiempo de vida haya concluido. Permaneció la fase de ZnCr₂O₄ identificada por la tarjeta JCPDS No. 22-1107 que tiene una estructura tipo espinela que se presenta en forma de granos, acumulados en los bordes de grano con el objeto de minimizar las energías de interfaciales, favoreciendo la inhibición de crecimiento del tamaño de grano del ZnO. Otra fase identificada fue CoBi₂₅O₄₀ por la tarjeta JCPDS No. 39-0871, la combinación de estos dos óxidos creó una fase líquida en la sinterización a 900 °C que ayudó a difusión de material en el varistor, la última fase el ZnO, fue identificada con la tarjeta JCPDS No. 36-1451, como se mostró en el difractograma (figura 60), en el cual se hizo una amplificación del mismo para poder identificar las fases anteriormente descritas en la figura 61.



Figura 60. Difractograma del varistor con 3.75% de Co₃O₄ y 3.75% de Cr₂O₃.



Figura 61. Ampliación del difractograma del varistor con 3.75% de Co₃O₄ y 3.75% de Cr₂O₃.

Con las micrografías obtenidas se lograron analizar por medio del microscopio electrónico de barrido y el analizador de energía dispersiva de rayos X (EDSX) se identificó cualitativamente y cuantitativamente algunas de las fases del varistor como se aprecia en la tabla XXI.

En la Tabla XXI, se mostró que en la zona general se logró identificar los elementos con los que está elaborado el varistor como se observó en el espectro y su respectiva cuantificación en porciento atómico. En el siguiente espectro de EDSX se logra identificar la fase en mayor proporción de varistor que es el ZnO el cual fue identificado por granos de tonalidad más oscura donde se les realizó un análisis puntual, los cuales fueron contrastados en un cuadro rojo como se mostró en la tabla. En las zonas brillantes se determinó la posible presencia de dos fases por su análisis las cuales fueron CrBi₆O₁₂ y CoBi₂₅O₄₀ como lo mostró el análisis de DRX y por último la posible presencia de ZnCr₂O₄ como lo indicó el espectro y su cuantificación, existe una pequeña cantidad de Bismuto pero se debe probablemente a la cercanía de alguna fase de bismuto al momento de realizar el análisis.

Tabla XXI. Identificación cuantitativa y cualitativa de las fases presentes en el varistor



con 3.75% de Co₃O₄ y 3.75% de Cr₂O₃

Con el dato del tamaño de grano del varistor y empleando la siguiente ecuación, es posible calcular el valor del voltaje de barrera V_B a través de una barrera de potencial o borde de grano individual de este varistor. Así entonces, tenemos que si el voltaje de corte del varistor es VC = 778 V, el espesor de la pastilla es de d = 1.9 mm y el tamaño promedio del grano es G = 2.0 µm, entonces:

$$V_B = \frac{G}{d} V_C = \frac{2.0X10^{-6}m}{1.9X10^{-3}m} (778V) = 0.597V$$

Este resultado es una aproximación al valor promedio de la barrera de potencial creada por cada capa granular del varistor.

4.8 Caracterización del varistor comercial

Se indago un varistor que pudiera competir con el fabricado en el proyecto, para esto se investigo en catálogos de consumibles eléctricos de la General Electric, siendo el varistor con código numero 595V271 con un voltaje de ruptura de 765 (ν), que sirvió para la comparación con el elaborado en este trabajo.

Solo se obtuvo su concentración elemental por vía EDSX, ya que no fue posible conseguir su composición química real por que es secreto industrial de empresa que los fabrica. En la tabla XXII se muestra su composición en porciento atómico de los elementos que se encontraron se analizaron varias zonas a bajos aumentos, obteniéndose un promedio de los elementos presentes. Cabe mencionar que también se encontraron los elementos Manganeso y Níquel, sin embargo debido a la baja concentración en la que se encuentran no fueron identificados, hasta que se realizó un análisis más puntual sobre el varistor. Por lo tanto en el varistor comercial tiene 8 elementos presentes en su composición a diferencia del fabricado en este trabajo que solo cuenta con 5 elementos.

Elementos	% Atómico			
Oxígeno	56.93			
Cromo	0.42			
Cobalto	0.395			
Zinc	40.82			
Antimonio	1.055			
Bismuto	0.385			

Tabla XXII. Elementos presentes	en el	varistor	comercial	y su	porcentaje atómico.
---------------------------------	-------	----------	-----------	------	---------------------

Se analizó su microestructura donde se aprecia en la figura 62. Con la micrografía obtenida se consiguió el valor promedio del tamaño de grano del varistor el cual se obtuvo con la contabilidad de 300 granos, el resultado fue de 10 μ m ±3.1 μ m en promedio, con valores máximos de 17 μ m y mínimos de 3 μ m. Con este resultado se logró la reducción de 5 veces el tamaño de grano con el varistor fabricado, ya que el valor promedio de este fue de 2 μ m



Figura 62. Micrografía del varistor comercial

Después se analizó por medio de DRX (figura 63) donde se encontraron varias fases presentes las cuales son: ZnO identificada con la tarjeta JCPDS No. 36-1451 en mayor proporción. La segunda fase en proporción fue ZnBi₃₈O₆₀ con el JCPDS No. 41-0253 y la última fase identificada fue el ZnSb₂O₄, con el JCPDS No. 15-0687.



Figura 63. Difractograma del varistor comercial.

Con los resultados obtenidos, donde se evidencia un comportamiento adecuado del varistor fabricado se podrá llevar a cabo un estudio para adaptarlo a aplicaciones domésticas, realizar un análisis del tiempo de vida del varistor, así como poder encontrar una posible aplicación del varistor, debido a la reducción del tamaño del varistor que se logro.

5. Conclusiones

En el presente trabajo se propone un método no convencional para elaborar varistores, ya que en la actualidad los varistores son elaborados por molienda mecánica resultando productos con problematicas conocidas. La obtención de los óxidos involucrados en el proceso se realizó a través de métodos de precipitaciones químicas en medios acuosos, con excepción del ZnO que se obtuvo con una variación del método de precipitación de doble jet controlado, realizándose modificaciones en el flujo y la temperatura, lográndose reducir considerablemente el tamaño de la partícula del ZnO para la fabricación del un varistor.

Del análisis de las características de los posibles dopantes con los que trabaja la industria de los varistores para desarrollar sus productos comerciales, se seleccionaron tres, el óxido de Bismuto que se emplea como material base en la formación del varistor, debido a sus efectos en el comportamiento no-óhmico en el material, el Óxido de Cromo, función primordial en los varistores es el de favorecer la absorción de oxigeno en la interfase y otorgar mayor estabilidad química al varistor, el ultimo dopante seleccionado es el Óxido de Cobalto que se emplea para proporcionar coeficientes de no – linealidad elevados siendo esta una de las principales características de un varistor.

Al fabricar los varistores y caracterizarlos se obtuvieron de acuerdo a lo esperado materiales base para la elaboración del los varistores de tamaño nanométrico, permitiendo una disminución en el tamaño de grano lo cual favorece una mayor interacción entre los granos que permite una mayor absorción de la corriente. El precipitado de ZnO obtenido presenta una morfología esférica y un tamaño promedio de 105 nm. El óxido de bismuto también presenta una morfología esférica con una distribución de tamaños cercanos a los 40 nm. El Cr₂O₃ se obtuvo a parir de hidróxido de cromo formado bajo precipitación química, seguida de un tratamiento térmico a 450 °C durante una hora, formando pequeñas partículas de un tamaño aproximado de 17 nm. Un proceso similar se realizo para obtener al Co₃O₄ a través de Hidróxido de Cobalto, con geometría irregular y tamaño promedio de 10 nm.

Los resultados de la caracterización eléctrica de cada uno de los dopantes fue el siguiente: el Oxido de Cromo a una concentración cercana a los 3.75 %w de Cr₂O₃ con 7.5 %w de Bi₂O₃ y 88.75 %w de ZnO, produjo un material con propiedades varistoras capaz de proteger algún equipo eléctrico cuyo umbral de tensión normal de trabajo no sobrepase los 180 V. Asimismo, el cambio entre los estados resistivos lineal y no lineal de los varistores elaborados con esta composición tiene un cierto grado de retardo que se hace evidente por la curvatura relativamente amplia que se aprecia en las gráficas *I-V y J-V* de los varistores. Debido a esto, suponemos que la adición del Cr₂O₃ a la mezcla tiene una mayor influencia en la disminución del voltaje de corte que en el aumento del grado de no-linealidad del varistor.

Los resultados con el Óxido de Cobalto de concentraciones de 3.75 y 5:0 %w de Co₃O₄, presentaron coeficientes de no – linealidad (α) con valores de 37 y 51 que son aceptables para los varistores y con un voltaje de Corte de 597 y 776 V respectivamente, lo que indica que este varistor se puede emplear para un uso industrial y comprueba la eficiencia de óxido de cobalto para aumentar la no – linealidad del varistor

Para las pruebas eléctricas con los dos dopantes y el material base se eligieron 4 concentraciones, debido a los resultados en el coeficiente de no linealidad (α) con un valor de 24, un voltaje de ruptura de 776 V y un tamaño de grano promedio de 2 micras con un voltaje de barrera de potencial creada por cada capa granular de varistor es de 0.597 V, estas características se obtuvieron con una concentración de 3.75% peso de Co₃O₄ y 3.75% peso de Cr₂O₃, 7.5% peso de B_{i2}O₃ y 85% peso de ZnO. Las fases obtenidas fueron ZnO, Bi₄₈ZnO₇₃, Co₁₆Bi₁₀O₃₈, ZnCo₂O₄ y ZnCr₂O₄. Por lo que esta concentración da una material con propiedades varistoras aceptables.

Se eligió al varistor comercial 595V271 con un voltaje de corte similar al de la concentración anterior con un voltaje de ruptura de 750 V para hacer un comparativo con un varistor desarrollado, en este varistor reporto al hacer la caracterización un tamaño de grano de 10 micras, 5 veces mayor al obtenido por nosotros, una ventaja adicional es que el varistor comercial contiene una mayor cantidad de dopantes, lo que encarece al varistor.

Obtenidos por precipitación química por medios acuosos resultan ser de mayor pureza los óxidos obtenidos lo que favorece la consolidación del varistor con una menor cantidad de material además de que el diámetro del varistor resulta ser de 7.76 mm más pequeño que el comercial que resulta ser de 16 mm, lo que favorece la miniaturización de los equipos en los que se instalara. En el varistor comercial se identificaron en mayor cantidad las fases de ZnO, ZnBi₃₈O₆₀ y el ZnSb₂O₄. Al hacer un comparativo entre las fases del varistor comercial y el nuestro se observa la presencia de las mismas fases con excepción de la fase de Antimonio en el 595V271, de lo que se infiere que la ambos varistores.

En el método de elaboración convencional del varistor se requiere de un tiempo de homogenización considerablemente mayor al método propuesto en este trabajo, así mismo la temperatura de sinterización se ve disminuida en 100 °C aproximadamente, lo cual favorece en una reducción de costos debido a un menor de consumo de energía en la elaboración del varistor. El costo de elaboración también es disminuido por que se requiere de una menor cantidad de equipos mecánicos.

En un trabajo futuro se realizaran mediciones sobre el tiempo de vida del varistor. Así como ampliar la caracterización eléctrica del varistor. Se buscara encontrar una concentración para que pueda operar para uso domestico

6. Referencias

- 1. M. Alonso, E. Finn, "Física Vol. III: Fundamentos cuánticos y estadísticos", Addison-Wesley Iberoamericana, 1990.
- 2. R. Boylestad, L. Nashelsky, "Electrónica Teoría de Circuitos", 3ª Edición, Prentice Hall Internacional, 1982.
- Q. Zhong, E. Matijević, "Preparation of Uniform Zinc Oxide Colloids by Controlled Double-Jet Precipitation", J. Mater. Chem., 6 [3], 443-447, 1996.
- 4. M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics", Japan. J. Appl. Phys., 10 [6] 736-746, 1971.
- 5. D. Halliday, R. Resnick, K.S., "Física", 4a Edición, CECSA, México, 1994.
- W. D. Callister, Jr., "Fundamentals of Materials and Engineering: An Integrated Approach", 2^a Edición, Wiley VCH, 2004.
- 7. M. Alonso, E. Finn, "Física Vol. III: Fundamentos cuánticos y estadísticos", Addison-Wesley Iberoamericana 1990.
- J. M. Albella, J.M. Martinez Duart, "Fundamentos de electrónica física y microelectrónica", Addison Wesley/ Universidad Autónoma de Madrid, 1996.
- 9. J. Singh, "Dispositivos semiconductores", McGraw Hill, México, 1997.
- 10. B. G. Streetman, "Solid state electronic devices", Prentice Hall, U.S.A., 1990.
- 11. A. Bar Lev, "Semiconductors and Electronic devices", Prentice Hall International, U.S.A., 1984.
- 12. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramics", 2a Edición, Wiley, 1976.
- **13.** M. Alonso, E. Finn, "Física Vol. III: Fundamentos cuánticos y estadísticos", Addison-Wesley Iberoamericana, 1990.
- 14. R. Boylestad, L. Nashelsky, "Electrónica Teoría de Circuitos", 3ra edición, Ed. Prentice Hall Internacional, 1982.
- 15. A. Beiser, "Concepts of Modern Physics", 5th Ed., McGraw-Hill, New York, 1995.
- 16. A. Iga, M. Ito, M. Tanahashi, "Zinctopia I, Study on the sintering of ZnO", Zinctopia Laboratory, 1999.
- 17. D. P. Norton, Y. W. Heo, "ZnO: growth, doping & processing", Materials Today 34-40, 2004.
- 18. L. Schmidt, J. L. MacManus, "ZnO-nanostructures, defects and devices", Materials Today, 10 [5] 40-48, 2007.
- **19.** R. C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics. Processing, properties and applications", 2nd. Edition, 1991.
- **20.** J. J. Muñoz, J. E. Rodríguez, "Síntesis de polvos cerámicos de cinc-bismuto-aluminio-antimonio-lantano y su uso en la fabricación de varistores", Rev. Acad. Coloma. Cienc., 30 [115] 259-269 2006.
- 21. M. Peiteado, "Varistores cerámicos basados en óxido de cinc", Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 44 [2] 77-87, 2005.
- 22. R. Parra, M. S. Castro, J. A. Varela, "Materiales electrocerámicos para la protección de equipos electrónicos y redes de alta tensión", J. Eur. Ceram. Soc., 25 401-406 2005.
- 23. D. R. Clarke, "Varistor Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 82 [3] 485-502 1999.

- S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, J. A. Varela, "A new SnO₂-based Varistor System", Jour. Mater. Scien. Lett., 14 692-694, 1995.
- 25. ABB Technical Information, "Physical properties of zinc oxide varistors", 4th Edition, Ludvika, Sweden 2006.
- 26. K. Eda, "Conduction Mechanism of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics", J. Appl. Phys., 49 [5] 2964-2972, 1978.
- M. Peiteado, J. F. Fernández, M. Villegas y A. C. Caballero, "Influencia del Tamaño de Partícula del MnO₂ en la Evolución Microestructural de Varistores Cerámicos Basados en ZnO", Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 40 [6] 435-438, 2001.
- M. Peiteado, J. F. Fernández y A. C. Caballero, "Incorporación de la Fase Zn₇Sb₂O₁₂ Previamente Sintetizada en Varistores Cerámicos Basados en ZnO", Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 41 [1] 92-97, 2001.
- S. A. Jerabek, S. J. Cardella, "Transient Voltage Suppression Manual", General Electric Company, 5th Edition, U.S.A, 1986.
- 30. L. M. Levinson, H. R. Philipp, "The physics of metal oxide varistors", J. Appl. Phys., 46 [3] 1332-1321, 1975.
- 31. W. Li, "Facile synthesis of monodisperse Bi₂O₃ nanoparticles", Mater. Chem. Phys., 99 174-180 2006.
- Dae-Wook, Seong-Geun Oh, "Agglomeration behavior of chomia nanoparticles prepared by amorphous complex method using chelating effect of citric acid", Materials Letters Vol. 59, pp. 976 – 980, 2005.
- Li Cui, Juan Li, Xiao-Gang Zhang, "Preparation and Properties of Co₃O₄ nanorods as supercapacitor material", J. Appl. Electrochem, Vol. 39, No. 10, pp. 1871 – 1876, 2009.
- Whiston Clive, "X Ray Methods, Jonh Wiley & Sons, 1996.
- Goodhew, Peter J.; Humphreys, John; Beanland, Richard. "Electron Microscopy and Analysis" 3a Edición. Taylor & Francis 2001.
- 36. Dorante Rosales, H. J. "Apuntes de microscopía de transmisión (MET)". Instituto Politécnico Nacional
- 37. Speyer, Robert F. "Thermal Analysis of Materials". Marcel Dekker, Inc. 1994.
- 38. Jonson, W.L. y Mehl, R. F. AIME. 135 416, 1936
- 39. E. Matijević, "Monodispersed Colloids: Art and Science", Langmuir 2 [1] 12-20 (1986).
- E. M. Wong, P. G. Hoertz, et. al., "Influence of Organic Capping Ligands on the Growt Kinetics of ZnO Nanoparticles", Langmuir 17 8362-8367 (2001).
- A. Chittofrati, E. Matijević, "Uniform Particles of Zinc Oxide of Different Morphologies", Colloids Surfaces 48 65-78 (1990).
- 42. T Sugimoto, J Colloid Interface Scr. 1992, 150, 208
- 43. J Stavek and J Ulrich, Cryst Res Technol, 1994, 29, 763.
- 44. Dana Hurlbut, "Manual de Mineralogía" 2da. Edición, Editorial Reverté, 1960.
- I. Esparza, M Paredes, R. Martínez-Sánchez, O. Domínguez, "Solid State Reactions in Cr₂O₃-ZnO Nanoparticles Synthesized by Triethanolamine Chemical Precipitation" Materials Science and Applications, Vol. 2 No. 11, pp.1584-1592, (2011).
- 46. M. Andres-Verges and C. J. Serna, "Morphological Characterization of ZnO Powders by X-ray and IR Spectroscopy," Journal of Materials Science, Vol. 7, No.4, 1998, pp. 970-972.
- M. A. de la Rubia, M. Peiteado, et. al., "Estudio de la región rica en Bi₂O₃ en el sistema binario ZnO-Bi₂O₃", Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45 [3] 150-153 (2006).

- 48. Sammes, N. M., Tompsett, G. A., Cai, Z. H., 1999, Solid State Ionics 121:1-4.
- 49. Mairesse, G., Abraham, F., Nowogrocki, G., 1993, Journal of Solid State Chemistry 103:2.
- A. V. Kosov, V. A. Kutvitskii, V. M. Skorikov, O. N. Ustalova, and T. I. Koryagina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 12 [3] 466-470 (1976); Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 12 [3] 401-404 (1976).
- 51. Boris V. Lvov, "Thermal Decomposition of Solids and Melts" Editorial Springer, 2007 pp 25-28
- 52. Robert H. Perry, "Manual del Ingeniero Quimico", 6ta. Edición, Mc Graw-Hill. Tomo 1,
- 53. M. Aguilar, "Introducción a los equilibrios ionicos", 2da. Edición, Editorial Reverté, España (1999).