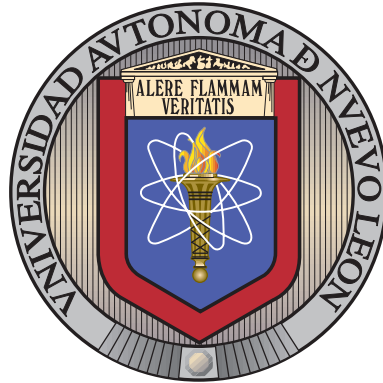


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS A BASE DE SnO_2 DOPADAS POR
 SrTiO_3 CON PROPIEDADES NO-ÓHMICAS

POR

ALDO ENRIQUE MARIÑO GÁMEZ

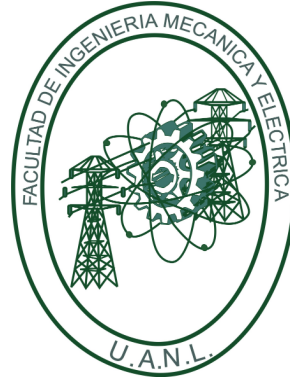
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

ENERO 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS A BASE DE SnO_2 DOPADAS POR
 SrTiO_3 CON PROPIEDADES NO-ÓHMICAS

POR

ALDO ENRIQUE MARIÑO GÁMEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

ENERO 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Síntesis y caracterización de películas delgadas a base de SnO₂ dopadas con SrTiO₃ con propiedades no óhmicas”, realizada por el estudiante Aldo Enrique Mariño Gámez, con número de matrícula 1556678, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Josué Amilcar Aguilar Martínez
Director

Dr. David Avellaneda Avellaneda
Co-Director

Dr. René Fabián Cienfuegos Pelaes
Revisor

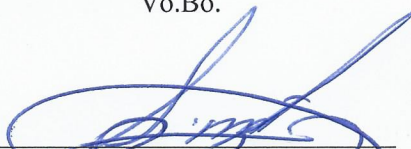
Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Revisor

Dra. María Isabel Mendivil Palma
Revisor

Dr. Guillermo Enrique Acosta González
Revisor

Dra. Marla Berenice Hernández Hernández
Revisor

Vo.Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 336

Ciudad Universitaria, a 2 de febrero de 2024.

«Lo más maravilloso de la ciencia es que está viva.»

-Richard Feynman

Dedico esta investigación a mi hermana Erika, a mis padres Enrique y Pilar, y a mis amigos, quienes han sido parte fundamental de mi vida y me han brindado valiosas lecciones y apoyo. Su presencia ha hecho posible este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

Nomenclatura	xx
Agradecimientos	xxii
Resumen	xxiii
1. Introducción	1
1.1. Justificación	6
1.2. Hipótesis	6
1.3. Objetivos	6
1.3.1. Objetivo general	6
1.3.2. Objetivos específicos	7
2. Marco teórico	8
2.1. Sistema varistor a base de dióxido de estaño	9
2.1.1. Estructura cristalina del dióxido de estaño	10
2.1.2. Procesamiento de la cerámica varistor	12

2.1.3.	Comportamiento no óhmico del sistema varistor	16
2.2.	Principios básicos para la constitución del sistema varistor basado en dióxido de estaño	22
2.2.1.	Defectos comunes en la cerámica varistor	23
2.2.2.	Porosidad en el varistor cerámico a base de SnO ₂	25
2.2.3.	Mecanismo de conducción eléctrica en el varistor	30
3.	Procedimiento experimental	33
3.1.	Preparación del sistema cerámico	34
3.1.1.	Mecanosíntesis	35
3.1.2.	Secado	37
3.2.	Obtención del varistor en forma de tableta	38
3.2.1.	Compactación	38
3.2.2.	Sinterización	39
3.2.3.	Recubrimiento de electrodo en tableta	41
3.3.	Obtención del varistor en forma de película	42
3.3.1.	Pulverización	42
3.3.2.	Deposición pirolítica ultrasónica	42
3.3.3.	Tratamiento térmico	44
3.3.4.	Recubrimiento de electrodo en película	45
4.	Técnicas de caracterización	46

4.1. Difracción de rayos X	47
4.2. Determinación de la densidad y porosidad	51
4.3. Microscopía electrónica de barrido	53
4.4. Unidad de medición de fuente de alta tensión	56
4.5. Probador de inductancia, capacitancia y resistencia	57
4.6. Espectroscopía Raman	58
4.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	60
4.8. Perfilometría	62
4.9. Energía de dispersión de rayos X	64
5. Resultados y discusión	66
5.1. Varistor en forma de tableta	67
5.2. Varistor en forma de película	81
6. Conclusiones y recomendaciones	107
6.1. Conclusiones	108
6.2. Recomendaciones	109
A. Análisis adicionales del diseño de experimentos	110
B. Análisis adicionales del dispositivo varistor	121

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Esquema del varistor basado en SnO_2 y su microestructura interna donde en (a) se tiene una representación de los granos como de las fronteras de granos, mientras que en (b) se tiene el varistor en forma de tableta.	9
2.2. Representación de la celda unitaria del SnO_2 . Las esferas rojas representan el oxígeno (O), y las esferas grises representan el estaño (Sn)	10
2.3. Diagrama esquemático del proceso de compactación en una cerámica de SnO_2	12
2.4. Difusión durante la sinterización. En (a) el cerámico está sin sinterizar, donde los átomos se conservan en los granos de origen y en (b) el cerámico se sinteriza, haciendo que los átomos en los granos de origen se difundan con granos adyacentes formando cuellos y reduciendo la porosidad.	14
2.5. Curva $J-E$ característica de un varistor idealizado. Con tres regiones: región de pre-ruptura, región no óhmica y región de alta densidad de corriente [53].	16

2.6. Sugerencia de símbolo propuesto por la norma IEEE Std 315-1975 (Ratificada en 1993) para la representación del varistor en diagramas eléctricos y electrónicos.	18
2.7. Colocación de un varistor en un circuito básico para la protección de los componentes electrónicos ante las sobretensiones [57, 58].	18
2.8. Circuitos de un varistor montado para distintas aplicaciones: donde se tiene en (a) como protector entre fases y tierra, (b) como protector en motores de CA o CD y (c) como protector de transistores [57, 58].	19
2.9. Representación esquemática de la formación de la barrera de potencial en un sistema varistor a base de SnO ₂ : en (a) se muestra dos granos separados por una frontera de grano con potencial químico antes de alcanzar el equilibrio y en b) con potencial químico en equilibrio. Adaptado y modificado de [59].	20
2.10. Ilustración de defecto Frenkel y defecto Schottky en cristales iónicos.	24
2.11. Imagen obtenida por SEM de la microestructura superficial del cerámico SnO ₂ puro sinterizado a 1350 °C, con una excesiva área espaciosa entre granos. La alta porosidad no es favorable para una aplicación como varistor.	25
2.12. Representación de la microestructura de sistemas cerámicos basados en SnO ₂ con distribución de tamaños de grano: a) Empaquetamiento de granos ideal. b) Empaquetamiento con diferentes tamaños de grano, donde los granos más pequeños se insertan entre los granos grandes, dando una mayor densidad local.	26

2.13. Representación de los cambios microestructurales por la adición de CoO y Co_3O_4 en el SnO_2 y su efecto en la formación de la fase secundaria tipo espinela Co_2SnO_4 . La cerámica SnO_2 sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ se vería como en (a) sin dopar, como en (b) dopada con CoO y como en (c) dopada con Co_3O_4	28
2.14. La influencia de la temperatura en la evolución de las curvas $E - J$ para un sistema SnO_2 -CoO. Este sistema conserva un comportamiento casi lineal.	30
2.15. La influencia de la temperatura en la evolución de las curvas $E - J$, para un sistema SnO_2 -CoO- Nb_2O_5 . Este sistema deja de tener comportamiento lineal.	31
3.1. Micro-molino planetario de bolas usado para las mezclas.	35
3.2. Recipientes y esferas de ágata (SiO_2) empleados como accesorios del micro-molino.	36
3.3. Horno de aire forzado empleado para el secado de las mezclas.	37
3.4. Recipiente de precipitado con mezcla a) previo y b) posterior al proceso de secado.	37
3.5. Equipo utilizado para la compactación de los polvos: a) prensa y b) molde.	38
3.6. Muestras colocadas sobre polvo de SnO_2 dentro de un crisol de alúmina.	39
3.7. Horno tubular empleado para el proceso de sinterización.	39
3.8. Ciclo térmico utilizado para la sinterización de los sistemas.	40
3.9. Pintura plateada de secado rápido.	41
3.10. Representación esquemática de la tableta con electrodos.	41

3.11. Representación esquemática de la deposición pirolítica ultrasónica. . .	43
3.12. a) horno tubular y b) película con tratamiento térmico.	44
3.13. Colocación de electrodos en la película presentando en a) esquemático de la disposición de los electrodos y en b) la película con electrodos. .	45
4.1. Diagrama esquemático para una configuración típica en un difractóme- tro de rayos X.	47
4.2. Representación entre un frente de onda en fase, que permite la difrac- ción, y un frente de onda desfasado, que no produce difracción. En el caso (a), el frente de onda en fase incide en los planos atómicos y se difracta. En el caso (b), el frente de onda desfasado no produce difracción.	49
4.3. Balanza analítica.	51
4.4. Diagrama esquemático del microscopio electrónico de barrido.	53
4.5. Equipo de medición de alta tensión empleado para la caracterización de la curva $E - J$ de las tabletas.	56
4.6. Probador LCR para la medición de la capacitancia C y de la conduc- tancia ac G	57
4.7. Dispersión en la espectroscopía Raman.	58
4.8. Vista esquemática del espectrómetro de fotoelectrones con un anali- zador semiesférico de energía de electrones.	60
4.9. Esquema de un perfilómetro táctil.	63
4.10. Diseño típico de un espectrómetro de dispersión de energía de estado sólido (EDS).	64

-
- 5.1. Patrones XRD de todas las muestras con diferentes contenidos de SrTiO_3 para los sistemas sin sinterizar. En la figura a) se exhibe el perfil de difracción, mientras que en la figura b) se destaca el pico 110 67
- 5.2. Patrones XRD de todas las muestras con diferentes contenidos de SrTiO_3 para los sistemas sinterizados. En la figura a) se exhibe el perfil de difracción, mientras que en la figura b) se destaca el pico 110. 68
- 5.3. Valores de espacio interplanar d en relación con el contenido de SrTiO_3 para los cuatro picos de mayor intensidad relativa de las muestras sinterizadas. 69
- 5.4. Análisis de contracción para las muestras sinterizadas variando el dopaje de SrTiO_3 69
- 5.5. Distorsión del parámetro de red a en la estructura cristalina del SnO_2 en relación con el contenido de SrTiO_3 de las muestras sinterizadas. . 70
- 5.6. Distorsión del parámetro de red c en la estructura cristalina del SnO_2 en relación con el contenido de SrTiO_3 de las muestras sinterizadas. . 71
- 5.7. Micrografías SEM de la muestras sin sinterizar (imágenes izquierdas) y de las muestras sinterizadas (imágenes derechas) con diferentes contenidos de SrTiO_3 : (a), (b) sin dopar, (c), (d) 0.05 mol % SrTiO_3 , (e), (f) 0.1 mol % SrTiO_3 , (g), (h) 0.2 mol % SrTiO_3 , y (i), (j) 0.4 mol % SrTiO_3 72
- 5.8. SEM-EDS de la muestra dopada con 0.4 mol % de SrTiO_3 : (a) Micrografía SEM y (b) distribución de Sn, (c) Nb, (d) Co (e) Sr (f) Ti, y (g) Cr. 73
- 5.9. Densidad (a) y porosidad (b) de los sistemas dopados con diferentes contenidos de SrTiO_3 74

5.10. (a) Curvas $E - J$ de las pastillas sinterizadas. (b) Coeficiente no lineal (α) y voltaje de ruptura (E_b) de las pastillas sinterizadas.	75
5.11. Gráfico característico de $\ln J - E^{1/2}$ para todas las muestras.	77
5.12. (a) La permitividad dieléctrica relativa (κ) y (b) la conductividad (g) en función de la frecuencia para varistores basados en SnO_2 con diferente contenido de SrTiO_3 ; (c) el circuito equivalente de dos granos adyacentes: C_B es la capacitancia de la barrera, G_B es la conductancia del límite del grano, y G_G representa la conductancia del volumen del grano y de las fases intergranulares.	78
5.13. Perfil de difracción para las 16 películas con una deposición pirolítica ultrasónica.	83
5.14. Cuadrícula de correlación de los tres factores mostrando que el que genera el mayor impacto en las cuentas es A: Concentración.	84
5.15. Gráficas de dispersión para cuentas frente a la concentración coloreada por: (a) Altura y (b) Temperatura.	84
5.16. Gráfica de probabilidad semi-normal - efectos estandarizados.	85
5.17. Diagrama de Pareto para la magnitud de los efectos elegidos en el gráfico semi-normal.	87
5.18. Gráfico de superficie de respuesta de los factores A, B para C. En (a) con 10 cm y en (b) con 15 cm.	88
5.19. Gráfico de cubos del modelo codificado.	88
5.20. Mapeo SEM-EDS de la película con una deposición pirolítica ultrasónica a) Micrografía SEM, b) Sn, c) O, d) Si.	89

5.21. Micrografías SEM de las películas sin tratamiento térmico variando la cantidad de deposiciones pirolíticas ultrasónicas a: (a) 10, (b) 20, (c) 30 y (d) 40.	90
5.22. Micrografías SEM de las películas con tratamiento térmico variando la cantidad de deposiciones pirolíticas ultrasónicas a: (a) 10, (b) 20, (c) 30 y (d) 40.	91
5.23. Patrones XRD de las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas sin tratamiento térmico.	92
5.24. Patrones XRD de las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas con tratamiento térmico.	93
5.25. Espectros Raman de las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas sin tratamiento térmico.	94
5.26. Espectros Raman de las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas con tratamiento térmico.	95
5.27. Mapeos SEM-EDS de las películas antes del tratamiento térmico con 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas (escala 100 μm): (a) Micrografía SEM y (b) Nb, (c) Al, (d) Co (e) Sn (f) Cr, (g) Zn, (h) Sr, y (i) Ti.	96
5.28. Mapeos SEM-EDS de las películas después del tratamiento térmico con 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas (escala 100 μm): (a) Micrografía SEM y (b) Nb, (c) Al, (d) Co (e) Sn (f) Cr, (g) Zn, (h) Sr, y (i) Ti.	97
5.29. Análisis XPS del estado químico de los elementos en las películas para 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas sin tratamiento térmico:(a)Survey b)O 1s y c)Sn 3d.	98

5.30. Análisis XPS del estado químico de los elementos en las películas con 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas con tratamiento térmico: (a) Survey b) O 1s y c) Sn 3d.	99
5.31. Análisis por perfilometría para las películas de mayor cantidad de deposiciones (40): a) sin y b) con tratamiento térmico.	101
5.32. Micrografía SEM correspondiente a la película con la menor acumulación de deposiciones (10) después de haber sido sometida al tratamiento térmico. La imagen en el recuadro presenta una ampliación de 6000 X.	102
5.33. Micrografía SEM correspondiente a la película con la mayor acumulación de deposiciones (40) después de haber sido sometida al tratamiento térmico. La imagen en el recuadro presenta una ampliación de 6000 X.	103
5.34. Curvas E-J de las películas con tratamiento térmico.	104
A.1. Gráfico de probabilidad normal para los residuos.	111
A.2. Gráfico de los valores de respuesta observados (reales) frente a los valores de respuesta predichos.	112
A.3. Gráfico de contorno de la variable de respuesta (cuentas) a través de los factores B: Temperatura y C: Altura para A: Concentración = 0.001.	113
A.4. Gráfico de contorno de la variable de respuesta (cuentas) a través de los factores A: Concentración y B: Temperatura para C: Altura = 15.	114
A.5. Gráfico de contorno de la variable de respuesta (cuentas) a través de los factores A: Concentración y C: Altura para B: Temperatura = 80.	115
A.6. Gráfico de contorno de la variable de respuesta (cuentas) a través de los factores B: Temperatura y C: Altura para A: Concentración = 0.002.	116

- A.7. Diagrama de perturbación comparando el efecto de los factores B:
Temperatura = 60 y C: Altura = 10 en un punto determinado del
espacio de diseño (A: concentración = 0.002). 117
- A.8. Diagrama de perturbación comparando el efecto de los factores B:
Temperatura = 60 y C: Altura = 15 en un punto determinado del
espacio de diseño (A: concentración = 0.002). 118
- A.9. Diagrama de perturbación comparando el efecto de los factores B:
Temperatura = 80 y C: Altura = 10 en un punto determinado del
espacio de diseño (A: concentración = 0.002). 119
- A.10. Diagrama de perturbación comparando el efecto de los factores B:
Temperatura = 80 y C: Altura = 15 en un punto determinado del
espacio de diseño (A: concentración = 0.002). 120
- B.1. Micrografías SEM (Magnificación: 5000 X) de las películas sin tra-
tamiento térmico variando la cantidad de deposiciones pirolíticas ul-
trasónicas a: (a) 10, (b) 20, (c) 30 y (d) 40. 122
- B.2. Micrografías SEM (Magnificación: 5000 X) de las películas con tra-
tamiento térmico variando la cantidad de deposiciones pirolíticas ul-
trasónicas a: (a) 10, (b) 20, (c) 30 y (d) 40. 123
- B.3. Análisis XPS Survey del estado químico de los elementos en las pelícu-
las para 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas con tra-
tamiento térmico. 124

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Características del SnO ₂	11
2.2. Clasificación de los poros según su dimensión (diámetro o anchura) [51].	15
3.1. Reactivos utilizados para el desarrollo de los sistemas varistores.	34
3.2. Porcentaje molar de los sistemas cerámicos.	35
3.3. Parámetros de molienda para el sistema cerámico.	36
3.4. Parámetros de molienda para la pulverización de la tableta.	42
3.5. Especificaciones de la boquilla ultrasónica.	44
5.1. Análisis del refinamiento Rietveld para todas las muestras sinterizadas.	68
5.2. Propiedades físicas y eléctricas de las muestras sinterizadas.	74
5.3. Factores y niveles del diseño de experimentos factorial completo 2 ³	81
5.4. Disposición del diseño con niveles de factor codificados.	82
5.5. Procedimiento del análisis de varianzas (ANOVA).	86
5.6. R cuadrada	86
5.7. Grosor de las películas antes y después del tratamiento térmico.	100

-
- 5.8. Coeficiente no óhmico (α), voltaje de ruptura (E_b) y corriente de fuga (L_k). 105

NOMENCLATURA

α	Coefficiente no óhmico
β	Ancho de barrera de energía de potencial
γ	Contracción
ΔH	Cambio de energía
ΔH_S	Energía para formar un defecto de Schottky
ΔH_F	Energía para formar un defecto de Frenkel
ΔS	Cambio de entropía
ε	Permitividad relativa
ε_0	Permitividad del espacio libre
ρ	Densidad aparente
ρ_{th}	Densidad teorica
ρ_{re}	Densidad relativa
ϕ_{B0}	Altura de barrera de energía de potencial
A	Área del electrodo
a	Posiciones catiónicas
b	Posiciones aniónicas vacantes
C^*	Constante de Coulomb
d	Espacio interplanar
E	Campo eléctrico

E_A	Energía de activación
E_b	Voltaje de ruptura
E_c	Nivel de energía de la banda de conducción mínima
E_F	Nivel de Fermi
E_{Fn}	Nivel de Fermi neutro
E_v	Nivel de energía de la banda de valencia máxima
I	Corriente
I_L	Corriente de fuga
J	Densidad de corriente
K	Constante del material
k_B	Constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K)
N	Número de nudos de la red por cm^3
N^*	Número de intersticios por cm^3
N_b	Producto del número efectivo de granos
N_d	Densidad de los sitios donantes
n_{t0}	Densidad de área de los electrones en equilibrio
n_F	Número de vacantes Frenkel por cm^3
n_S	Número de vacantes Schottky por cm^3
P	Porosidad
R^*	Constante de Richardson
T	Temperatura
t	Espesor de muestra
V	Voltaje
V_B	Voltaje de la barrera intergrano
W	Número de posibles posiciones
\bar{x}_g	Tamaño promedio de grano

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA). Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT). Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDET). Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo económico otorgado. Agradezco a las numerosas personas que han hecho posible este trabajo. En específico quiero agradecer a mi asesor el Dr. Josué Amilcar Aguilar Martínez y a mi coasesor el Dr. David Avellaneda Avellaneda por su sabiduría e interés, pues de ellos se originaba la motivación continua para lograr este esfuerzo científico. De igual forma, agradezco a la Dra. Marla Berenice por su apoyo y consejos continuos, al Dr. Rene Cienfuegos por sus revisiones y contribuciones. También agradezco a Martín por sus notables asesorías, a Eugenia por su asistencia tras bambalinas a Myriam por su valioso respaldo inquebrantable y a Guillermo por su aporte artístico. A los alumnos y profesores investigadores de la Facultad por compartir su experiencia y conocimiento. A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a esto.

Gracias.

RESUMEN

En esta investigación, se exploró la influencia del aditivo SrTiO_3 en el sistema $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, centrándose particularmente en la transformación del varistor desde su formato en tableta hasta películas mediante la técnica de deposición pirolítica ultrasónica. En la fase inicial, se fabricaron tabletas varistor para analizar los efectos del aditivo SrTiO_3 en varias concentraciones (0, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 mol %). Estas tabletas permitieron realizar análisis detallados de densidad, porosidad, contracción lineal, estructura cristalina, microestructura, mapeo de elementos y propiedades eléctricas. Tras comprender el rendimiento del sistema en esta etapa, se eligió la concentración óptima de SrTiO_3 para la fabricación de películas. La siguiente etapa implicó la optimización de variables asociadas a la deposición pirolítica ultrasónica mediante el diseño de experimentos factorial completo (DoE), después de seleccionar el sistema con el mejor rendimiento no óhmico en la fase inicial. Luego, la investigación avanzó hacia la fase final, que se centró en demostrar la conversión del varistor de formato de tableta a películas. En esta última etapa, se estudiaron los efectos de variar la cantidad de deposiciones y la aplicación de tratamiento térmico en las películas. Se realizaron análisis de estructura cristalina, morfología, mapeo de elementos, análisis químicos, espesor y propiedades eléctricas. En conjunto, los resultados respaldaron la viabilidad de obtener películas con propiedades no óhmicas utilizando la técnica de deposición pirolítica ultrasónica en el sistema varistor compuesto por 98.85 mol % SnO_2 + 1 mol % Co_3O_4 + 0.05 mol % Cr_2O_3 + 0.05 mol % Nb_2O_5 + 0.05 mol % SrTiO_3 .

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los varistores son resistencias variables cuya propiedad no óhmica los hace ideales para la protección contra sobretensiones al utilizarse en paralelo con los circuitos electrónicos [1, 2]. Desde su descubrimiento, basado en óxido de zinc (ZnO) por Matsuoka [3] hasta la actualidad, los varistores han experimentado un crecimiento frenético en términos de tecnología. La ventaja de observar la madurez que ha alcanzado este dispositivo a lo largo de los años permite a la comunidad científica adquirir un conocimiento profundo sobre sus propiedades y comportamiento eléctrico. En consecuencia, se puede inferir que la obtención de un coeficiente no óhmico (α) considerablemente alto, preferiblemente superior a 7, se vuelve altamente deseable [4]. Este parámetro, que refleja la no linealidad en la relación entre la corriente y la tensión, se convierte en un aspecto crucial en la búsqueda de un rendimiento eléctrico óptimo en los varistores [5]. A pesar de que los sistemas cerámicos basados en ZnO son los más ampliamente utilizados en la fabricación de varistores, es crucial señalar que se ha observado comportamiento no óhmico en otros sistemas, incluyendo TiO_2 [6], BaTiO_3 [7], WO_3 [8]. No obstante, resulta relevante subrayar que la competencia más significativa para el ZnO proviene de los sistemas basados en SnO_2 [9]. Además, se sabe que el sistema varistor basado en ZnO, al ser polifásico, presenta diferentes coeficientes de expansión térmica. Esta desventaja podría provocar la rotura del material al recibir un pulso eléctrico de alta energía, mientras que los varistores basados en SnO_2 tienen alta estabilidad debido a su microestructura monofásica [10]. Del mismo modo, se enfatiza repetidamente la importancia de diversos factores durante el proceso de fabricación en varistores basados en SnO_2 . Estos factores críticos incluyen las técnicas de procesamiento [11], el proceso de sinterización [12, 13], y la microestructura [14, 15]. Al profundizar en la comprensión de cómo estos factores afectan el sistema cerámico, se facilita la capacidad de ajustar y modificar estos parámetros durante la fabricación con el objetivo de desarrollar varistores que exhiban propiedades eléctricas específicas, adaptadas a las exigencias y necesidades actuales en el ámbito tecnológico. No obstante, la diversificación del uso de los varistores en otros campos, como en películas delgadas, está lejos de ser amplia y además es poco conocida. Recientemente, las interesantes propiedades y la diversi-

dad de aplicaciones que se les ha encontrado a las películas en campos de electrónica [16, 17], han motivado a la comunidad científica a considerar su aplicación en electrocerámica. De hecho, ya se han obtenido resultados prometedores en su uso como varistores [18, 19]. Quizás la estrategia de ajustar una estructura de diseño diferente en el varistor podría amplificar sus parámetros eléctricos, o incluso hacer realidad la aspiración de expandir sus funciones a otros campos. Los métodos convencionales de deposición de películas, tales como la pulverización de plasma en aire (APS) y la deposición física de vapor por haz de electrones (EBPVD), se caracterizan por su complejidad y costos elevados. En contraste, la deposición pirolítica ultrasónica, por su manejo sencillo, rentabilidad y eficacia, emerge como una técnica prometedora para la deposición [20–22]. En una investigación previa realizada por el autor Koji Hieda y colaboradores [23], se empleó la técnica de deposición pirolítica ultrasónica para la fabricación de SnO_2 con el propósito de utilizarlo como material sensor. Pues bien, se sabe que el SnO_2 experimenta una insuficiente densificación durante el proceso de sinterización en su estado puro convirtiéndolo en un material poroso adecuado para aplicaciones sensoriales. [24, 25]. Sin embargo, esta particularidad específica impide su uso como aplicación de varistor, requiriendo la incorporación de otros compuestos, comúnmente denominados aditivos, para mejorar este aspecto y potenciar sus propiedades eléctricas [26–28]. Las investigaciones previas sobre el varistor a base de SnO_2 , llevadas a cabo por Pianaro y colaboradores [29], categorizaron tres tipos de aditivos fundamentales para la configuración del sistema SnO_2 : el agente densificador, el reductor de la resistencia eléctrica y el modificador eléctrico. En su estudio, estos tres aditivos fueron CoO , Nb_2O_5 y Cr_2O_3 , respectivamente. Con base en esta clasificación, la presente investigación se centra en la selección de estos compuestos, a los que se añade el aditivo SrTiO_3 , con la finalidad de potenciar el rendimiento eléctrico en el sistema varistor. Dado que, el aditivo SrTiO_3 , miembro de la familia de las perovskitas con la fórmula general ABO_3 , exhibe comportamiento ferroeléctrico y tiene la capacidad de formar una solución sólida completa [30]. En la estructura perovskita típica (ABO_3) del SrTiO_3 , se evidencia una mayor concentración de vacantes en el sitio A (iones Sr^{2+}) en comparación con el sitio B (iones

Sr^{4+}). Esta particularidad implica la presencia de una cantidad significativa de iones Sr^{2+} disponibles para reemplazar a los iones Sn^{4+} en el varistor basado en SnO_2 , lo que podría facilitar el transporte de iones de óxido a través del material, además de colaborar con el aditivo Co_3O_4 en la densificación de la microestructura [31]. Estas características hacen que este compuesto sea relevante para su aplicación en sistemas varistores. Por lo tanto, en este trabajo, se ha investigado la influencia del aditivo SrTiO_3 en el sistema $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, con un enfoque particular en la conversión del varistor de su formato en tableta a película a través de la técnica de deposición pirolítica ultrasónica, al mismo tiempo que se ha demostrado la posibilidad de obtener un comportamiento no óhmico en la película resultante. En la etapa inicial del trabajo, se ha investigado los efectos del aditivo SrTiO_3 en diferentes concentraciones (0, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 mol %) en el sistema basado en SnO_2 , que se presenta en forma de tabletas varistor. Estas tabletas se han fabricado previamente mediante la técnica de molienda mecánica de alta energía. Esta fase inicial del estudio, al emplear una cantidad considerable de material, ha simplificado el proceso de evaluación de cómo las variaciones mínimas en la concentración de SrTiO_3 inciden en las propiedades del sistema y, en última instancia, ha posibilitado la selección precisa de la concentración óptima que conduce al mejor desempeño del varistor. En el varistor en forma de tableta, se hicieron análisis detallados de la densidad y porosidad mediante el principio de Arquímedes, lo que proporcionó una comprensión más profunda sobre el empaquetamiento de las partículas y la presencia de espacios vacíos en el sistema. Además, en este sistema la contracción lineal experimentada durante el proceso de sinterización medida mediante metrología, permitió identificar cómo varía el tamaño de su forma a medida que avanza el proceso térmico. Así mismo, la investigación del sistema también abordó análisis de la estructura cristalina con el empleo de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y de la morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) lo que ayudó a comprender su organización a nivel atómico y su apariencia a nivel microscópico. A través del mapeo de elementos utilizando espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés), se identificaron los

componentes químicos presentes en diferentes regiones del sistema. También, se determinaron sus parámetros eléctricos con el empleo de un probador de inductancia, capacitancia y resistencia (LCR, por sus siglas en inglés) y fuentes de alto voltaje para examinar el comportamiento no óhmico del sistema. Al concluir esta fase de estudio, la combinación de todos estos análisis brindó una comprensión integral del desempeño y las propiedades del sistema, lo cual facilitó la elección de la concentración óptima del aditivo SrTiO_3 a utilizar en la deposición para la fabricación de películas varistor. No obstante, para llevar a cabo la producción de las películas varistor utilizando la técnica de deposición pirolítica ultrasónica, fue necesario realizar una fase adicional en esta investigación. Esta fase intermedia, se centró en la optimización de las variables asociadas a esta técnica utilizando un enfoque estadístico bien conocido, específicamente el diseño de experimentos factorial completo (DoE). Después de la selección del sistema con el rendimiento no óhmico más sobresaliente en la fase inicial y la optimización de las condiciones óptimas para la técnica de deposición pirolítica ultrasónica en la fase intermedia, la investigación avanzó hacia la etapa final, cuyo enfoque radicó en demostrar la posibilidad de convertir el varistor, originalmente en formato de tableta, en películas. En la fase final de este estudio, se efectuaron diversas pruebas y análisis en las películas obtenidas. Se empleó el XRD para verificar la conservación de una estructura cristalina monofásica, mientras que la morfología se examinó utilizando SEM para evaluar el grado de cobertura del sustrato por el depósito. Además, se realizó un análisis vibracional mediante espectroscopía Raman y un mapeo elemental utilizando EDS para respaldar los resultados de la difracción y observar la distribución de elementos en las películas. Asimismo, se investigó el estado químico de los elementos en las películas mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) y se determinó el grosor mediante perfilometría. Finalmente, se validó el comportamiento no óhmico en las películas mediante la obtención de curvas corriente-tensión (I-V) por medio de la electrometría.

1.1 JUSTIFICACIÓN

La presente investigación se justifica a raíz de la creciente necesidad en la electrónica de dispositivos que operen a bajo voltaje y sean altamente compactos. Los varistores tradicionales, diseñados para operar a alto voltaje y en formato de tableta, no satisfacen estas demandas emergentes. Por tanto, se propone la adaptación de un sistema varistor en forma de tableta a película a través de la mecano-síntesis y la deposición pirolítica ultrasónica. De este modo, este estudio permitirá implementar cambios ventajosos en el dispositivo varistor, lo que le permitirá adaptarse a las demandas continuas del desarrollo tecnológico. Además, profundizará en los conocimientos teóricos sobre el uso de películas en varistores y ofrecerá una visión integral de los efectos del aditivo SrTiO_3 en el sistema varistor.

1.2 HIPÓTESIS

Es posible obtener películas mediante la técnica de deposición pirolítica ultrasónica, del sistema $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Cr}_2\text{O}_3$ utilizando el aditivo SrTiO_3 , que muestren propiedades no óhmicas para aplicaciones de varistor.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 OBJETIVO GENERAL

Obtención y caracterización de un varistor en película con un sistema a base de SnO_2 preparado por deposición pirolítica ultrasónica, agregando el constituyente SrTiO_3 .

1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar el sistema a base de SnO_2 agregando el aditivo SrTiO_3 a diferentes concentraciones mediante la técnica de molienda mecánica de alta energía.
- Analizar la influencia del aditivo SrTiO_3 sobre la densidad, porosidad, contracción lineal, estructura, microestructura y parámetros eléctricos del sistema varistor a base de SnO_2 .
- Optimizar el proceso de deposición pirolítica ultrasónica mediante un diseño de experimentos factorial completo 2^3 .
- Evaluar los cambios en la estructura, morfología, grosor, estados químicos de los elementos componentes, y parámetros eléctricos de las películas depositadas, en función del número de deposiciones.
- Aplicar tratamiento térmico a las películas y evaluar los cambios en sus propiedades estructurales, morfológicas, estados químicos y parámetros eléctricos.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 SISTEMA VARISTOR A BASE DE DIÓXIDO DE ESTAÑO

El óxido de estaño (IV) exhibe características de semiconductor de tipo n, similar al ZnO. Sin embargo, sufre de una falta de densificación durante el proceso de sinterización cuando está en su estado puro. Esta particularidad específica impide su utilización directa como varistor, lo que conlleva a la necesidad de incorporar otros compuestos para mejorar este aspecto, así como también para mejorar sus propiedades eléctricas. Estos compuestos añadidos al SnO_2 se conocen comúnmente como aditivos [32]. Los sistemas basados en SnO_2 , al igual que aquellos basados en ZnO, presentan comportamiento no óhmico. Además, presentan la ventaja de ser monofásicos, lo que les otorga una mayor estabilidad térmica en comparación con la estructura polifásica del ZnO. Esta estabilidad evita que el material se fracture al recibir un pulso eléctrico de alta energía, prolongando así la vida útil del varistor [10]. También utilizan bajos contenidos de aditivos (<1 mol %), exhiben un valor no óhmico deseable ($\alpha > 7$) y presentan una microestructura simple como se observa en la Figura 2.1 [33, 34]. Estas características hacen que los sistema varistor a base de SnO_2 sean uno de los competidores más fuertes contra los basados en ZnO.

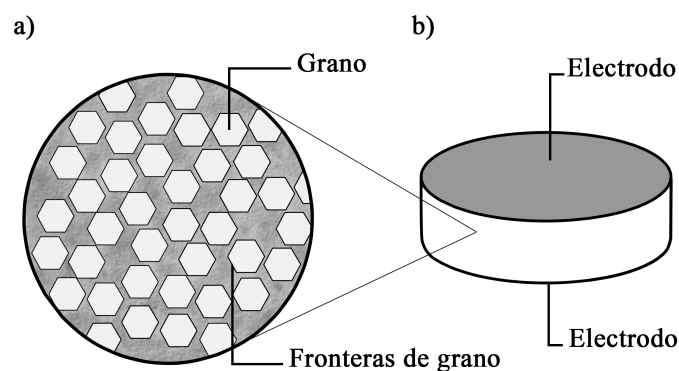


FIGURA 2.1: Esquema del varistor basado en SnO_2 y su microestructura interna donde en (a) se tiene una representación de los granos como de las fronteras de granos, mientras que en (b) se tiene el varistor en forma de tableta.

2.1.1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL DIÓXIDO DE ESTAÑO

La estructura del dióxido de estaño (SnO_2) tiene una alta coordinación y un bajo volumen de celda unitario ocupado, la Figura 2.2 representa su celda unitaria en donde los átomos de oxígeno se encuentran en coordinación planar (representados con color rojo) y los dos átomos de estaño en coordinación octaédrica (representados con color gris).

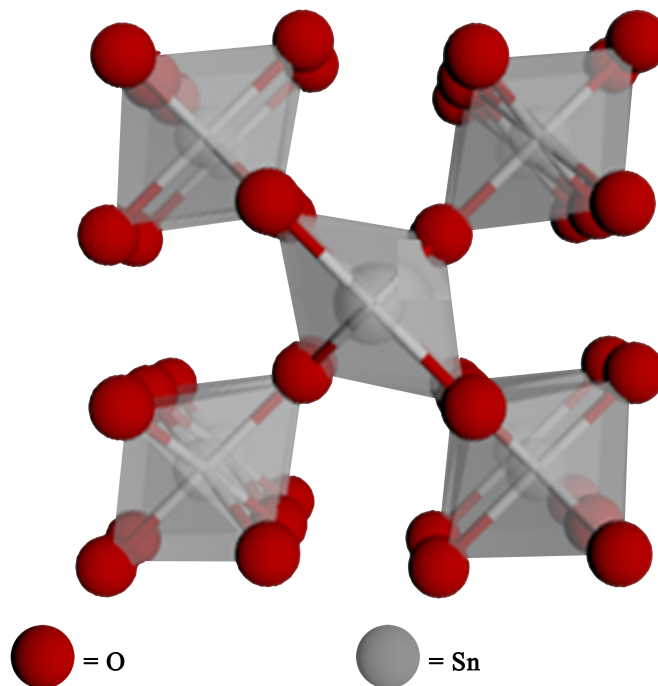


FIGURA 2.2: Representación de la celda unitaria del SnO_2 . Las esferas rojas representan el oxígeno (O), y las esferas grises representan el estaño (Sn)

Esta disposición cristalina revela la estructura ordenada en la que los átomos de oxígeno y estaño se combinan para formar el compuesto. La casiterita, conocida como la forma mineral del SnO_2 , exhibe propiedades semiconductoras tipo n y cristaliza en la estructura del rutilo con un sistema tetragonal. En su estado purificado y atomizado, presenta un color gris claro, transformándose a blanco tras someterse a un tratamiento térmico por encima de los $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [35].

En la Tabla 2.1 se presentan de manera concisa algunas de las características generales del SnO_2 . Las particulares características del SnO_2 lo convierten en un material

TABLA 2.1: Características del SnO_2

Fórmula	SnO_2
Nombre	Óxido estánico
Clasificación química	Óxido
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$P4_2/mnm$
Parámetros de la celda (Å)	$a = 4.738$ y $c = 3.187$
Densidad	6.99 gr/cm^3

sumamente demandado en la industria para su empleo en soldadura electrónica [36], en supercapacitores flexibles [37] o en baterías de litio [38] por mencionar algunas. Este cerámico también se distingue por tener una baja densificación durante la sinterización. Por ello, en la fabricación de dispositivos sensores de gas suele emplearse frecuentemente [39–41]. Es importante destacar que el avance en la nanociencia ha contribuido al desarrollo de dispositivos basados en SnO_2 y otros materiales, generando un progreso tecnológico significativo. Este desarrollo ha potenciado las características de los materiales, permitiendo su adaptación en diversas aplicaciones, como la utilización de nanoterapia en cardiomiopatía diabética [42], nanoenzimas para procesos antibacterianos [43], y nanoestructuras para la degradación fotocatalítica de colorantes [44]. De hecho, la manipulación cuidadosa del tamaño y la morfología de las nanopartículas ofrece una amplia gama de oportunidades para modificar de manera precisa las características del SnO_2 . Se han investigado diversas configuraciones, como nanoesferas [45], nanoalambres [46], nanohojas [47], nanobarras [48], e incluso formas más inusuales, como las ramas de coral [49]. La variabilidad en la forma y dimensión de las nanopartículas brinda un control meticuloso sobre la estructura del material, ejerciendo influencia en sus características eléctricas, ópticas y mecánicas. Este enfoque abre perspectivas prometedoras para el diseño y la optimización de dispositivos varistores basados en SnO_2 .

2.1.2 PROCESAMIENTO DE LA CERÁMICA VARISTOR

2.1.2.1 COMPACTACIÓN

Muchos materiales cerámicos electrónicos como es el caso de este estudio sobre varistores, se procesan utilizando la técnica de compactación, ya que es una de las maneras económicamente eficientes para la producción de una gran variedad de formas y tamaños relativamente pequeños (< 6 pulg.) [50]. La Figura 2.3 representa la compactación uniaxial de un polvo mediante pistones de carga.

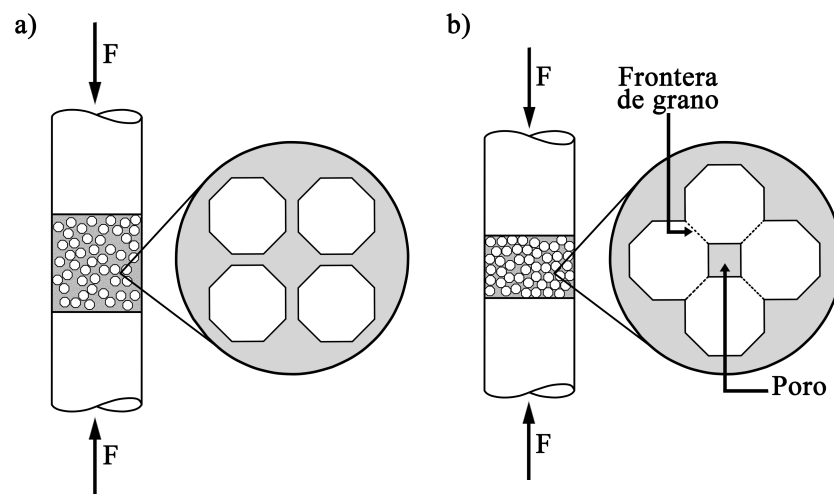


FIGURA 2.3: Diagrama esquemático del proceso de compactación en una cerámica de SnO_2 .

En el diagrama, podemos observar que en la Figura 2.3 (a) las partículas están notablemente distanciadas entre sí, mientras que en la Figura 2.3 (b) las partículas se reorganizan y se acercan unas a otras a medida que se aplica presión. Este proceso de reordenamiento provoca la reducción de los espacios vacíos dentro del polvo. Por lo general, el proceso de compactación utilizado para consolidar los varistores suele llevarse a cabo en menos de un minuto. El proceso de compactación genera lo que se denomina un «cuerpo verde», que exhibe una resistencia suficiente para permitir su manipulación y mecanizado con facilidad. Una vez formado el cuerpo verde, se abre

la posibilidad de someterlo a un proceso de sinterización. La sinterización no solo provoca una contracción adicional en el material, sino que también induce cambios significativos en sus propiedades microestructurales. Los elementos fundamentales de este proceso de sinterización se explorarán minuciosamente en la próxima sección, donde se examinará en detalle tanto la terminología utilizada como su influencia en el material.

2.1.2.2 SINTERIZACIÓN

La sinterización es un proceso tan antiguo y relevante que ha desarrollado un lenguaje específico para su práctica. En este trabajo, se empleará ampliamente este lenguaje especializado, por lo que es importante comprender sus definiciones y términos clave. Este lenguaje específico es fundamental para comunicar y describir con precisión los diversos aspectos y etapas involucradas en la sinterización. A continuación se profundizará en las definiciones y términos específicos utilizados en el contexto de la sinterización, lo que permitirá comprender de manera más completa y detallada este proceso esencial en la fabricación de los materiales.

Terminología de la sinterización

- **Cuerpo verde:** Cerámico no sometido a la acción del calor.
- **Volátiles:** Materiales que se eliminan durante la sinterización debido a la elevada temperatura a la que se somete el cuerpo verde. La fase gaseosa es importante en componentes como el agua que se evapora, disolventes que se disipan o productos orgánicos que se queman.
- **Ligantes:** Componentes aglutinantes frecuentemente agregados en lechadas cerámicas con la finalidad de aumentar la resistencia mecánica del cuerpo verde.
- **Cerámicas monolíticas:** Son cerámicas de una sola fase (monofásico).
- **Prensado en caliente:** La aplicación de presión durante la sinterización (uniaxial o hidrostática) al cuerpo verde.

El proceso de sinterización desempeña un papel fundamental en la fabricación de materiales cerámicos, como en el caso de los varistores basados en SnO_2 . Este proceso tiene como objetivo principal desarrollar la cohesión entre las partículas del «cuerpo verde», reduciendo así su porosidad y, en última instancia, logrando la densificación deseada. En términos sencillos, la sinterización permite que las partículas se unan entre sí sin llegar a fundirse por completo, lo que es crucial para obtener la microestructura deseada en el material. Esta transformación se representa de manera esquemática en la Figura 2.4. En la Figura 2.4(a), se muestra el «cuerpo verde» antes

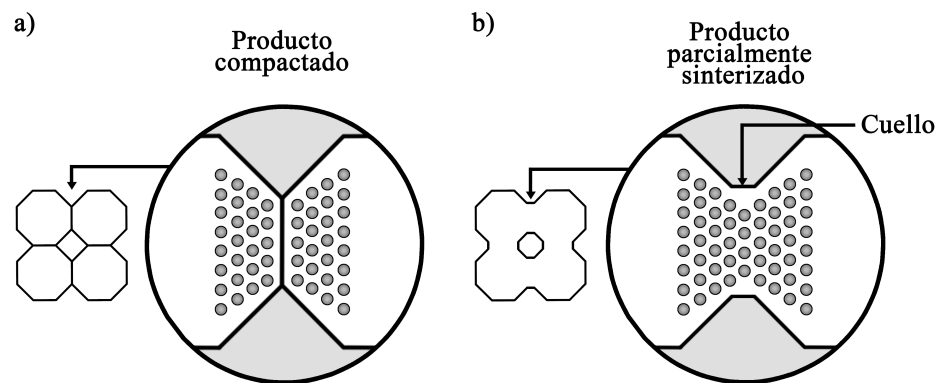


FIGURA 2.4: Difusión durante la sinterización. En (a) el cerámico está sin sinterizar, donde los átomos se conservan en los granos de origen y en (b) el cerámico se sinteriza, haciendo que los átomos en los granos de origen se difundan con granos adyacentes formando cuellos y reduciendo la porosidad.

de la sinterización, donde las partículas están separadas y los átomos se encuentran principalmente dentro de los granos de origen. Sin embargo, en la Figura 2.4(b), después del proceso de sinterización, los átomos de los granos de origen se difunden hacia los granos adyacentes, formando conexiones conocidas como «cuellos» entre las partículas. Esta difusión atómica en estado sólido reduce significativamente la porosidad del material, lo que mejora sus propiedades mecánicas y eléctricas. La porosidad se puede clasificar según el tamaño de los poros, como se muestra en la Tabla 2.2, que distingue entre microporos, mesoporos y macroporos. En la fabricación de varistores, la reducción de porosidad es esencial para garantizar un rendimiento eléctrico óptimo, ya que una microestructura porosa compromete la capacidad del varistor

TABLA 2.2: Clasificación de los poros según su dimensión (diámetro o anchura) [51].

Categoría	Tamaño de poro (nm)
Microporo	<2
Mesoporo	2-50
Macroporo	>50

para absorber energía sin sufrir interrupciones mecánicas, haciendo imperativo mantener niveles bajos de porosidad [10]. Por lo tanto, la temperatura de sinterización es un factor crítico, ya que influye en el grado de densificación del material. Se ha generalizado que la temperatura de sinterización debe estar entre el 50-75 % de la temperatura de fusión del material. En el caso del SnO_2 , que es la base de este sistema, su temperatura de fusión es de 1630 °C, lo que implicaría una temperatura de sinterización en el rango de 815-1222 °C. Sin embargo, debido a la presencia de otros aditivos en el sistema, esta generalización puede no ser aplicable y es necesario ajustar experimentalmente la temperatura de sinterización para obtener la mínima porosidad. Se ha observado que la modificación de la temperatura de sinterización también puede tener un impacto significativo en las propiedades eléctricas de los varistores basados en SnO_2 . Por ejemplo, un estudio previo [12] encontró que una temperatura de sinterización óptima de 1350 °C producía un coeficiente de no linealidad (α) de 33, junto con un campo eléctrico de ruptura (E_b , por sus siglas en inglés) de 2620 V/cm, lo que hacía que el varistor fuera adecuado para aplicaciones de alta tensión. Otro aspecto crítico a considerar en el proceso de sinterización es la forma de las partículas, tanto antes como durante este proceso. Las características de las partículas pueden complicar aún más la sinterización, especialmente cuando se trata de esquinas y uniones afiladas. Este desafío se vuelve evidente al intentar modelar la sinterización de manera continua [52]. Pues bien, el estudio y la comprensión de cómo la forma de las partículas influye en la sinterización es esencial para optimizar este proceso en la fabricación de materiales cerámicos, como los varistores basados en SnO_2 .

2.1.3 COMPORTAMIENTO NO ÓHMICO DEL SISTEMA VARISTOR

El comportamiento eléctrico del varistor permite sea utilizado ampliamente en sistemas eléctricos y electrónicos como protector de sobretensiones debido a sus características no óhmicas en su curva de densidad de corriente J y campo eléctrico E [53]. La Figura 2.5 exhibe una curva típica $E - J$ de un varistor.

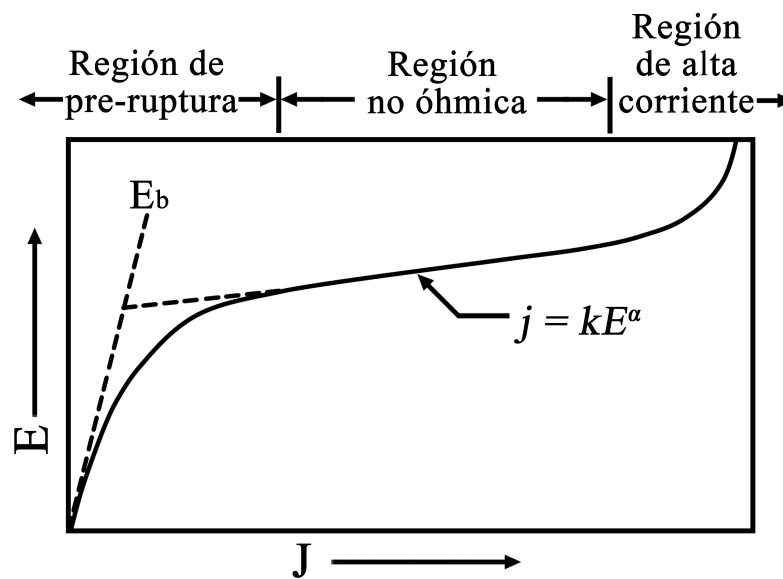


FIGURA 2.5: Curva $J - E$ característica de un varistor idealizado. Con tres regiones: región de pre-ruptura, región no óhmica y región de alta densidad de corriente [53].

Este gráfico muestra un rango de densidad de corriente más amplio que el que se mide normalmente por la unidad de medición de fuente de alta tensión, pues la intención es ilustrar las tres regiones distintas de su comportamiento. La clasificación de estas tres regiones son: región de pre-ruptura, región no óhmica y región de alta densidad de corriente. En la región de pre-ruptura se tiene normalmente una densidad de corriente baja de $10^{-4} \text{ A-cm}^{-2}$, la curva en esta zona presenta comportamiento óhmico con una resistividad muy alta, aproximadamente $10^{10} \text{ } \Omega\text{-cm}$ para un varistor normal de ZnO, por lo tanto, a lo largo de esta región se considera como un circuito abierto.

Después se tiene la región de operación no lineal o no óhmica la cual es la parte de acción más importante de un varistor, aquí se muestra una curva no lineal, pues el voltaje permanece constante para una gran variación en la corriente. La última región es la región de alta corriente aquí el varistor se acerca a un corto circuito, el rango de densidad de corriente de esta región es mayor a 100 A-cm^{-2} , esta zona expresa comportamiento lineal muy parecido a la región de baja corriente. Cabe notar asimismo que la característica del varistor en la región no óhmica se define con la relación empírica:

$$J = KE^\alpha. \quad (2.1)$$

donde K es una constante del material y el exponente α define el grado de no linealidad a partir de la pendiente de la curva $J - E$ calculado como sigue:

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1}. \quad (2.2)$$

Los valores de E y J se obtienen de las ecuaciones:

$$E = \frac{V}{t}. \quad (2.3)$$

$$J = \frac{I}{A}. \quad (2.4)$$

donde I es la corriente, V es el voltaje, t representa el espesor de la muestra y A el área del electrodo. Para una determinación estándar de α se considera una densidad de corriente en el rango $1-10 \text{ mA/cm}^2$, quedando entonces la ecuación 2.2 en la forma:

$$\alpha = (\log E_2 - \log E_1)^{-1}. \quad (2.5)$$

Un valor alto del α ($\alpha > 7$) ofrece una excelente respuesta eléctrica lo cual es de gran relevancia para la supresión de las sobretensiones eléctricas. Mientras que un bajo valor de corriente de fuga I_L y una clasificación aceptable de campo eléctrico de ruptura E_b son también parámetros deseables en el varistor. Pero además, determinar el valor de E_b es crucial para conocer el punto que delimita el comportamiento resistivo y conductivo del dispositivo varistor [54].

Los varistores operan en una amplia rango de voltajes, desde aproximadamente 10 voltios hasta más de 1000 voltios de corriente alterna (CA) o corriente directa (DC) [55]. Para representar el varistor en los diagramas eléctricos y electrónicos existe una variedad de símbolos gráficos. En este estudio se eligió el símbolo que se muestra en la Figura 2.6 proporcionado por la norma IEEE Std 315-1975 (Ratificada en 1993) [56].



FIGURA 2.6: Sugerencia de símbolo propuesto por la norma IEEE Std 315-1975 (Ratificada en 1993) para la representación del varistor en diagramas eléctricos y electrónicos.

Comúnmente se suele utilizar el varistor para proporcionar protección a circuitos de las sobretensiones, como el diagrama eléctrico básico de su colocación que se ilustra en la Figura 2.7.

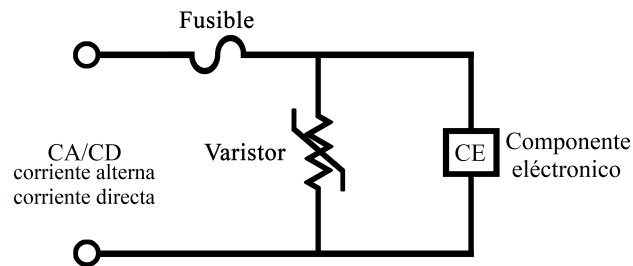


FIGURA 2.7: Colocación de un varistor en un circuito básico para la protección de los componentes electrónicos ante las sobretensiones [57, 58].

Bajo una leve elevación del voltaje, que excede el nivel para el cual el circuito fue diseñado, el varistor opera como un conductor al superar su voltaje de ruptura, desviando la sobretensión y proporcionando protección a los componentes del circuito. Cabe mencionar que, conocer el valor de E_b permite asignarle una clasificación de

voltaje al varistor con el propósito de destinarlo en diversos usos que pueden ser desde montarlo en redes de distribución de energía eléctrica hasta en tarjetas de circuitos impresos. Algunas posibles aplicaciones para el varistor son mostradas en los modelos eléctricos representados por los circuitos simplificados en la Figura 2.8.

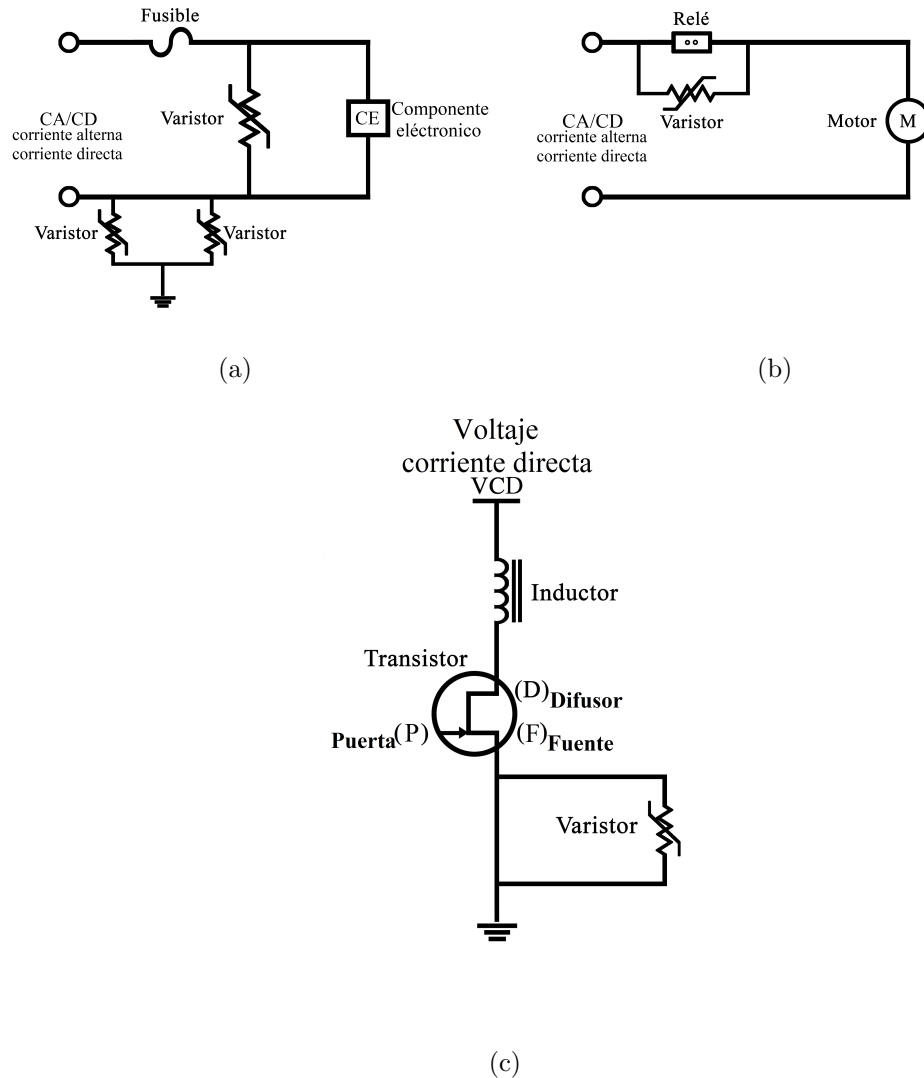


FIGURA 2.8: Circuitos de un varistor montado para distintas aplicaciones: donde se tiene en (a) como protector entre fases y tierra, (b) como protector en motores de CA o CD y (c) como protector de transistores [57, 58].

2.1.3.1 BARRERA DE POTENCIAL EN EL VARISTOR

Una aproximación válida como explicación del origen no óhmico en varistores a base de SnO_2 , es la barrera de potencial formada en las fronteras de los granos. El aspecto físico de los estados de interfase entre los granos resulta de la densidad de carga atrapada en la interfaz y la densidad del donante en el grano, las cuales están relacionadas con la anchura y la altura de la barrera de potencial [2]. Para tener una imagen pictórica sobre el origen de las barreras de potencial, conviene considerar un espacio bidimensional, donde se represente un par de granos espaciados por una frontera como se muestra en la Figura 2.9, los cuales son eléctricamente neutros.

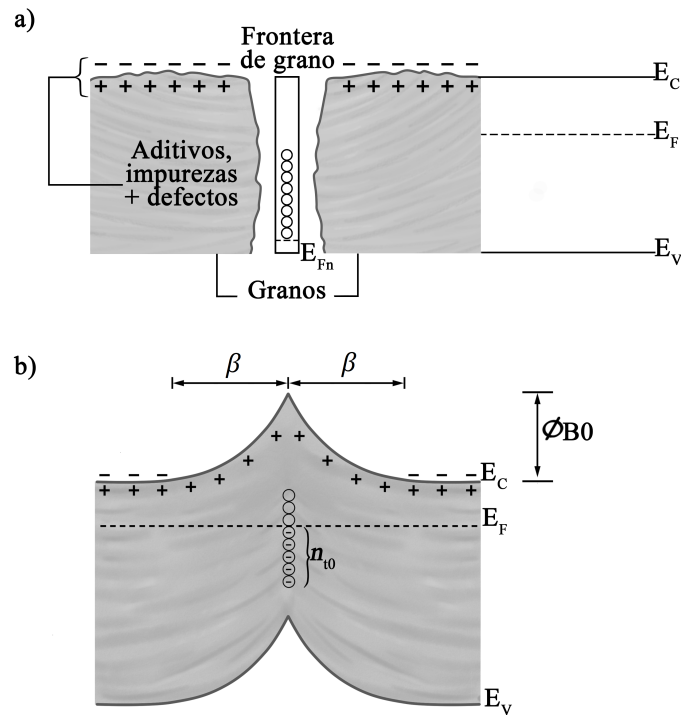


FIGURA 2.9: Representación esquemática de la formación de la barrera de potencial en un sistema varistor a base de SnO_2 : en (a) se muestra dos granos separados por una frontera de grano con potencial químico antes de alcanzar el equilibrio y en b) con potencial químico en equilibrio. Adaptado y modificado de [59].

En el diagrama se dispone de un nivel de energía de la banda de valencia máximo (E_v), de un nivel de energía en la banda de conducción mínima (E_c), y de una energía libre de Gibbs por electrón o nivel de Fermi (E_F). De la Figura 2.9 (a) el nivel de Fermi neutro (E_{F_n}) en la región intermedia es inferior al nivel de Fermi de los granos adyacentes (E_F) y tiene estados electrónicos dentro de la banda prohibida. Siempre que los estados se encuentren por encima de E_{F_n} estarán desocupados. Para lograr una energía libre de Gibbs uniforme por electrón, los electrones que están en las superficies de los granos fluyen desde el mayor al menor nivel de Fermi hasta que se iguala el potencial químico. Pues bien, los electrones al ocupar un estado de trampa implica que también la energía electrostática sea compensada, dando como resultado una banda que se dobla en las fronteras de los granos. La barrera resultante se muestra en la Figura 2.9 (b). La disposición de las cargas que conforman la capa negativa en la frontera del grano y las cargas positivas de compensación por los donantes ionizados a una distancia di a ambos lados pueden ser descritas por una barrera de energía de potencial electrostático simétrico ϕ_{B0} [59]. El arreglo con carga negativa atrapada suscita la formación de una capa de sitios donantes con carga positiva. La barrera de energía potencial formada por el doblamiento de las bandas de conducción y valencia se puede describir matemáticamente en magnitud de su altura por:

$$\phi_{B0} = \frac{e^2 n_{t0}^2}{8\varepsilon\varepsilon_0 N_d} \quad (2.6)$$

y cuyo ancho de la capa de agotamiento de los electrones es posible obtener de:

$$\beta = \frac{n_{t0}}{2N_d} = \left[\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 \phi_{B0}}{N_d e^2} \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

donde ε_0 es la permitividad del espacio libre, ε es la permitividad relativa, N_d es la densidad de los sitios donantes, y n_{t0} es la densidad de área de los electrones atrapados en el límite (en equilibrio). Si la densidad de los sitios donantes no fuera uniforme con la distancia desde el límite, entonces N_d sería reemplazado por una integral. Cássia-Santos [9] ha reportado que los defectos originados por la presencia de dopantes con valencias de +3 y +2, y las especies de oxígeno (O_2 , O_2' , O' y O'') se sitúan en la frontera de los granos, siendo responsables de la formación de la barrera

de potencial. Esto tiene sentido pues, los electrones posicionados en las fronteras de los granos, dan lugar a un estado negativo mientras que la compensación de la carga formada en la región de agotamiento adyacente al límite de los granos mantiene la neutralidad eléctrica local. La creación de las capas de agotamiento de electrones en los límites de los granos son las que actúan como barreras potenciales [60]. Debido a que las superficies de las fronteras de grano están más pobladas de oxígeno que en otras regiones del grano, la carga negativa por las especies de oxígeno favorece la formación de túneles de electrones para un campo eléctrico aplicado alto.

2.2 PRINCIPIOS BÁSICOS PARA LA CONSTITUCIÓN DEL SISTEMA VARISTOR BASADO EN DIÓXIDO DE ESTAÑO

El trabajo realizado por Paulo R. Bueno y sus colaboradores [15] sugiere que, para aproximarse a un dopaje satisfactorio en varistores a base de SnO_2 se necesitan al menos dos categorías de óxidos metálicos presentes en el sistema: los que se disuelvan en los granos y los que se segregan en las fronteras de los granos. El hecho se basa en escoger aditivos que tengan un radio del catión que supera el 15 % del de Sn y aquellos con radio del cation menor o igual al 15 % con respecto al del Sn, además de satisfacer las reglas de Hume-Rothery para la solución sólida de sustitución. Entre las dos opciones, los efectos relacionados son la disminución de la resistividad para los aditivos que se disuelven en los granos y la formación de barreras de potencial para los que se segregan en las fronteras de los granos.

Reglas de Hume-Rothery

Para dos sólidos que formarán una solución sólida sustitucional sobre un amplio rango de composiciones:

- I. La diferencia en tamaño entre el soluto y el solvente debe ser $\leq 15\%$.
- II. Las electronegatividades del soluto y el solvente deben ser comparables.
- III. Las valencias del soluto y solvente deben ser similares.
- IV. Las estructuras cristalinas deben ser iguales.

2.2.1 DEFECTOS COMUNES EN LA CERÁMICA VARISTOR

La mayoría de las propiedades físicas de los cerámicos semiconductores, se ven fuertemente influenciadas por los diversos tipos de defectos que se originan en la red. La presencia de estos diversos defectos ocasiona que los cristales no sean perfectos, pues su concentración produce una disminución de la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.8)$$

Crear un defecto del tipo que sea, por ejemplo un sitio de cationes vacíos requiere una cierta cantidad de energía ΔH , y puede causar un considerable aumento de la entropía ΔS , debido al gran número de posiciones que este defecto puede ocupar. La entropía ganada se llama entropía de configuración y viene dada por la ecuación de Boltzmann:

$$S = k_B \ln W. \quad (2.9)$$

donde W es el número de posibles posiciones y k_B es la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K). Se han planteado variadas clasificaciones de los defectos, ninguna de las cuales es del todo satisfactoria. Por lo que, para fines prácticos se puede dividir los defectos en dos grupos:

- Defectos estequiométricos (intrínsecos): No alteran la estequiometría de un compuesto es decir, los elementos que lo conforman mantienen proporciones simples y enteras.
- Defectos no estequiométricos (extrínsecos): Alteran la estequiometría de un compuesto es decir, los elementos que los conforman tienen proporciones variables y mixtas.

Otra alternativa, sería clasificarlos de acuerdo a su dimensionalidad: defectos puntuales (vacancias), defectos en líneas (dislocaciones), defectos en planos (relacionados con los bordes de grano) y defectos en el volumen (poros) [61]. Dado que el presente trabajo es sobre cerámicos varistores, será conveniente examinar someramente el tema de los defectos puntuales. Pues bien, los defectos puntuales son de espe-

cial relevancia en estos resistores no óhmicos en virtud del rol que desempeñan en la determinación de sus características eléctricas. Algunos defectos puntuales que se distinguen con frecuencia en el varistor, son los defectos Schottky y los defectos Frenkel. En la Figura 2.10 se representa estos dos tipos de defectos.

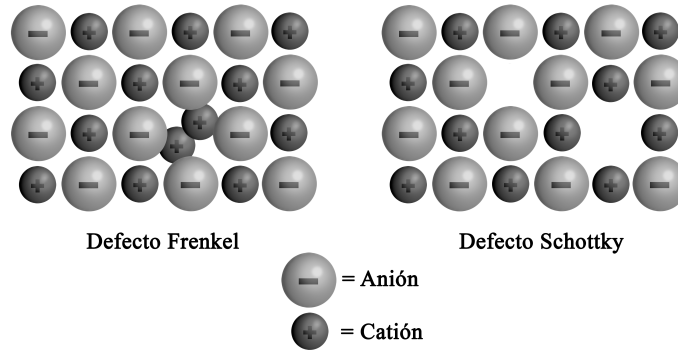


FIGURA 2.10: Ilustración de defecto Frenkel y defecto Schottky en cristales iónicos.

El defecto de Schottky es exclusivo de los materiales iónicos, y no solo pueden encontrarse en el varistor también suelen estar presentes en una gran variedad de materiales cerámicos. En un compuesto M_aX_b , el defecto de Schottky consiste en la existencia de a posiciones catiónicas y b posiciones aniónicas vacantes. La concentración de defectos Schottky se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$n_S \cong N \cdot e^{\frac{-\Delta H_S}{2kT}}. \quad (2.10)$$

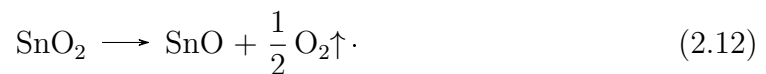
donde n_S es el número de vacantes Schottky por cm^3 , N el número de nudos de la red por cm^3 y ΔH_S es la energía para formar un defecto de Schottky. En cambio, el defecto de Frenkel se forma cuando un ion en una posición normal de red salta a una posición intersticial. La concentración de defectos Frenkel se puede obtener de la siguiente ecuación:

$$n_F \cong \sqrt{NN^*} e^{\frac{-\Delta H_F}{2kT}}. \quad (2.11)$$

de aquí n_F es el número de vacantes Frenkel por cm^3 , N^* es el número de intersticios por cm^3 y ΔH_F es la energía para formar un defecto de Frenkel [50].

2.2.2 POROSIDAD EN EL VARISTOR CERÁMICO A BASE DE SnO_2

La porosidad en el SnO_2 se atribuye al deficiente grado de densificación durante la sinterización, causado por la preponderancia de mecanismos no densificadores del transporte másico, como la difusión superficial y la evaporación-condensación, que promueven el engrosamiento microestructural [62]. Estos mecanismos, manifestados a bajas y altas temperaturas, respectivamente, resultan en la generación de poros y un crecimiento significativo de granos. El mecanismo de evaporación-condensación se activa por la alta disipación del SnO_2 a temperaturas elevadas, representado por la reacción 2.12.



Este proceso de engrosamiento consume energía superficial, llevando al crecimiento de granos y poros. Durante el procesamiento térmico, los gases insolubles quedan atrapados en estos poros, retardando la densificación [63]. La Figura 2.11 muestra una fotomicrografía obtenida por microscopio electrónico de barrido (SEM) de la cerámica SnO_2 , evidenciando una elevada porosidad después del proceso de sinterización a 1350°C .

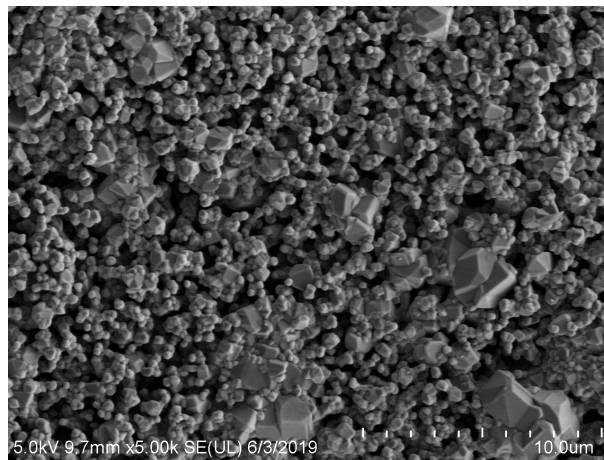


FIGURA 2.11: Imagen obtenida por SEM de la microestructura superficial del cerámico SnO_2 puro sinterizado a 1350°C , con una excesiva área espaciosa entre granos. La alta porosidad no es favorable para una aplicación como varistor.

Con el objetivo de mejorar el comportamiento del varistor, resulta crucial reducir la porosidad en el sistema cerámico de SnO_2 . Investigaciones previas [64, 65], han señalado que la reducción de la porosidad puede lograrse mediante procesos de presión isostática en caliente, aunque estos métodos son complicados y poco rentables. Como alternativa, la inclusión de aditivos en el sistema cerámico SnO_2 , junto con la sinterización, ha demostrado ser efectiva para reducir la porosidad. La adición de óxidos de cobalto, como el monóxido de cobalto (CoO) y el trióxido de dicobalto (Co_2O_3), ha exhibido la capacidad de inducir densificación en la cerámica de SnO_2 , reduciendo así la porosidad significativamente [66]. Este proceso se ve favorecido por la formación de una solución sólida por sustitución o por intersticios, ya que el radio iónico del Co^{2+} ($r = 0.74 \text{ \AA}$ [67]) es similar al radio iónico del Sn^{4+} ($r = 0.71 \text{ \AA}$ [67]), provocando modificaciones en los tamaños de grano de su microestructura. Tener una microestructura con una distribución de diferentes tamaños de grano puede ser beneficioso para reducir la porosidad. Este concepto de la distribución de tamaños diferentes de grano se puede modelar como se representa en la Figura 2.12.

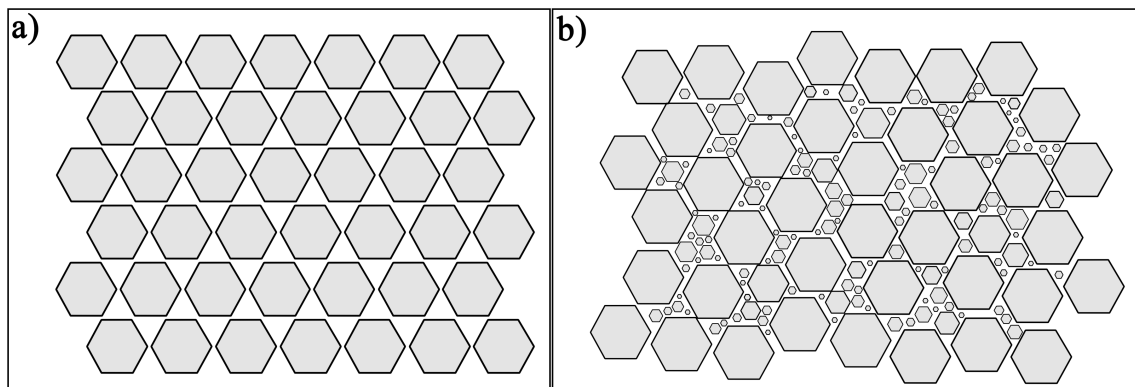
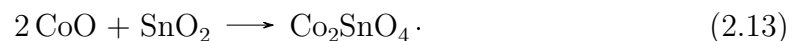


FIGURA 2.12: Representación de la microestructura de sistemas cerámicos basados en SnO_2 con distribución de tamaños de grano: a) Empaquetamiento de granos ideal. b) Empaquetamiento con diferentes tamaños de grano, donde los granos más pequeños se insertan entre los granos grandes, dando una mayor densidad local.

En este modelo todos los granos son considerados del mismo tamaño, lo que representa un empaquetamiento ideal, como se ilustra en la Figura 2.12 inciso a). Cabe destacar que este esquema es una representación bidimensional idealizada. La Figura 2.12 inciso a) ilustra una estructura parcialmente desordenada de granos del mismo tamaño, lo que implica la existencia de más espacio abierto. Al llenar este espacio con granos más pequeños, se puede lograr una mayor densidad, como se muestra en la Figura 2.12 inciso b). La implementación de esta estrategia de aumentar el empaquetamiento mediante una distribución de tamaños diferentes de grano surge como un método efectivo para aminorar la porosidad en dispositivos varistores fundamentados en SnO_2 . Pues bien es crucial mantener niveles bajos de porosidad, ya que la preservación de estos porcentajes bajos es esencial para la capacidad del varistor de absorber una considerable cantidad de energía sin experimentar disrupción mecánica lo que, de lo contrario, podría resultar en una reducción significativa en la vida útil del dispositivo [10]. Por otro lado, Aguilar-Martínez y su equipo [68] verificaron que, al igual que con el CoO y el Co_2O_3 , la inclusión de Co_3O_4 también contribuye a la reducción de la porosidad residual y favorece la obtención de un coeficiente no óhmico entre 6 y 12. Su investigación puso de manifiesto la formación de una fase secundaria, Co_2SnO_4 , de tipo espinela, inducida por la interacción del CoO con el SnO_2 durante el proceso de sinterización en el intervalo de temperaturas entre 900 y 960 °C, representado por la reacción 2.13.



En su estudio, se analiza minuciosamente cómo la propagación de la espinela en la microestructura de la cerámica de SnO_2 desempeña un papel crucial en la creación de una distribución de los diferentes tamaños de grano. Este fenómeno se revela como un aspecto fundamental para comprender en detalle el empaquetamiento microestructural y las propiedades intrínsecas de los granos en el varistor. Lo destacado de este acontecimiento radica en que es que la intervención en la formación de la espinela por CoO o Co_3O_4 como el rol de estos en los parámetros eléctricos del varistor no eran del todo diferenciados. A saber, gran parte de los estudios [69–72], se incorporan

estos óxidos de cobalto sin una distinción clara de sus efectos, limitándose a señalar que el aditivo principal para la densificación del SnO_2 es el CoO . Esto condujo a la realización de estudios detallados para comparar el uso de Co_3O_4 y CoO en términos de cambios microestructurales y eléctricos [73]. Para ver el uso y distinción de ambos óxidos de cobalto sobre la microestructura aumentaron la magnificación 1000 veces mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) obteniendo algo parecido a lo que muestra la Figura 2.13.

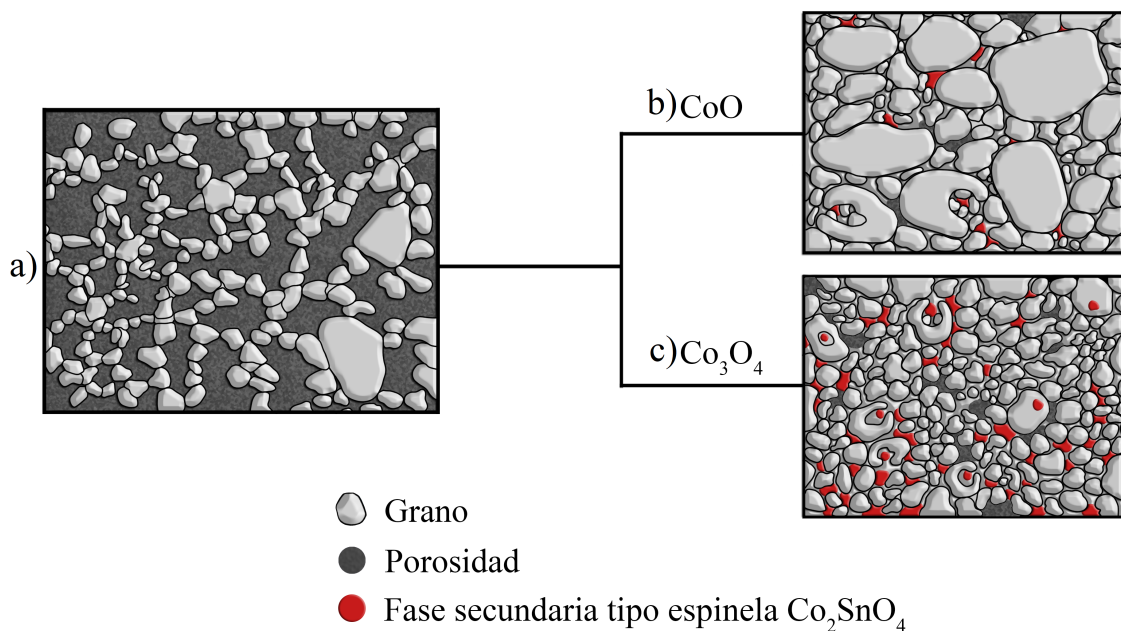


FIGURA 2.13: Representación de los cambios microestructurales por la adición de CoO y Co_3O_4 en el SnO_2 y su efecto en la formación de la fase secundaria tipo espinela Co_2SnO_4 . La cerámica SnO_2 sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ se vería como en (a) sin dopar, como en (b) dopada con CoO y como en (c) dopada con Co_3O_4 .

Este análisis microscópico proporcionó una comprensión más profunda de la influencia de estos aditivos en la estructura de la cerámica de SnO_2 y su impacto en las propiedades eléctricas del varistor. Pues bien, en primer lugar, es evidente al ver el SnO_2 sin dopar en (a), que después de doparlo ya sea con (b) Co_3O_4 o con (c)

CoO, se puede conseguir un crecimiento de grano adecuado y un sólido cohesivo de alta densidad. Encima, debido a la formación in-situ de Co_2SnO_4 (con cualquiera de los dos aditivos), se presentan pequeñas partículas facetadas dentro y entre algunos granos de SnO_2 . Segundo, para la obtención de una pronunciada formación de la fase Co_2SnO_4 es preferible el uso del Co_3O_4 a su homólogo CoO. Puesto que, para que el CoO logre una considerable presencia de Co_2SnO_4 es necesario una adición mayor del 5 mol % cuando con tan solo la adición de 1 mol % de Co_3O_4 la detección de la fase secundaria ya es apreciable. La formación in situ de Co_2SnO_4 es de gran relevancia, ya que las partículas de esta fase actúan como refinamiento de grano y por lo tanto la evolución del campo eléctrico de ruptura se amplifica. El campo eléctrico de ruptura (E_B) se obtiene con el producto del número efectivo de granos (N_b) por el voltaje de la barrera intergrano (V_B) como sigue:

$$E_B = N_b V_B, \quad (2.14)$$

donde el N_b se calcula mediante la división del espesor de la muestra (t) entre el tamaño promedio de granos (\bar{x}_g):

$$N_b = \frac{t}{\bar{x}_g}, \quad (2.15)$$

de este modo sustituyendo N_b en la ecuación 2.14, obtenemos la relación:

$$E_B = \frac{t V_B}{\bar{x}_g}. \quad (2.16)$$

Con la ecuación reducida 2.16 es posible determinar el voltaje por barrera en la frontera de los granos [18]. Considerando lo expuesto, la inclusión del aditivo Co_3O_4 en el sistema de SnO_2 investigado en este trabajo es evidente, pero es importante destacar que, a pesar de su capacidad para modificar el campo eléctrico de ruptura y reducir la porosidad, existe margen para mejorar el valor de alfa. En consecuencia, como se abordará detalladamente en la siguiente sección, la búsqueda continua de aditivos y métodos de síntesis novedosos es imperativa para potenciar el rendimiento eléctrico de este sistema cerámico.

2.2.3 MECANISMO DE CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN EL VARISTOR

Como se explicó en la sección anterior, la densificación en sistemas basados en SnO_2 es un aspecto determinante. No obstante, para conseguir un comportamiento no óhmico es necesario agregar otros aditivos que, de igual forma, dotarán al sistema con una determinada conductividad eléctrica. Por tener un ejemplo en concordancia, S. A. Pianaro y otros [74] estudiaron los efectos del sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ con y sin la adición de Nb_2O_5 como sus mecanismos de conducción eléctrica influenciados por la temperatura. En virtud de su trabajo, encontraron que para un sistema basado en SnO_2 dopado solamente con CoO la relación $E - J$ conserva un comportamiento casi óhmico para cualquier valor de campo eléctrico aplicado, como se pone de manifiesto en la Figura 2.14. Por el contrario, este mismo sistema al doparlo con Nb_2O_5 la relación $E - J$ deja de ser óhmica a una cierta intensidad de campo eléctrico, como se hace notar en la Figura 2.15. Otro aspecto a destacar en ambos sistemas es la remarcada influencia de la temperatura sobre la conductividad eléctrica.

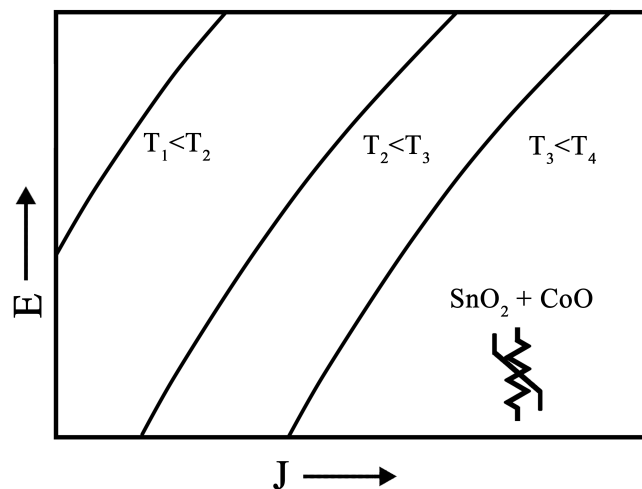


FIGURA 2.14: La influencia de la temperatura en la evolución de las curvas $E - J$ para un sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO}$. Este sistema conserva un comportamiento casi lineal.

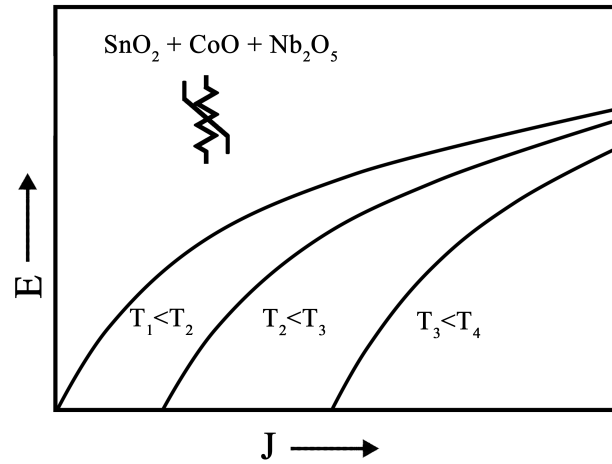


FIGURA 2.15: La influencia de la temperatura en la evolución de las curvas $E - J$, para un sistema $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5$. Este sistema deja de tener comportamiento lineal.

Ya que, para un campo eléctrico aplicado bajo, la conductividad eléctrica tiende a aumentar con el aumento de la temperatura, este efecto se suele atribuir a la emisión termoiónica. Este tipo de emisión se puede explicar mediante la ecuación de Arrhenius sobre la energía de activación dependiente de la temperatura. Dicha ecuación, también puede ser usada para desentrañar detalles específicos de la barrera de potencial. En este sentido, la densidad de corriente varía exponencialmente con la temperatura según la expresión:

$$J = c_0 e^{\frac{-E_a}{KT}}. \quad (2.17)$$

donde c_0 es una constante, E_a es la energía de activación para el transporte electrónico, K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Al aplicar logaritmo natural a ambos lados de la ecuación 2.17 se puede reexpresar como:

$$\ln(J) = \ln(c_0) - \frac{E_a}{KT}. \quad (2.18)$$

Entonces al graficar $\ln(J)$ en función de $1/T$ se tendrá una línea recta con pendiente proporcional a la energía de activación E_a para el salto electrónico. Si bien es cierto que, la conductividad eléctrica puede estar gobernada por el campo eléctrico o por

la temperatura. Entonces para el primer caso la emisión termoiónica es del tipo Poole-Frenkel y para el segundo caso la emisión termoiónica es del tipo Schottky. La ecuación pertinente para la emisión de Schottky es:

$$J_S = R^* T^2 e^{-\frac{(\phi_{B0} - \beta\sqrt{E})}{kT}}. \quad (2.19)$$

donde ϕ_{B0} es la altura de la barrera potencial formada en la interfase, E es el campo eléctrico y β es una constante. Por lo que concierne a la emisión de Poole-Frenkel se asume la formación de trampas con potencial de Coulomb en la región de la interfaz y se define como:

$$J_F = C^* E e^{-\frac{(\phi_{B0} - 2\beta\sqrt{E})}{kT}}. \quad (2.20)$$

de las ecuaciones 2.19 y 2.20 R^* y C^* son las constantes de Richardson y Coulomb respectivamente, mientras que β está relacionada con el ancho de la barrera potencial formada en la interfaz según la relación:

$$\beta \propto (N_b d)^{-1/2}. \quad (2.21)$$

que como se explicó en secciones anteriores una forma de obtener el número de granos por unidad de longitud N_b es con la Ec. 2.15 y el ancho de la barrera de potencial β es con la Ec. 2.21. Cabe mencionar que, a pesar de las dos posibles emisiones termoiónicas (Poole-Frenkel y Schottky), al emplear las ecuaciones 2.19 y 2.20 en sistemas $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ y $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5$ se ha demostrado [75] que los datos experimentales encajan mejor con el modelo de Schottky. A diferencia de estas dos posibles emisiones que se manifiestan cuando el campo eléctrico aplicado es bajo, estas no son aplicables para describir el mecanismo de conducción eléctrica cuando el campo eléctrico aplicado es alto. Dado que, cuando la intensidad de campo eléctrico es alta, la conductividad eléctrica tiende a ser independiente de la temperatura. Sin embargo, mediante el tunelamiento electrónico es posible definir la conductividad eléctrica que se produce a mayor intensidad de campo eléctrico. Este capítulo ofrece una breve introducción a los conceptos fundamentales del varistor a base de SnO_2 , cubriendo detalles esenciales sobre sus propiedades, estructura cristalina del material, proceso de fabricación y generación de comportamiento no óhmico. En el próximo capítulo, se proporcionará una descripción exhaustiva del procedimiento experimental.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARACIÓN DEL SISTEMA CERÁMICO

Como se explicó previamente, la elección de los aditivos para conseguir propiedades eléctricas no óhmicas en los varistores se fundamentó en investigaciones previas realizadas por Pianaro y su equipo de colaboradores [29]. Dichas investigaciones identificaron tres tipos de óxidos metálicos para la composición del sistema SnO_2 : un agente densificador, un reductor de la resistencia eléctrica y un modificador eléctrico. Entre los óxidos evaluados, Co_3O_4 , Nb_2O_5 y Cr_2O_3 se destacaron como los constituyentes que arrojaron resultados óptimos en sus respectivas funciones. Asimismo, se incorporó el aditivo SrTiO_3 a dicho sistema con el propósito de examinar su influencia en el comportamiento no óhmico. Por lo que, la composición molar de los sistemas cerámicos se definió de la siguiente forma: $(98.9 - x)$ mol % SnO_2 + 1 mol % Co_3O_4 + 0.05 mol % Cr_2O_3 + 0.05 mol % Nb_2O_5 + x mol % SrTiO_3 ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ y 0.4). Información adicional sobre las propiedades de los materiales iniciales empleados en esta investigación se encuentra condensada en la Tabla 3.1, siendo todos de grado analítico. Por motivos prácticos, las muestras se etiquetaron con los porcentajes molares del dopante SrTiO_3 . De igual modo, en la Tabla 3.2 se resume las composiciones molares de los constituyentes mencionados para las respectivas muestras.

TABLA 3.1: Reactivos utilizados para el desarrollo de los sistemas varistores.

Nomenclatura	Fórmula	Proveedor	Pureza (%)
Dióxido de estaño	SnO_2	Aldrich	99.9
Tetraóxido de tricobalto	Co_3O_4	Aldrich	99.9
Trióxido de dicromo	Cr_2O_3	Aldrich	98
Pentaóxido de diniobio	Nb_2O_5	Aldrich	99.9
Titanato de estroncio	SrTiO_3	Aldrich	99.9

Para pesar las cantidades de los materiales, se utilizó una balanza analítica (marca Ohaus modelo Voyager Pro) con una precisión de diez milésimas (0.0001) \pm cinco cienmilésimas (0.00005).

TABLA 3.2: Porcentaje molar de los sistemas cerámicos.

Muestra	Constituyentes (mol %)				
	SnO ₂	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	SrTiO ₃
0	98.9	1	0.05	0.05	0.00
0.05	98.85	1	0.05	0.05	0.05
0.1	98.8	1	0.05	0.05	0.1
0.2	98.7	1	0.05	0.05	0.2
0.4	98.5	1	0.05	0.05	0.4

3.1.1 MECANOSÍNTESIS

La mezcla se realizó a temperatura ambiente mediante un micro-molino planetario de bolas (marca Fritsch modelo Pulverisette 7 classic line), en la Figura 3.1 se ilustra este equipo.



FIGURA 3.1: Micro-molino planetario de bolas usado para las mezclas.

Para la mezcla del sistema cerámico, se rellena el recipiente del molino (12 ml) con seis esferas (diámetro 10 mm, peso 1.39 g), con 5 g del sistema y con 6 ml de agua destilada como agente auxiliar líquido de molienda. Las esferas y los recipientes utilizados eran de material ágata (SiO_2), en la Figura 3.2 se ilustran estos accesorios.

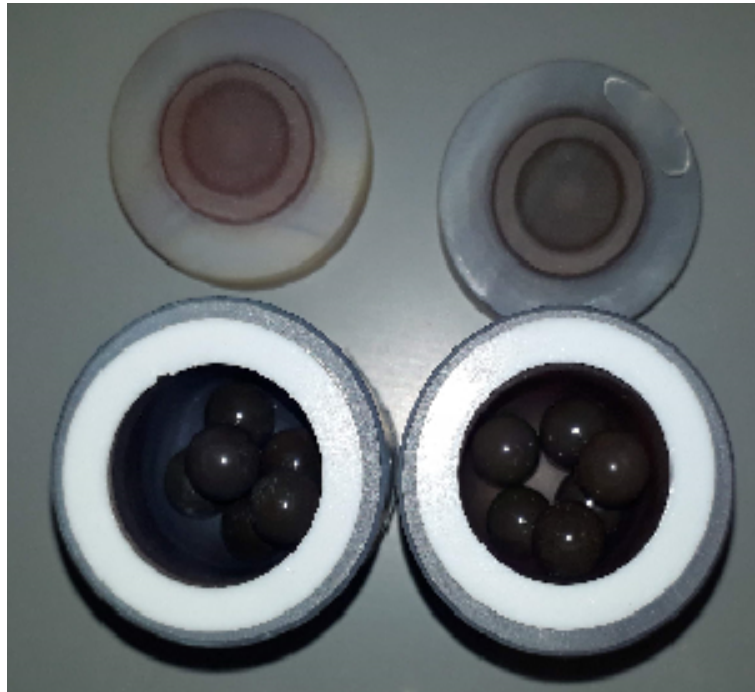


FIGURA 3.2: Recipientes y esferas de ágata (SiO_2) empleados como accesorios del micro-molino.

Los parámetros de molienda que se programaron en el micro-molino planetario se definen en la Tabla 3.3.

TABLA 3.3: Parámetros de molienda para el sistema cerámico.

Parametros	
Velocidad rotativa (rpm)	300
Duración del ciclo de molienda (min.)	5
Cambio de dirección en rotación	Al término del ciclo
Repeticiones del ciclo de molienda	11

3.1.2 SECADO

Una vez concluido el proceso de molienda, las mezclas líquidas resultantes se transfieren a vasos de precipitado para someterse a un secado posterior en un horno de aire forzado (modelo FO-19013 de la marca Across International, ver Figura 3.3). Este horno está programado a una temperatura de 125 °C durante un período de dos horas, con el propósito de eliminar la humedad residual de las mezclas.

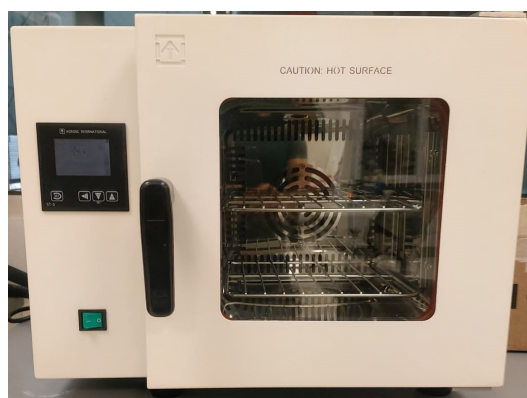


FIGURA 3.3: Horno de aire forzado empleado para el secado de las mezclas.

Tras completar el procedimiento de secado para las mezclas líquidas en los vasos de precipitado, se obtiene un polvo depositado en el fondo de los recipientes como se aprecia en la Figura 3.4. Este paso es esencial para garantizar la completa eliminación del agua destilada y obtener un polvo seco y homogéneo.

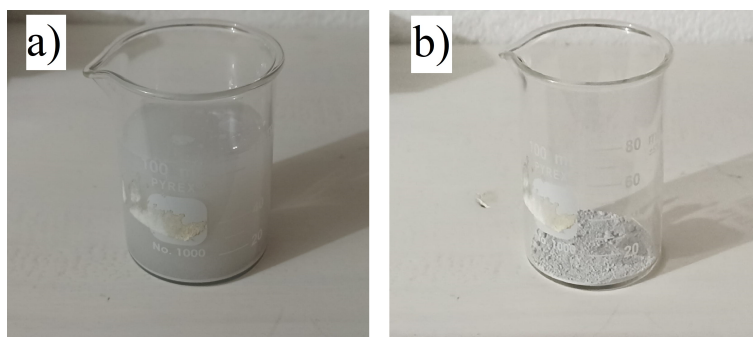


FIGURA 3.4: Recipiente de precipitado con mezcla a) previo y b) posterior al proceso de secado.

3.2 OBTENCIÓN DEL VARISTOR EN FORMA DE TABLETA

3.2.1 COMPACTACIÓN

A partir de los polvos secos se procedió a la fabricación de tabletas (polvo compactado), utilizando una solución de alcohol polivinílico (PVA) con una concentración del 5% en peso como agente aglutinante. Para el proceso de compactación del polvo también fue necesario un molde donde se transfirió 0.3 g del polvo cerámico preparado y mediante una prensa hidráulica (marca Hengyl modelo CHY-12T) se aplicó 230 MPa durante 1 min. En la Figura 3.5 se muestra una fotografía del equipo. El polvo compactado (también llamado cuerpo verde) con el molde empleado genera la forma de una tableta. Las dimensiones de las tabletas resultantes eran aproximadamente de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor.

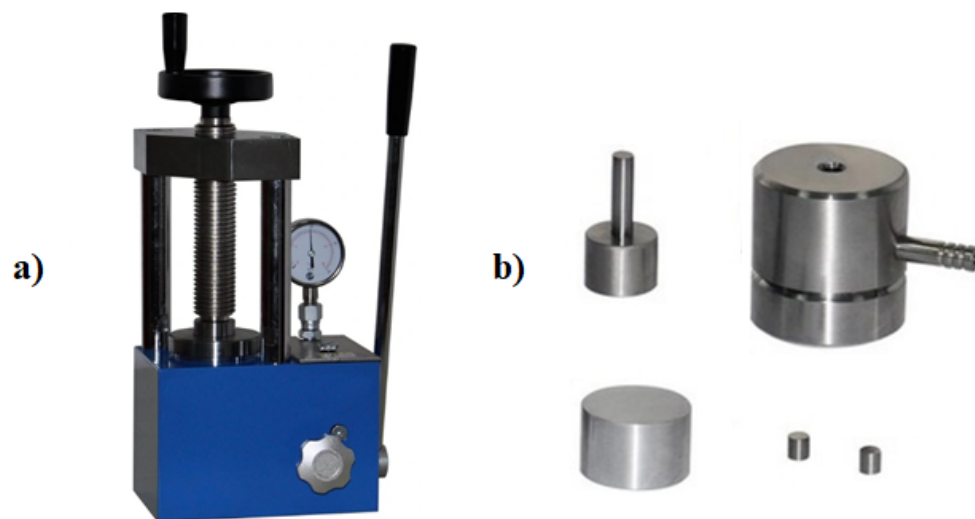


FIGURA 3.5: Equipo utilizado para la compactación de los polvos: a) prensa y b) molde.

3.2.2 SINTERIZACIÓN

Para realizar la sinterización, las tabletas resultantes del proceso de compactación son reposadas sobre una cama de dióxido de estaño dentro de un crisol de cerámica de alúmina, como se observa en la Figura 3.6.



FIGURA 3.6: Muestras colocadas sobre polvo de SnO_2 dentro de un crisol de alúmina.

Posteriormente, el crisol con las tabletas contenidas fue introducido en un horno tubular (marca Nabertherm modelo RHTC 80-230/15). En la Figura 3.7 se ilustra una fotografía del horno tubular empleado.



FIGURA 3.7: Horno tubular empleado para el proceso de sinterización.

Por otro lado, el ciclo térmico utilizado se muestra en la Figura 3.8, en él se pueden ver las distintas rampas de calentamiento y enfriamiento utilizadas.

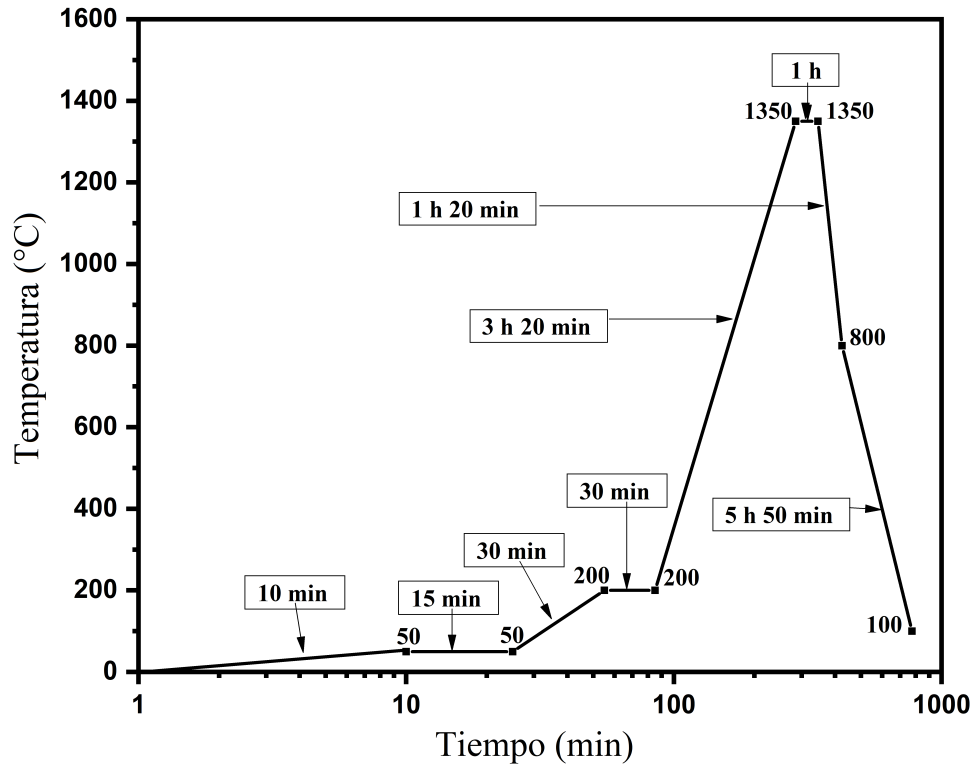


FIGURA 3.8: Ciclo térmico utilizado para la sinterización de los sistemas.

La sinterización fue a una temperatura de 1350 °C durante 1 hora en atmósfera ambiente. El proceso de sinterización se realiza con la intención de que los materiales seleccionados cohesionen. Por otro lado, la sinterización también ayuda a eliminar del sistema cerámico el alcohol polivinílico (PVA) que tiene su descomposición a temperaturas entre 300 °C y 600 °C [76]. Al finalizar el proceso de sinterización se volvieron a medir las dimensiones de las tabletas que suele disminuir su tamaño entre 1-2 mm debido a que el polvo compactado se contrae aún más durante el sinterizado.

3.2.3 RECUBRIMIENTO DE ELECTRODO EN TABLETA

Con el propósito de evaluar las propiedades eléctricas de las tabletas sinterizadas, se procede a aplicar una capa de pintura plateada de secado rápido de la marca SPI Supplies (ver Figura 3.9) como electrodo en ambas superficies, permitiendo un periodo de secado al aire libre de cinco minutos.



FIGURA 3.9: Pintura plateada de secado rápido.

Por otro parte, en la Figura 3.10 se ilustra una representación de la tableta con los electrodos en ambas caras dispuesta para su caracterización eléctrica.

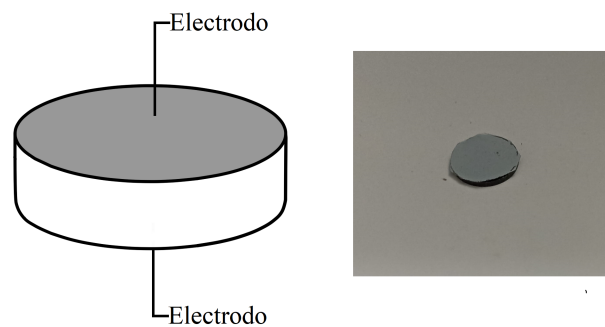


FIGURA 3.10: Representación esquemática de la tableta con electrodos.

3.3 OBTENCIÓN DEL VARISTOR EN FORMA DE PELÍCULA

3.3.1 PULVERIZACIÓN

En esta fase, se llevó a cabo la molienda en seco de la tableta sinterizada, previamente seleccionada por su concentración óptima para el rendimiento del varistor (0.05 mol % de SrTiO₃), con el propósito de obtener un polvo fino. Los parámetros de molienda que se programaron en el micro-molino planetario para la obtención de este polvo fino se definen en la Tabla 3.4.

TABLA 3.4: Parámetros de molienda para la pulverización de la tableta.

Parámetros	
Velocidad rotativa (rpm)	500
Duración del ciclo de molienda (min.)	5
Cambio de dirección en rotación	Al término del ciclo
Repeticiones del ciclo de molienda	24

Estos parámetros son diferentes a los utilizados previamente debido a que las tabletas sinterizadas tienen una mayor dureza por lo cual es necesario aplicar mayor fuerza para obtener una molienda de polvo fino.

3.3.2 DEPOSICIÓN PIROLÍTICA ULTRASÓNICA

Para la obtención de las películas se utilizó la técnica deposición pirolítica ultrasónica. En la Figura 3.11 se ilustra un diagrama esquemático de dicha técnica. Para realizar el procedimiento experimental utilizando la técnica de deposición pirolítica ultrasónica para la obtención de películas primero fue necesario optimizar las

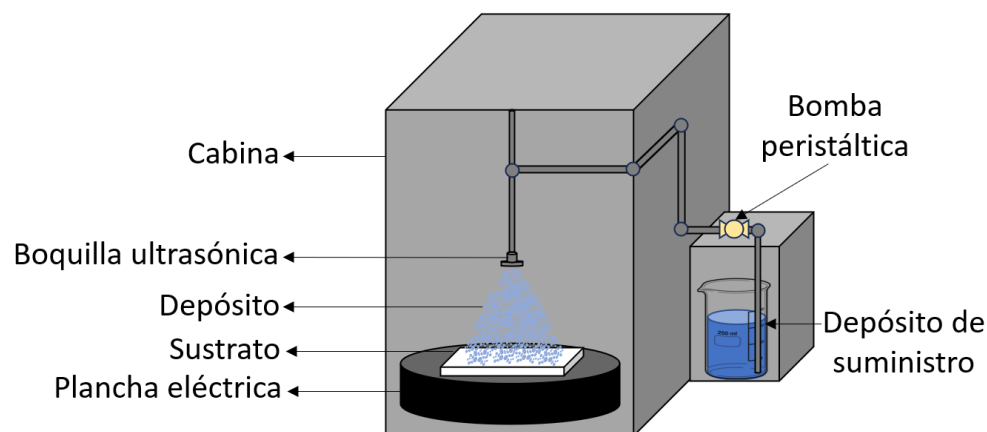


FIGURA 3.11: Representación esquemática de la deposición pirolítica ultrasónica.

variables del proceso. Ya que, a diferencia de las técnicas utilizadas para la obtención del varistor en forma de tableta, la técnica de deposición para la obtención del varistor en forma de película no está optimizada. Por lo que, para dicha optimización se llevó a cabo un diseño de experimentos factorial completo 2^3 a dos réplicas (total: 16 muestras). Los factores (variables) a optimizar fueron la temperatura del sustrato de 60 a 80 °C), la distancia de la boquilla (inmóvil) de 10 a 15 cm y la concentración del polvo fino para la solución de 0.001 a 0.002 g/mol. Como variable de respuesta se caracterizó por XRD las películas obtenidas y se determinó las cuentas del pico principal en su perfil de difracción. Las variables óptimas resultantes del diseño de experimentos fueron 0.002 gr/ml de polvo fino, 80 °C y una altura entre la boquilla y el sustrato de 15 cm. Asimismo, es necesario asegurar un nivel mínimo de 100 ml en el depósito de suministro para el correcto funcionamiento de la bomba peristáltica, la cual aspira y distribuye la solución hacia la máquina de deposición pirolítica ultrasónica, siendo esencial para una agitación efectiva. Por ende, la solución se preparó con 0.2 gr del polvo fino como soluto y con 100 ml de agua destilada como solvente. Los detalles técnicos de la boquilla ultrasónica (marca Murata Electronics) se definen en la Tabla 3.5. Las deposiciones se hicieron sobre sustratos conductores de óxido zinc aluminio (AZO) cubiertos de una región con teflón para mantener un área conductora libre.

TABLA 3.5: Especificaciones de la boquilla ultrasónica.

Características	
Velocidad de pulverización (ml/h)	50
Cantidad de agujeros en la boquilla	740
Potencia de trabajo (W)	2
Frecuencia de trabajo (kHz)	108 (± 3)

3.3.3 TRATAMIENTO TÉRMICO

Para realizar el tratamiento térmico con la finalidad de aumentar la cohesión entre partículas y así reducir las regiones descubiertas del sustrato, las películas obtenidas por el proceso de deposición pirolítica ultrasónica fueron reposadas sobre un crisol de alúmina e introducidas en un horno tubular abierto (marca Across International, modelo STF1200). La Figura 3.12 muestra a) el horno y b) la película resultante. Con base en un trabajo previo [77], se empleó un tratamiento térmico a 500 °C durante 60 minutos, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min, con el propósito de investigar su influencia en las propiedades del varistor.

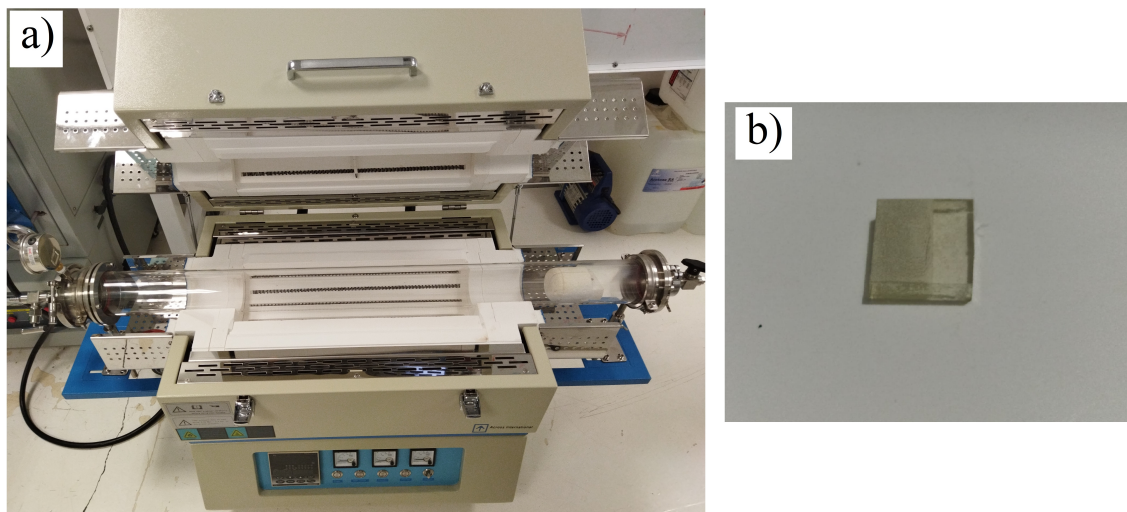


FIGURA 3.12: a) horno tubular y b) película con tratamiento térmico.

3.3.4 RECUBRIMIENTO DE ELECTRODO EN PELÍCULA

Para evaluar las propiedades eléctricas de las películas, se realiza la aplicación de pintura de plata en un área cuadrada de aproximadamente 1 mm^2 , tanto sobre una región recubierta por la película como sobre una región no cubierta, seguido de un periodo de secado al aire libre durante cinco minutos. La Figura 3.13 presenta en a) una representación gráfica de la disposición de los electrodos y en b) la película con electrodos.

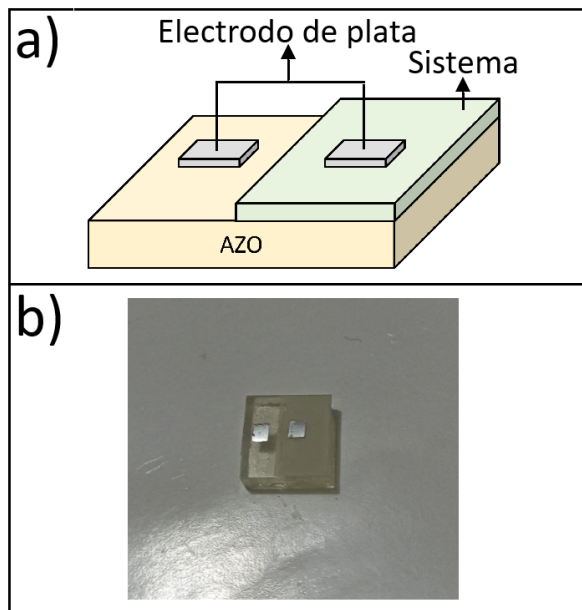


FIGURA 3.13: Colocación de electrodos en la película presentando en a) esquemático de la disposición de los electrodos y en b) la película con electrodos.

En el capítulo actual, se han presentado detalles minuciosos relativos a los procedimientos utilizados en la producción de las muestras, junto con una especificación exhaustiva de los parámetros aplicados durante la ejecución de cada uno de los procesos. En el próximo capítulo, se llevará a cabo una exposición teórica que abordará en detalle las variadas técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de las muestras. El objetivo de esta exposición teórica es proporcionar una comprensión profunda y fundamentada de estas técnicas, lo cual resulta esencial para su aplicación efectiva en la evaluación de las muestras.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El descubrimiento de los rayos X por Wilhelm Roentgen en 1895 así como la difracción de los rayos X (XRD por sus siglas en inglés) por Max von Laue y su equipo en 1912, junto con la posterior expansión teórica y el desarrollo de estos avances a cargo de los científicos W.H. y W.L. Bragg (padre e hijo), dió origen al método fundamental utilizado en la actualidad para la detección y el análisis de las fases presentes en los materiales [78]. La técnica de XRD se vale de tres componentes esenciales: un tubo de rayos catódicos, un soporte destinado a las muestras y un detector de rayos X (veáse Figura 4.1) [79].

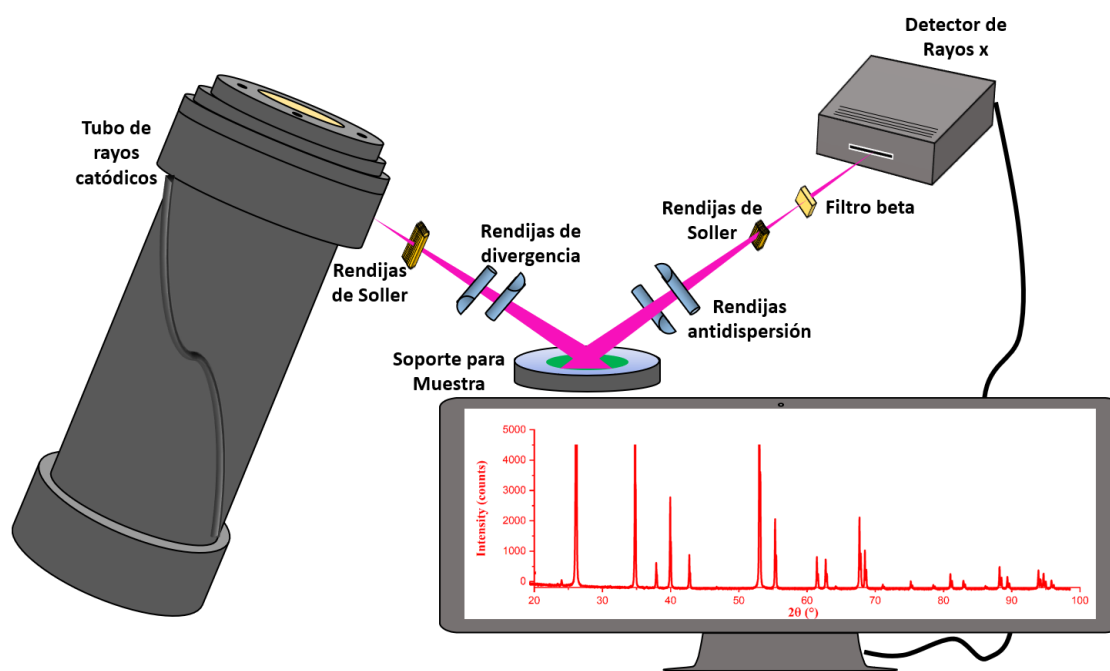


FIGURA 4.1: Diagrama esquemático para una configuración típica en un difractómetro de rayos X.

Mediante el calentamiento controlado de un filamento ubicado en el interior del tubo de rayos catódicos, que actúa como cátodo, y la aplicación de un voltaje eléctrico específico, se logra la emisión de electrones con una velocidad suficiente para penetrar en el objetivo de metal conocido como ánodo [80]. Dado que una parte considerable de la energía cinética de estos electrones se convierte en calor al interactuar con el ánodo, resulta crucial enfriar este componente con agua para prevenir su fusión. El metal de elección para generar rayos X monocromáticos comúnmente es el cobre, que emite radiación K_α con una longitud de onda de 1.5406 \AA [81]. En este proceso, los electrones, al colisionar con los núcleos atómicos a lo largo de su recorrido, generan rayos X que salen del objetivo y son posteriormente captados por un detector. Estos rayos X recolectados se someten a un análisis espectroscópico computarizado que descompone el espectro resultante en diversas componentes, incluyendo K_α y K_β . La línea K_α se divide en dos subcomponentes, $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, con la primera presentando el doble de intensidad pero una longitud de onda ligeramente menor [82]. La longitud de onda específica depende del metal objetivo seleccionado, que puede ser cobre, hierro, molibdeno, cromo, entre otros. Es relevante destacar que, en el análisis de la difracción de rayos X de un material con el propósito de determinar su estructura cristalina, se involucra un fenómeno intrigante respaldado por una teoría fundamental. Este fenómeno gira en torno a la interacción de los rayos X con la disposición periódica de los átomos en la muestra. Para comprender este proceso, se proporciona una representación en la Figura 4.2 que ilustra la disposición ordenada de los átomos en el cristal [83]. Esta representación también sirve como base para explicar las variables relacionadas con la Ley de Bragg. La difracción de rayos X implica la interacción de haces de rayos X que inciden como ondas con un cierto ángulo θ y longitud de onda λ en los planos atómicos de la red cristalina. Estos planos están separados por distancias iguales d . Cuando los haces de rayos X inciden en los átomos de la red cristalina, se difractan si dos o más haces emergen en fase, lo que resulta en interferencia constructiva (En la Figura 4.2 se muestra los diferentes frentes de ondas: a) En fase y b) desfasado), cumpliendo así con la Ley de Bragg, establecida en 1913 en honor a los físicos británicos William Henry Bragg y

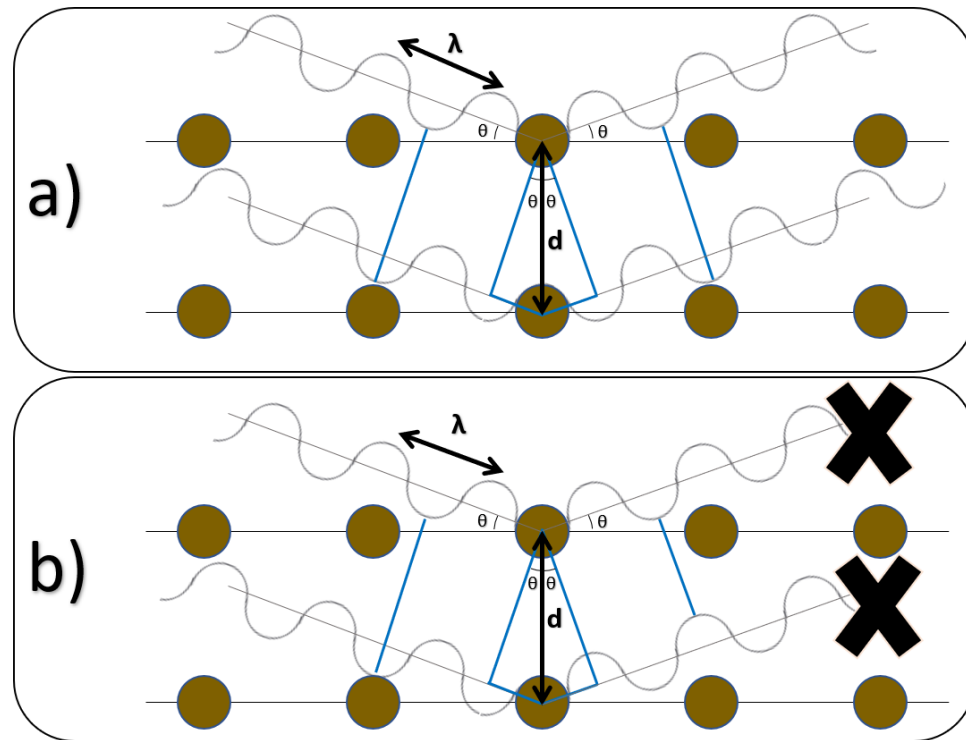


FIGURA 4.2: Representación entre un frente de onda en fase, que permite la difracción, y un frente de onda desfasado, que no produce difracción. En el caso (a), el frente de onda en fase incide en los planos atómicos y se difracta. En el caso (b), el frente de onda desfasado no produce difracción.

William Lawrence Bragg, y definida mediante la Ec. 4.1, en la que θ representa el ángulo de incidencia, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, y d representa la distancia interplanar [84].

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (4.1)$$

Como se puede observar en la primera ecuación, uno de los elementos fundamentales en todo lo que involucra el fenómeno de difracción son los ángulos de incidencia y de difracción del haz, ya que la instrumentación requerida para la difracción de

materiales en forma de polvo difiere según el ángulo empleado [85]. En este trabajo las tabletas sinterizadas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD; modelo Panalytical Empyrean) utilizando radiación CoK_α ($\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$) a 40 kV, 40 mA con un detector PIXel 1D en geometría Bragg-Brentano. Los escaneos se ejecutaron en modo continuo para el intervalo 2θ de 10 a 130° con un escaneo por pasos de 0.013° y 10 s de tiempo de paso. Los parámetros de la red y el desplazamiento interplanar (d) de las muestras se calcularon mediante el procedimiento de Rietveld. Este enfoque se basa en un refinamiento por mínimos cuadrados en el que los valores experimentales de barrido por pasos se adaptan a los calculados. Se supone que los perfiles son conocidos y que se dispone de un modelo para la estructura cristalina. El refinamiento de Rietveld se realizó ajustando los siguientes parámetros: factor de escala, fondo plano, desplazamiento del punto cero, parámetros de red, parámetros de orientación, anchura del pico (U , V , W), parámetro de asimetría y forma del pico. Los perfiles de los picos se ajustaron empleando la función pseudo-Voigt. La calidad del ajuste se juzga mediante la minimización del error residual ponderado (R_{wp}) a través de un programa de mínimos cuadrados de Marquardt y se define como:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (I_o - I_c)^2}{\sum_i w_i I_o^2} \right]^{1/2}. \quad (4.2)$$

La bondad de ajuste (GoF , por sus siglas en inglés, goodness of fit) se establece comparando R_{wp} con el error esperado, R_{exp} :

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i I_o^2} \right]^{1/2}. \quad (4.3)$$

donde I_o e I_c son las intensidades experimentales y calculadas, respectivamente, $w_i = 1/I_o$ y N son el peso y el número de observaciones experimentales, y P es el número de parámetros de ajuste. Esto conduce al valor de la bondad del ajuste GoF :

$$GoF = \chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^{1/2}. \quad (4.4)$$

El refinamiento continúa hasta que se alcanza la convergencia [86].

4.2 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD Y POROSIDAD

Con el fin de determinar la densidad de la tableta sinterizada, se empleó un equipo integral de balanza (marca Ohaus, Voyager Pro). En la Figura 4.3 se ilustra una fotografía de este equipo.

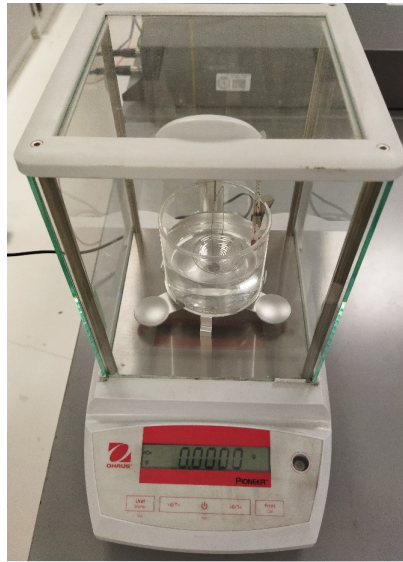


FIGURA 4.3: Balanza analítica.

La tableta sinterizada se sumergió en un líquido auxiliar de densidad conocida ρ_0 , considerando además la densidad del aire ($\rho_{aire} = 0.0012 \text{ g/cm}^3$). Para este estudio se utilizó agua destilada como líquido auxiliar. Posteriormente, se pesó la tableta en seco A y también sumergida en el líquido auxiliar B . El cálculo para obtener la densidad determinada con la báscula o aparente ρ de la tableta con los pesos A y B se obtiene mediante la siguiente ecuación basada en el principio de Arquímedes:

$$\rho = \frac{A}{A - B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L. \quad (4.5)$$

Para obtener la densidad teórica ρ_{th} se utilizó la regla de las mezclas, ya que puede predecir con exactitud la densidad de un compuesto particulado, la ecuación es la siguiente:

$$\rho_{th} = \rho_c = \sum f_i \rho_i = f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2 + \dots + f_n \rho_n. \quad (4.6)$$

donde se tiene ρ_c como la densidad del compuesto y $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ son las densidades de cada constituyente que conforma el compuesto, así como también f_1, f_2, \dots, f_n las fracciones volumétricas de cada constituyente dentro del compuesto. Teniendo la densidad teórica ρ_{th} y la densidad aparente ρ , se procede a calcular el porcentaje de densidad relativa ρ_{re} de la tableta con la siguiente ecuación:

$$\rho_{re} = \frac{\rho}{\rho_{th}} 100. \quad (4.7)$$

Un tipo de defecto superficial que se presenta comúnmente en los materiales cerámicos, es la porosidad. Se sabe que los poros pueden estar interconectados o bien cerrados en un cerámico. La porosidad aparente es la medición de los poros que se encuentran interconectados y determina la permeabilidad, en otras palabras es la facilidad con la cual pasan gases y otros fluidos a través del componente cerámico. La porosidad aparente se obtiene pesando la tableta seca W_d ; después se pesa cuando está suspendida en agua W_s y por último se vuelve a pesar cuando esta ha sido retirada del agua W_w [50]. Utilizando unidades en gramos y cm^3 :

$$Porosidad_{aparente} = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s}. \quad (4.8)$$

La porosidad real incluye tanto poros interconectados como cerrados. La porosidad real que se correlaciona mejor con las propiedades del cerámico es:

$$Porosidad_{real} = \left(\frac{\rho - \varphi}{\rho} \right) 100. \quad (4.9)$$

donde φ se obtiene como sigue:

$$\varphi = \frac{W_d}{W_w - W_s}. \quad (4.10)$$

φ es la densidad en masa y ρ es la densidad aparente o gravedad específica del cerámico. La densidad en masa es el peso del cerámico dividido entre su volumen. Otra forma de calcular la porosidad en la tableta es tomando en cuenta la densidad relativa (ecuación 4.7) esta es llamada porosidad residual P y se determina de la siguiente forma:

$$P = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{th}} \right) 100. \quad (4.11)$$

Para este estudio esta última ecuación es utilizada para la determinación de la porosidad debido a que toma en cuenta todo tipo de poros.

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) tuvo su origen con la invención de los ingenieros alemanes Max Knoll y Ernst Ruska, quienes desarrollaron esta tecnología en 1931 mientras se encontraban en la Technische Hochschule de Berlín. Posteriormente, en 1965, la Cambridge Instrument Company en el Reino Unido introdujo al mercado el primer SEM de producción comercial, bautizado como Stereoscan, marcando un hito significativo en la instrumentación científica [87]. En términos generales, el SEM opera creando un haz altamente enfocado de electrones de alta energía a partir de una fuente de emisión electrónica. Como se muestra en Figura 4.4 el SEM se compone principalmente de dos elementos esenciales: la columna que guía los electrones y el monitor de control [88].

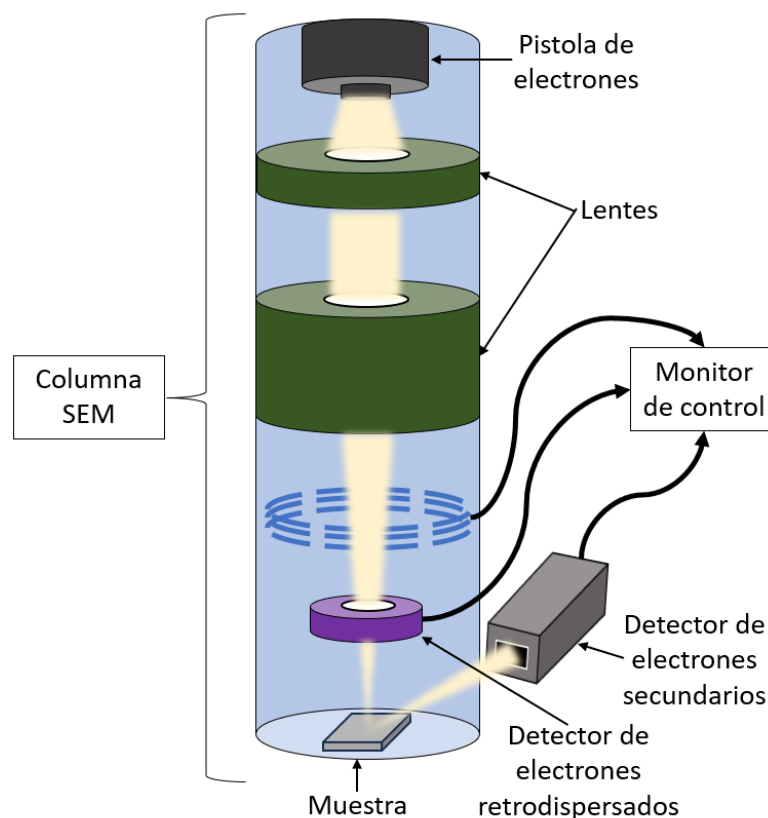


FIGURA 4.4: Diagrama esquemático del microscopio electrónico de barrido.

La columna en un SEM convencional incluye un cañón de electrones y dos o más lentes electromagnéticas que dirigen la trayectoria de los electrones. En los sistemas SEM iniciales, los cátodos empleados eran típicamente de tungsteno (en forma de V) o de hexaboruro de lantano (LaB_6). No obstante, en los SEM modernos, prevalece la preferencia por utilizar fuentes de emisión de campo, que se caracterizan por proporcionar una corriente más elevada y una menor dispersión de energía [89]. Este cañón se sitúa en la parte superior de la columna y acelera los electrones a energías que oscilan entre 0.1 y 30 keV [90]. Inicialmente, el haz de electrones resultante tiene un diámetro demasiado grande para lograr imágenes de alta resolución. Para superar esta limitación, se emplean lentes electromagnéticas y aperturas con el fin de enfocar y definir el haz de electrones, permitiendo así la formación de una mancha de electrones más pequeña en la muestra. Este proceso reduce el tamaño de la fuente de electrones, típicamente de alrededor de $50 \mu\text{m}$ para un filamento de tungsteno, a las escalas finales requeridas, que varían entre 1 y 100 nm. Es crucial que la columna del SEM opere en condiciones de alto vacío para evitar que el flujo de electrones se disperse en el aire. Este ambiente libre de aire se logra mediante bombas de vacío que crean un vacío de aproximadamente 10^{-6} torr [91]. El SEM utiliza diversas señales para obtener información de la muestra. Los electrones incidentes que experimentan dispersión elástica en un ángulo superior a 90° se identifican como electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés). Estos electrones retrodispersados representan una valiosa fuente de información de la muestra al brindar detalles cruciales sobre la estructura y composición de la superficie, permitiendo la generación de imágenes de alta resolución. Por otro lado, la señal de emisión secundaria se origina a raíz del impacto de los electrones del haz del SEM con los átomos de la muestra. Este proceso implica la excitación de los electrones de la muestra durante la ionización de los átomos, lo que da lugar a la generación de electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés). Los electrones secundarios se caracterizan convencionalmente por poseer energías inferiores a 50 eV, éstas señales corresponden principalmente a la topografía de la muestra [92]. Con la incorporación de fuentes de emisión de campo de electrones, los SEM adquieren la capacidad de obtener imágenes de la organiza-

ción molecular a resoluciones de hasta 0.4 nm, lo cual representa una aproximación notable a la resolución lograda por el microscopio electrónico de transmisión [93]. El SEM es una herramienta sumamente versátil utilizada en una amplia variedad de aplicaciones científicas e industriales para investigar la estructura, composición y propiedades de distintos materiales. En este trabajo la microestructura se analizó mediante un SEM utilizando un equipo de modelo Nova Nano SEM 200, FEI equipado con espectroscopía de energía dispersiva. El tamaño promedio de los granos (\bar{x}_g) se determinó a partir de fotomicrografías SEM con el procedimiento de intercepción lineal, según la norma estándar ASTM-E112 la cual se basa en cualquiera de las siguientes ecuaciones:

$$G = -3.2877 - 6.6439 \log_{10} \bar{l}. \quad (4.12)$$

$$G = -3.2877 + 2 \log_2 \bar{N}_L. \quad (4.13)$$

$$G = -3.2877 + 6.6439 \log_{10} \bar{N}_L. \quad (4.14)$$

para estas ecuaciones se puede sustituir \bar{N}_L o \bar{l} de acuerdo:

$$\bar{N}_L = \frac{N_i}{L/M}. \quad (4.15)$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\bar{N}_L}. \quad (4.16)$$

donde N_i es el número de intercepciones contadas en el campo, L es la longitud total de la línea de ensayo y M es la magnificación. Con el valor de G calculado con cualquiera de las ecuaciones 4.12 - 4.14 se puede convertir dicho valor al número de tamaño de grano ASTM G, utilizando las tablas de la respectiva norma. Antes de tomar las fotomicrografías SEM para cada una de las tabletas se determinó los valores de contracción lineal (γ) según la expresión:

$$\gamma = \frac{D_o - D}{D_o}. \quad (4.17)$$

de aquí D_o y D representan el diámetro de la tableta comprimida antes y después de la sinterización, respectivamente.

4.4 UNIDAD DE MEDICIÓN DE FUENTE DE ALTA TENSIÓN

TENSIÓN

Las características de corriente-tensión de las tabletas se determinaron a temperatura ambiente utilizando una unidad de medición de fuente de alta tensión (marca Keithley, modelo 2657A) el cuál se ilustra en la Figura 4.5.



FIGURA 4.5: Equipo de medición de alta tensión empleado para la caracterización de la curva $E - J$ de las tabletas.

El voltaje aplicado a las tabletas fue del rango 0-1000 V para una corriente de 0-20 mA. Para la evaluación se transmitieron los datos a una computadora utilizando un software (TSP express). Los parámetros eléctricos característicos de las tabletas se definieron como sigue. El valor del coeficiente no lineal α se calculó de la relación (mencionada anteriormente en 2.2):

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log E_2 - \log E_1}. \quad (4.18)$$

de esta relación los campos eléctricos aplicados E_1 y E_2 corresponden a las densidades de corriente $J_1 = 1 \text{ mA/cm}^2$ y $J_2 = 10 \text{ mA/cm}^2$, respectivamente. El cálculo del E se obtiene de $E = \frac{V}{t}$ y el de la J de $J = \frac{I}{A}$ donde I es la corriente, V es el voltaje, t representa el espesor de la muestra y A el área del electrodo. El voltaje de ruptura E_b de las tabletas se determinó de la curva $E - J$ a una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 y a $0.80E_b$ se registró la corriente de fuga I_L .

4.5 PROBADOR DE INDUCTANCIA, CAPACITANCIA Y RESISTENCIA

Los análisis de la capacitancia C y de la conductancia en corriente alterna (CA) G se realizaron en circuito paralelo mediante un probador de inductancia, capacitancia y resistencia (LCR, por sus siglas en inglés) de alta frecuencia 10Hz ~ 10MHz (marca GW INSTEK, modelo LCR-8210) el cuál se muestra en la Figura 4.6.



FIGURA 4.6: Probador LCR para la medición de la capacitancia C y de la conductancia ac G .

Para las mediciones se le acopló al probador LCR un accesorio de prueba LCR-15A en el rango de frecuencias de 20-1 MHz. La constante dieléctrica o permitividad relativa κ y la conductividad g se calcularon a partir de las expresiones:

$$C = \kappa \epsilon_0 \frac{A}{t}. \quad (4.19)$$

$$G^{-1} = g^{-1} \frac{t}{A}. \quad (4.20)$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$), A y t el área del electrodo y el espesor de la tableta, respectivamente.

4.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

En el año 1928, el físico indio C. V. Raman hizo un relevante hallazgo al observar que la longitud de onda visible de una pequeña cantidad de radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la longitud de onda del haz incidente y además, descubrió que los desplazamientos de longitud de onda están influenciados por la estructura química de las moléculas que provocan la dispersión, gracias a este descubrimiento se le otorgó el Premio Nobel de Física en 1931 [94]. Aunque existen similitudes notables entre los espectros Raman y los espectros infrarrojos, ya que ambas técnicas contienen líneas espectrales que representan las vibraciones moleculares, existen diferencias significativas en cuanto a los grupos que son activos en cada uno de ellos, lo que hace que estas técnicas sean complementarias en lugar de competir entre sí [95]. Una ventaja importante de la espectroscopía Raman reside en su capacidad de obtener señales de alta calidad con una mínima interferencia causada por la presencia de agua, haciéndola especialmente útil en una amplia variedad de aplicaciones donde los análisis por infrarrojos no son confiables [96]. En cuanto a la obtención de los espectros Raman se consiguen recogiendo la radiación electromagnética que han dispersado las moléculas (véase Figura 4.7) [97].

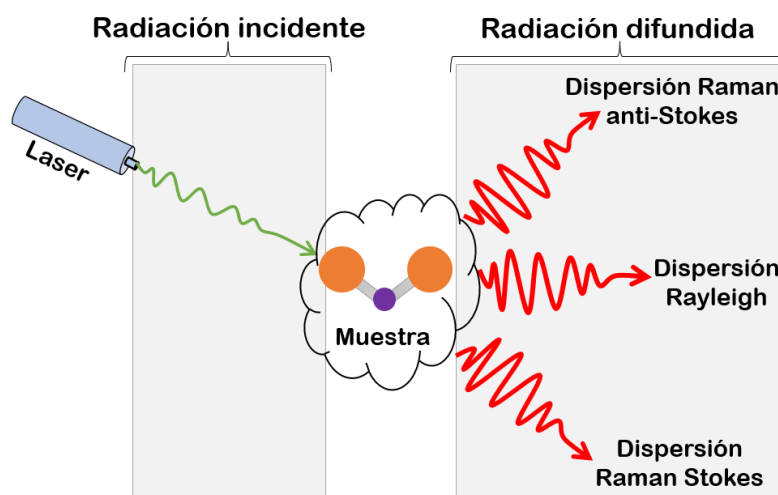


FIGURA 4.7: Dispersión en la espectroscopía Raman.

La detección de la dispersión Raman es posible gracias a una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática, visible o infrarroja, ya que este fenómeno es muy sensible y requiere de esta condición para ser observable [98]. Mientras se lleva a cabo el proceso, la materia interactúa con la radiación electromagnética mediante fenómenos de dispersión, transmitancia y/o absorción [99]. En el caso de la absorción, se requiere que la energía del fotón incidente se corresponda con la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos [100]. A diferencia de la absorción, el proceso de dispersión no depende de la existencia de niveles energéticos adecuados, ya que este mecanismo se produce cuando un fotón interactúa con una red cristalina o una molécula, lo que causa una distorsión en su nube electrónica y provoca un cambio en la polarización de la especie involucrada a través de estados virtuales [101]. No obstante, el estado virtual tiene una vida corta y desaparece, dejando al electrón en su nivel electrónico real dentro del sistema, mientras que el fotón se aleja del mismo [102]. Si la energía del fotón dispersado coincide con la del fotón incidente y el electrón involucrado vuelve a su estado de energía inicial, la dispersión es elástica también conocida como Rayleigh pero en el caso contrario que se tenga dispersión inelástica, la ganancia o pérdida de energía del fotón es igual a la diferencia de energía entre los niveles electrónicos inicial-final [103]. La dispersión Raman es el resultado de la dispersión inelástica de los fotones que puede producirse cuando interactúan con la materia, en donde si el fotón dispersado tiene menos energía que el incidente, se trata de una dispersión de Stokes, mientras que si el fotón dispersado tiene más energía que el incidente, se trata de una dispersión anti-Stokes [104]. La cantidad de energía que se desplaza entre el fotón entrante y el fotón dispersado se conoce como «desplazamiento Raman» [105]. Por lo tanto, los fotones dispersados inelásticamente contienen información sobre los modos vibracionales de los materiales con los que interactúan [106–108]. Para este trabajo, el análisis Raman se llevó a cabo en las películas con y sin tratamiento térmico para confirmar las fases presentes. Se identificaron los modos vibracionales activos Raman en cada muestra utilizando una línea de excitación de 532 nm con una potencia láser de 5 mW (microscopio Raman Thermo Scientific DXR).

4.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

El físico sueco K. Siegbahn introdujo la técnica conocida como espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés), su destacado trabajo en este campo le valió el reconocimiento del Premio Nobel en Física en 1981 [109]. A diferencia de otras técnicas de espectroscopia electrónica, como la espectroscopía de electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés) o la espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS, por sus siglas en inglés), esta técnica no solo proporciona información relacionada con la composición atómica de la muestra, sino también de la estructura y el estado de oxidación de los compuestos estudiados [110–112]. La Figura 4.8 muestra el esquema del montaje utilizado en los experimentos de XPS [113].

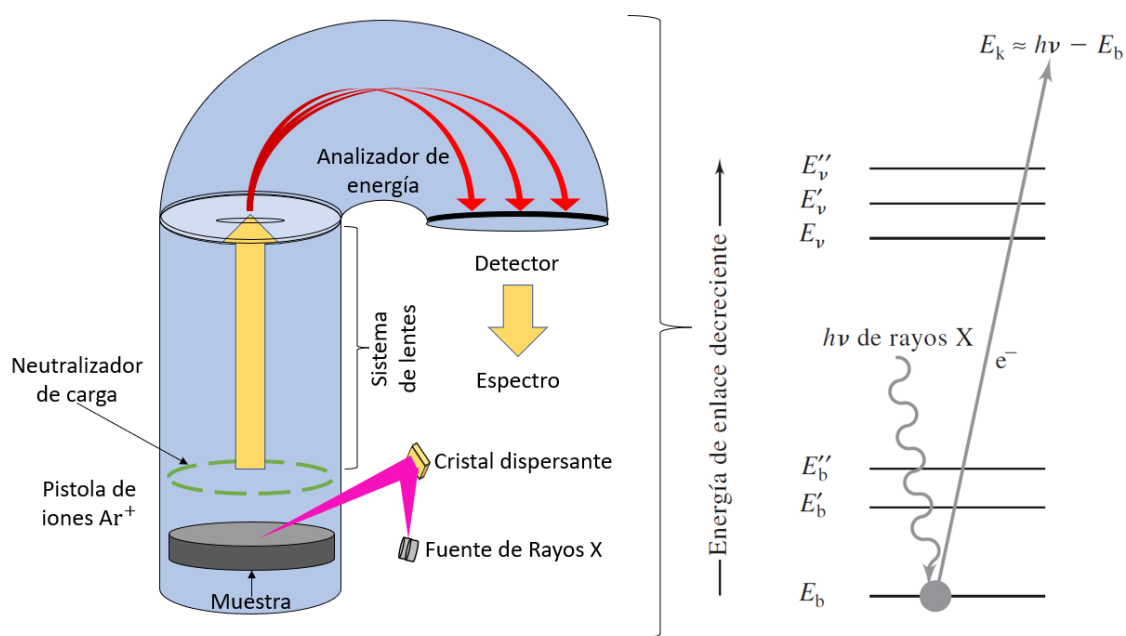


FIGURA 4.8: Vista esquemática del espectrómetro de fotoelectrones con un analizador semiesférico de energía de electrones.

Durante el análisis, la muestra es irradiada por fotones de un haz monocromático de rayos X de energía conocida, lo que induce el efecto fotoeléctrico donde cuyos electrones generados cerca de la superficie salen de la muestra hacia el vacío, pasando

a través de la rendija del analizador del espectrómetro [114]. Este analizador puede medir la corriente de electrones (que representa el número de electrones por unidad de tiempo) en función de su energía [113]. En la Figura 4.8 se pueden apreciar tres líneas inferiores etiquetadas como E_b , E'_b y E''_b , las cuales representan las energías de los electrones en las capas internas K y L de un átomo. Por otro lado, las tres líneas superiores indican algunos de los niveles de energía de los electrones en la capa más externa o de valencia. Se puede observar que uno de los fotones de un haz de rayos X monocromático con energía conocida (h_ν) causa la excitación de un electrón (e^-) en un orbital K con energía E_b . El proceso se puede representar mediante:



Donde A puede representar un átomo, una molécula o un ion, y A^{+*} es un ion que se encuentra electrónicamente excitado con una carga positiva mayor que la de A . La energía cinética del electrón emitido, denotada como E_k , se mide utilizando un espectrómetro de electrones. La energía de enlace del electrón, denominada E_b , se puede determinar mediante el cálculo utilizando la siguiente ecuación:

$$E_b = h_\nu - E_k - w . \quad (4.22)$$

En la ecuación proporcionada, w representa la función trabajo del espectrómetro [115]. Es importante destacar que la energía de enlace de un electrón es una característica distintiva del átomo y del orbital desde el cual es expulsado [116]. Para este trabajo se utilizó un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS; Thermo Scientific K-Alpha) con radiación monocromática Al-K α de 1486.68 eV de energía para determinar la composición elemental y los estados químicos. Previo a someter la muestra a su proceso de caracterización, se llevó a cabo un protocolo de limpieza con el objetivo de disminuir la presencia de carbono adventicio en la superficie de la muestra. Se empleó XPS para confirmar la presencia de los elementos deseados, como el estaño (Sn), y para verificar la reducción de los elementos del sustrato, como aluminio (Al), zinc (Zn) y oxígeno (O).

4.8 PERFILOMETRÍA

En la década de 1930, Schmaltz se destacó como uno de los pioneros al realizar los primeros intentos de medir superficies, estableciendo así los fundamentos iniciales de la perfilometría táctil [117]. La investigación de esta técnica de medición se prolongó, y en 1938, Abbott y su equipo desempeñaron un papel destacado al establecer una empresa especializada en la fabricación y venta de perfilómetros en los Estados Unidos [118]. Desde entonces, se ha producido un progreso constante y una amplia aplicación de diversos tipos de perfilómetros táctiles, aprovechando los avances en tecnología electrónica y de comunicación [119–121]. Pues bien, durante más de 50 años de evolución, el perfilómetro se ha convertido en una de las técnicas más comunes para evaluar la forma y estructura de las superficies [122]. El perfilómetro utiliza una sonda de diamante que establece contacto directo con la superficie para analizar su estructura [123]. Los perfilómetros suelen presentar una configuración en forma de pirámide truncada, con una anchura aproximada de $2\ \mu\text{m}$, o en forma de esfera con un radio de curvatura que oscila entre 0.1 y $20\ \mu\text{m}$, pueden aplicar una fuerza normal superficial de 0.7 a $1.0\ \text{mN}$ y poseen un índice de elasticidad inferior a $35\ \text{Nm}^{-1}$ [124]. Los movimientos mecánicos del perfilómetro se transforman en señales eléctricas, las cuales se amplifican para obtener señales de salida en corriente continua. En la actualidad, la mayoría de los sistemas de perfilómetros emplean métodos digitales para el registro de datos. Todas las técnicas de perfilometría táctil tienen los siguientes componentes: una caja de engranajes, un captador, un punto de referencia, un palpador, un transductor, un portamuestras, una unidad de control y un sistema de adquisición de datos, como se muestra en la Figura 4.9 [125].

El captador incluye el palpador, el mecanismo de sujeción del palpador, el transductor y cualquier acondicionamiento de señal asociado al transductor. El captador es accionado por una caja de engranajes que desplaza al palpador sobre una superficie a una velocidad constante y a medida que el sistema se desplaza sobre la muestra, el transductor (generalmente un transformador diferencial variable lineal) registra los

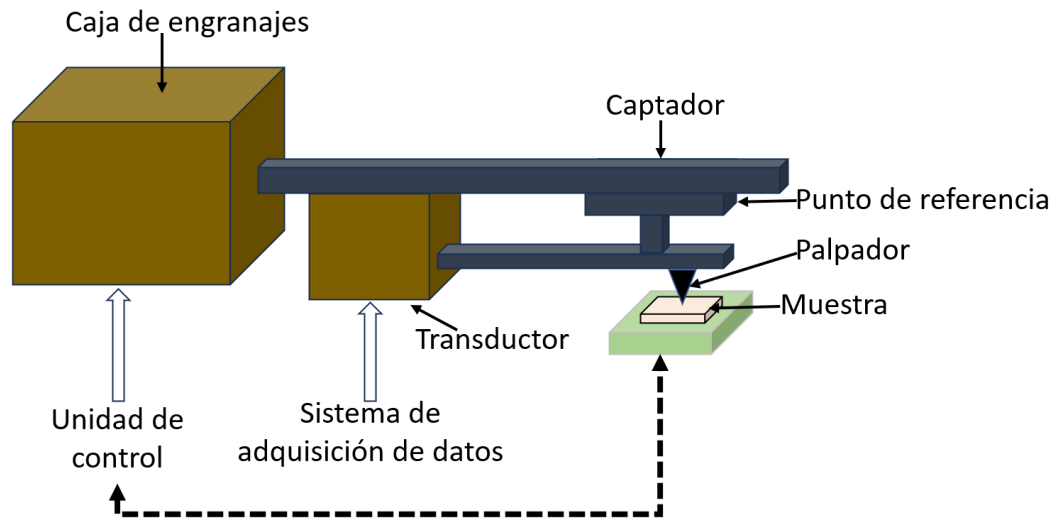


FIGURA 4.9: Esquema de un perfilómetro táctil.

desplazamientos del palpador en el eje z y convierte mecánicamente el movimiento en una señal eléctrica lineal. Después de magnificar la señal mediante un amplificador electrónico, un sistema de adquisición de datos la recoge para generar un perfil de la superficie [125]. La distancia que puede cubrir el captador lateralmente en un perfilómetro de palpador está determinada por la capacidad de desplazamiento del captador, la cual generalmente puede llegar hasta los 300 mm. La resolución lateral depende de la forma y tamaño de la punta del palpador, así como de la carga aplicada al mismo. En condiciones ideales de punta y carga, se puede lograr una resolución lateral de 0.05 a 0.15 μm [126]. El rango vertical del perfilómetro depende del rango dinámico del transductor y puede llegar hasta 6 mm. La resolución vertical está limitada por el ruido del transformador diferencial variable lineal, el ruido acústico en el ambiente, el ruido mecánico, la precisión del mecanismo de desplazamiento y la deriva térmica. En el caso de un perfilómetro de perfil único, se ha medido un nivel de ruido de tan solo 0.05 nm en ciertas condiciones [127]. En este trabajo el espesor de las películas obtenidas por deposición pirolítica ultrasónica se midieron mediante un perfilómetro táctil (Alpha Step D-100, KLA-Tencor).

4.9 ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X

En 1968, Fitzgerald y colaboradores, describieron por primera vez el uso de un detector de rayos X de estado sólido de silicio Si(Li) derivado del litio montado en un microanalizador de sonda de electrones [128]. Desde entonces, la resolución del detector ha mejorado significativamente, lo que ha hecho que la técnica sea mucho más adecuada para los requisitos del microanálisis [129, 130]. En la actualidad, los detectores de estado sólido son los principales métodos de medición de rayos X para la espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) en microscopios electrónicos de barrido [131]. La Figura 4.10 muestra cómo funciona un sistema espectrómetro de dispersión de energía de estado sólido [128].

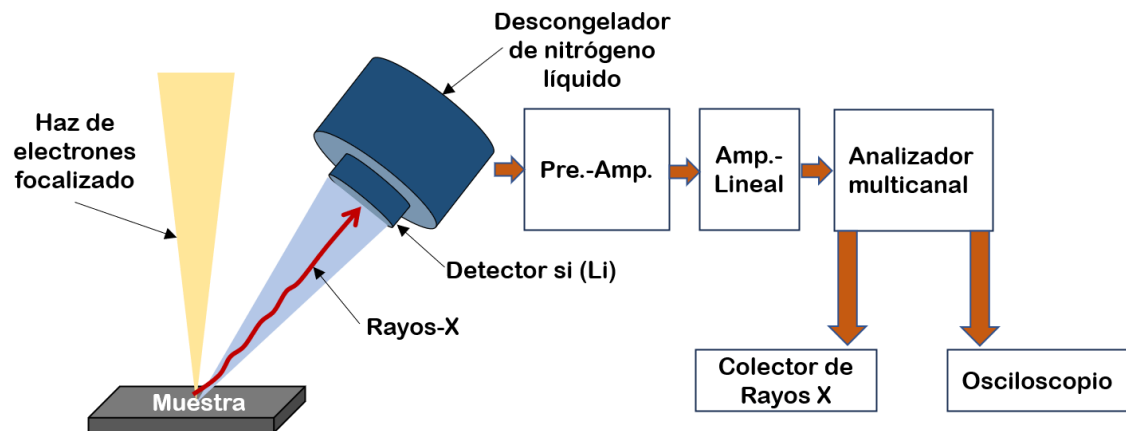


FIGURA 4.10: Diseño típico de un espectrómetro de dispersión de energía de estado sólido (EDS).

El EDS está compuesto por cuatro componentes principales:

- Un diodo de silicio: un detector que convierte los rayos X en señales eléctricas.
- Un preamplificador de bajo ruido: un dispositivo que amplifica la señal eléctrica

del diodo.

- Un amplificador lineal: un dispositivo que aumenta la amplitud de la señal eléctrica.
- Un analizador multicanal: un dispositivo que divide la señal eléctrica en varios canales, cada uno de los cuales representa una energía de rayos X diferente.

El detector y la primera etapa del preamplificador están refrigerados por nitrógeno líquido para reducir el ruido. Están montados dentro de una cámara de vacío separada que está aislada del vacío principal de la sonda de electrones por una ventana de berilio-litio [132]. Esto se hace para evitar que los rayos X se escapen y para proteger el detector del daño. El EDS se utiliza para analizar una amplia gama de muestras, incluyendo materiales biológicos, materiales de ingeniería y materiales científicos. La Energía de Dispersión de Rayos X (EDS) es una técnica de carácter cualitativo y semi-cuantitativo que posibilita la identificación de elementos y proporciona una estimación de sus concentraciones. Esto se hace midiendo la energía de los rayos X emitidos por la muestra cuando es bombardeada con un haz de electrones. La energía de los rayos X emitidos es característica de cada elemento, por lo que su detección permite identificar la presencia de elementos específicos en la muestra [133]. El sistema detector EDS visualiza simultáneamente todos los rayos X de energía media (1-20 keV) emitidos por una muestra durante cualquier período de análisis individual. La energía de los rayos X se reproduce como un espectro, que es un histograma del número de recuentos frente a la energía de los rayos X. La posición de un pico en el espectro, su energía, identifica el elemento; el área bajo el pico es proporcional al número de átomos del elemento en el área irradiada [134]. Los módulos EDS se suelen acoplar a microscopios electrónicos (microscopios electrónicos de transmisión y microscopios electrónicos de barrido) [135, 136]. Esto permite obtener mapas o análisis cualitativos/semi-cuantitativos de varios elementos junto con una evaluación detallada de la morfología de la muestra [137].

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 VARISTOR EN FORMA DE TABLETA

Después de haber concluido con los experimentos, se tomó la decisión de dividir este capítulo de resultados y discusión en dos etapas: la primera etapa implica el estudio del varistor en forma de tableta, mientras que la segunda etapa se enfoca en el estudio del varistor en forma de película. El propósito de esta separación en dos etapas es posibilitar una comparativa apropiada, y a su vez, el análisis del material en bulto durante la primera etapa permitirá realizar estudios adecuados para encontrar el nivel óptimo de dopaje. En virtud de lo anterior, los patrones de difracción de rayos X de las muestras sin sinterizar con distintos contenidos en molaridad del dopante SrTiO_3 (0, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4) se presentan en la Figura 5.1 y después de la sinterización en la Figura 5.2. En ambos casos se muestran picos atribuibles al patrón de fase de casiterita SnO_2 estándar (ICDD PDF # 01-0752893) sin fases secundarias detectables por XRD. Asimismo, las señales de difracción de las tabletas

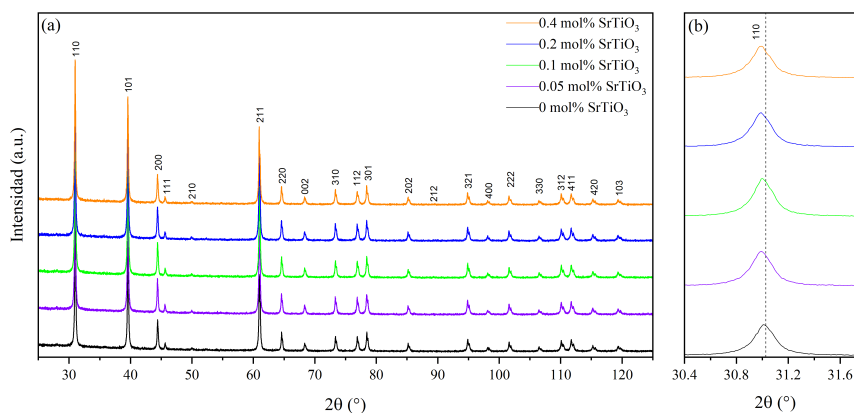


FIGURA 5.1: Patrones XRD de todas las muestras con diferentes contenidos de SrTiO_3 para los sistemas sin sinterizar. En la figura a) se exhibe el perfil de difracción, mientras que en la figura b) se destaca el pico 110

(muestras con sinterización) muestran picos más estrechos que los polvos (muestras sin sinterización) debido al crecimiento de los cristales durante la sinterización. Una

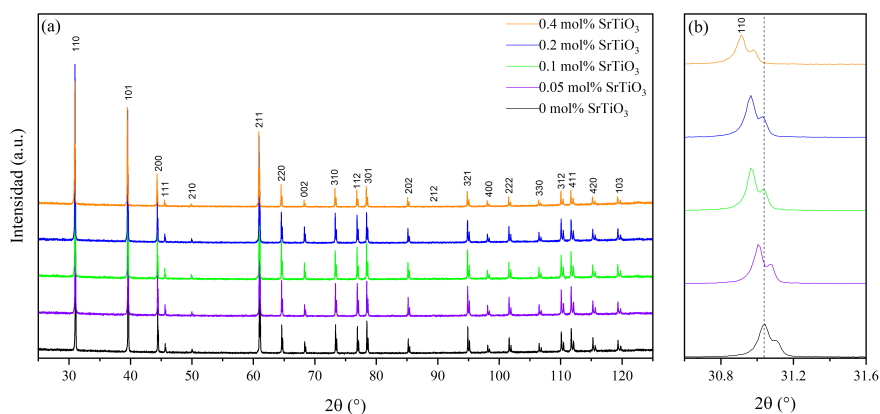


FIGURA 5.2: Patrones XRD de todas las muestras con diferentes contenidos de SrTiO_3 para los sistemas sinterizados. En la figura a) se exhibe el perfil de difracción, mientras que en la figura b) se destaca el pico 110.

inspección más detallada de todas las reflexiones revela un desplazamiento hacia ángulos más bajos a medida que aumenta la concentración de SrTiO_3 (véase Figuras (b) en 5.1 y 5.2). Esto último indica que el espacio interplanar del cristal de SnO_2 crece, probablemente debido a la segregación parcial de Sr^{2+} y Ti^{4+} del SrTiO_3 y su posterior incorporación en la red de SnO_2 o por su aglomeración intergranular. La Tabla 5.1 y la Figura 5.3 presentan los resultados del refinamiento de Rietveld que apoyan esta conjetura. Se debe destacar que, según sus respectivas abreviaturas en inglés, (R_{wp}) representa el factor R del perfil ponderado, (R_{exp}) denota el valor esperado, (R_p) corresponde al residuo del refinamiento por mínimos cuadrados, y (χ^2) representa el valor de bondad de ajuste o GoF .

TABLA 5.1: Análisis del refinamiento Rietveld para todas las muestras sinterizadas.

Muestra	Fase presente	Parámetro de red (Å)				$R_{wp}(\%)$	$R_{exp}(\%)$	$R_p(\%)$	χ^2
		a	b	c	$\alpha = \beta = \gamma$				
0 % SrTiO_3	SnO_2	4.7379	4.7379	3.1871	90	8.62	6.88	6.43	1.25
0.05 % SrTiO_3	SnO_2	4.7372	4.7372	3.1866	90	8.78	6.72	6.45	1.3
0.1 % SrTiO_3	SnO_2	4.7368	4.7368	3.1863	90	13.06	6.7	8.51	1.94
0.2 % SrTiO_3	SnO_2	4.7364	4.7364	3.1860	90	13.44	6.81	8.67	1.97
0.4 % SrTiO_3	SnO_2	4.7359	4.7359	3.1857	90	19.4	7.42	11.23	2.61

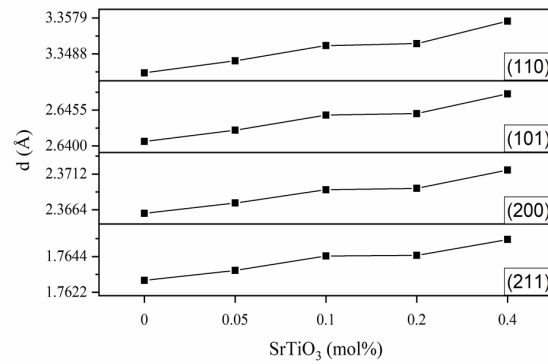


FIGURA 5.3: Valores de espacio interplanar d en relación con el contenido de SrTiO_3 para los cuatro picos de mayor intensidad relativa de las muestras sinterizadas.

En el proceso de sinterización del material cerámico SnO_2 , es común observar que las tabletas experimentan una contracción como se ilustra en la Figura 5.4. Este fenómeno de contracción se debe a que durante la sinterización, las partículas del material cerámico se fusionan parcialmente, permitiendo una unión entre ellas sin llegar a un estado completamente fundido. Esta condición resulta crucial para lograr una microestructura cohesiva en el varistor con una reducción significativa de la porosidad. Por consiguiente, la contracción es el resultado directo de las rampas de calentamiento/enfriamiento lo que conlleva a la absorción de energía térmica por parte del óxido de estaño que se manifiesta a medida que el material se somete a la temperatura máxima de ciclo (1350 °C).

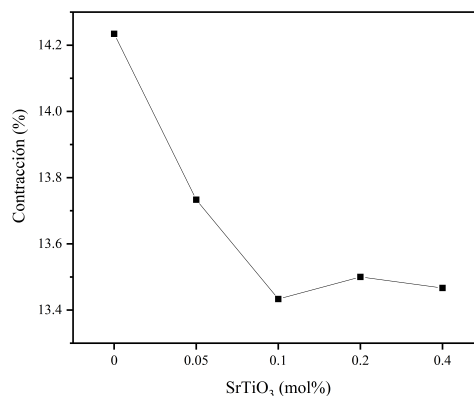


FIGURA 5.4: Análisis de contracción para las muestras sinterizadas variando el dopaje de SrTiO_3 .

Asimismo, la contracción experimenta un impulso mayor a medida que se añade una mayor cantidad de SrTiO_3 . Este fenómeno de contracción que presentan las pastillas con la sinterización podría deberse a la reducción que presentan los parámetros de red a , b y c de la estructura tetragonal del SnO_2 (Tabla 5.1) al dopar con mayor cantidad de SrTiO_3 . Esto es más fácil de entender al ver como la distorsión de la red se incrementa en relación con el contenido de SrTiO_3 como se puede observar en la Figura 5.5 para el parámetro a y en la Figura 5.6 para el parámetro c .

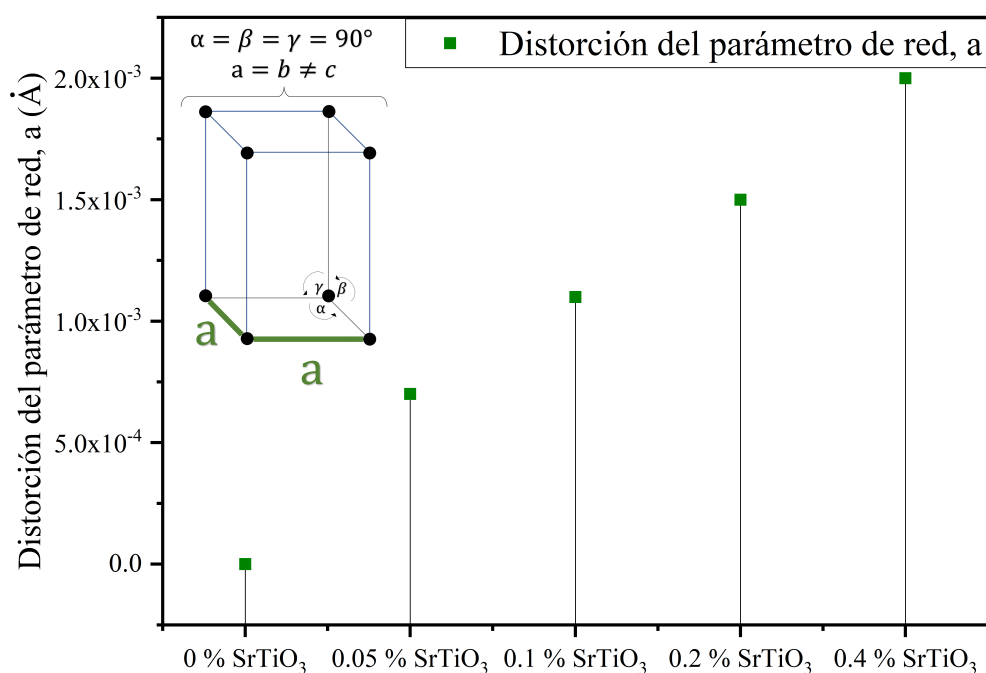


FIGURA 5.5: Distorsión del parámetro de red a en la estructura cristalina del SnO_2 en relación con el contenido de SrTiO_3 de las muestras sinterizadas.

Es probable que esta distorsión de los parámetros de red esté fuertemente influenciada por los iones Sr^{2+} , ya que la estructura típica de perovskita (ABO_3) del SrTiO_3 tiene una mayor concentración de vacantes en el sitio A (Sr^{2+}) en comparación con la concentración de vacantes en el sitio B (Ti^{4+}) [138]. Esto significa que hay una concentración sustancial de iones Sr^{2+} disponibles para sustituir a los iones Sn^{4+} y,

dado que existe esta preferencia, se puede suponer que esta distorsión de parámetros de red se origina debido a que el radio iónico del Sr^{2+} (1.13 \AA) es mayor que el del Sn^{4+} (0.71 \AA) [67].

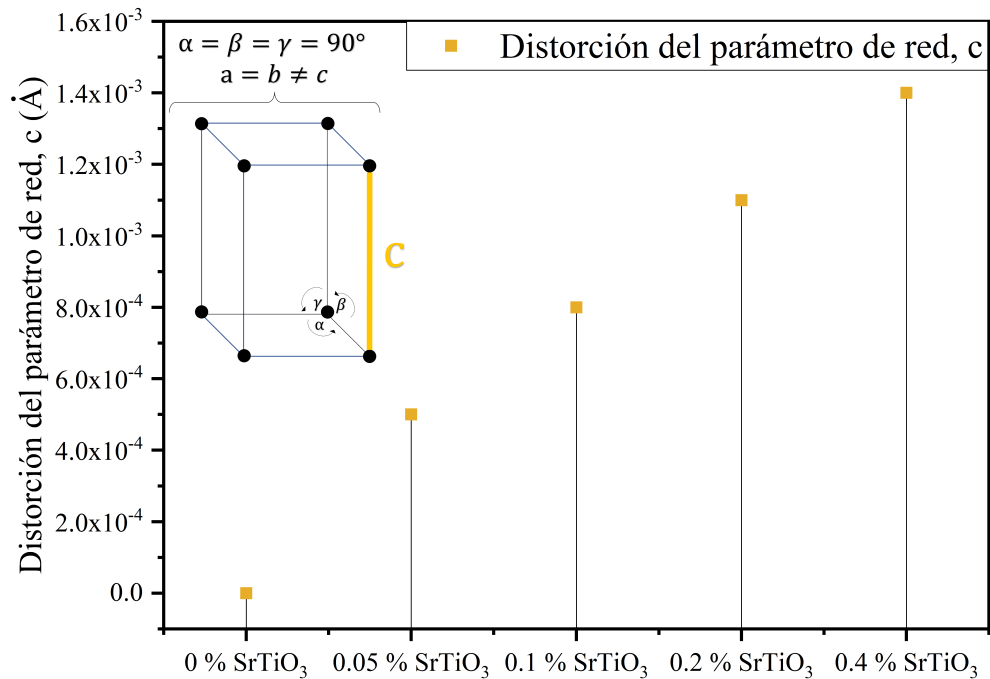


FIGURA 5.6: Distorsión del parámetro de red c en la estructura cristalina del SnO_2 en relación con el contenido de SrTiO_3 de las muestras sinterizadas.

Por lo tanto, de todos estos resultados por difracción de rayos X podemos concluir que el nuevo aditivo utilizado (SrTiO_3) no afecta la fiabilidad del sistema varistor, puesto que se sigue conservando una estructura monofásica o por lo menos con fases secundarias no detectables por XRD. Pues al ser monofásicos poseen mayor estabilidad térmica a diferencia de la estructura polifásica de su homólogo el ZnO . Esta estabilidad térmica contribuye a aumentar su capacidad para resistir deformaciones o fracturas al ser sometido a pulsos eléctricos de alta energía, lo que resulta en una prolongación de la durabilidad del varistor [10].

La Figura 5.7 muestra la morfología de los polvos antes de la sinterización y de las muestras sinterizadas con diferentes contenidos de SrTiO_3 .

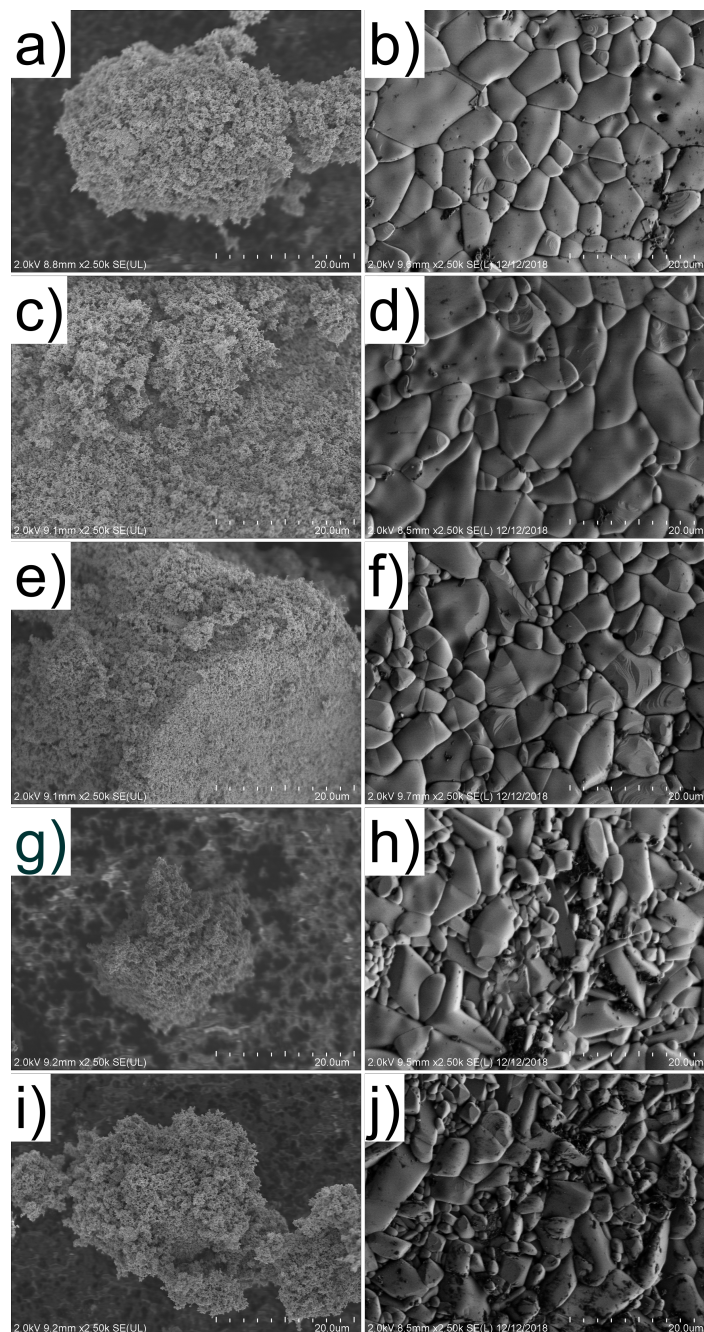


FIGURA 5.7: Micrografías SEM de la muestras sin sinterizar (imágenes izquierdas) y de las muestras sinterizadas (imágenes derechas) con diferentes contenidos de SrTiO_3 : (a), (b) sin dopar, (c), (d) 0.05 mol % SrTiO_3 , (e), (f) 0.1 mol % SrTiO_3 , (g), (h) 0.2 mol % SrTiO_3 , y (i), (j) 0.4 mol % SrTiO_3 .

Las mezclas de polvos se componen principalmente de partículas aglomeradas de SnO_2 con un tamaño de ~ 300 nm (Figura 5.7 (a), (c), (e), (g) e (i)). Después de la sinterización como se puede observar en la Figura 5.3 (d), (f), (h) y (j), es evidente que todas las muestras exhibían una microestructura uniforme en granos y altamente densa. Las muestras sinterizadas sin dopar (Figura 5.7 (b)) muestran granos consolidados con un tamaño medio de $5.4 \mu\text{m}$. Dado que las cantidades de Co_3O_4 , Cr_2O_3 y Cr_2O_3 se eligieron basándose en trabajos anteriores [139], se esperaba su correcta incorporación. Como resultado, la microestructura obtenida no muestra efectos perjudiciales como una microestructura heterogénea causados por el exceso de los dopantes seleccionados. Además, los resultados de EDS revelan la presencia de distribuciones aisladas de los elementos Sr en las muestras con 0.1, 0.2 y 0.4 mol % de SrTiO_3 , como consecuencia de su adición. Esto último se ilustra en la Figura 5.8 de forma representativa.

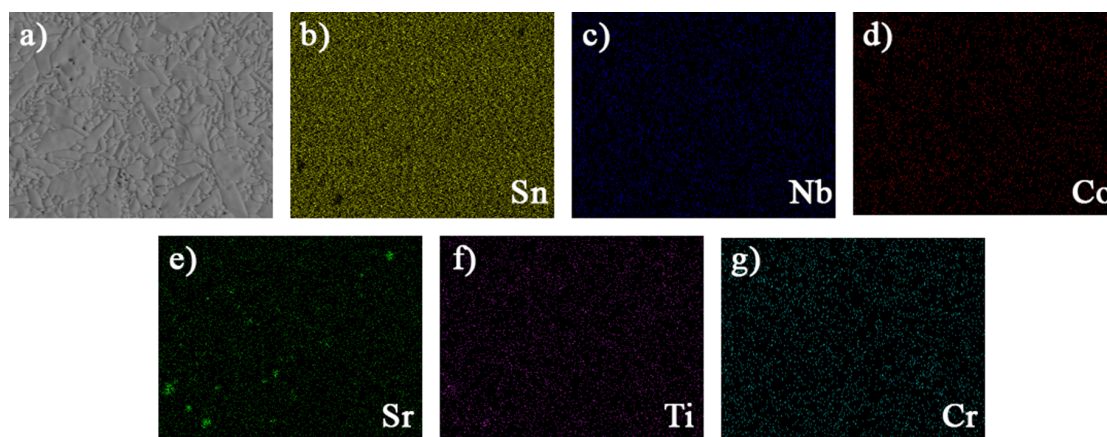


FIGURA 5.8: SEM-EDS de la muestra dopada con 0.4 mol % de SrTiO_3 : (a) Micrografía SEM y (b) distribución de Sn, (c) Nb, (d) Co (e) Sr (f) Ti, y (g) Cr.

En comparación con la muestra de referencia, el uso de SrTiO_3 provoca una disminución del tamaño promedio del grano (\bar{x}_g) a medida que aumenta el dopaje (véase la Tabla 5.2). Basándose en la alteración de los parámetros de red (véase Tabla 5.1) está justificado asumir que esta disminución de tamaño de grano pudiera deberse a la incorporación del Sr al SnO_2 . El crecimiento complicado del grano, la formación

de grandes granos en forma de aguja y los aglomerados dispersos de SrTiO_3 son características predominantes en las muestras con al menos 0.1 mol% de SrTiO_3 . La Figura 5.9 y la Tabla 5.2 muestran los valores obtenidos de la densidad teórica, aparente y relativa. El aumento de la concentración de SrTiO_3 produjo una reducción gradual de la densidad hasta un valor mínimo de 6.724 g/cm^3 , que equivale a una densidad relativa del 97.22%. Aunque la disminución de la densidad conlleva un aumento de la porosidad, como se muestra en la Figura 5.9 (b), todas las muestras presentaron porcentajes bajos ($< 3\%$).

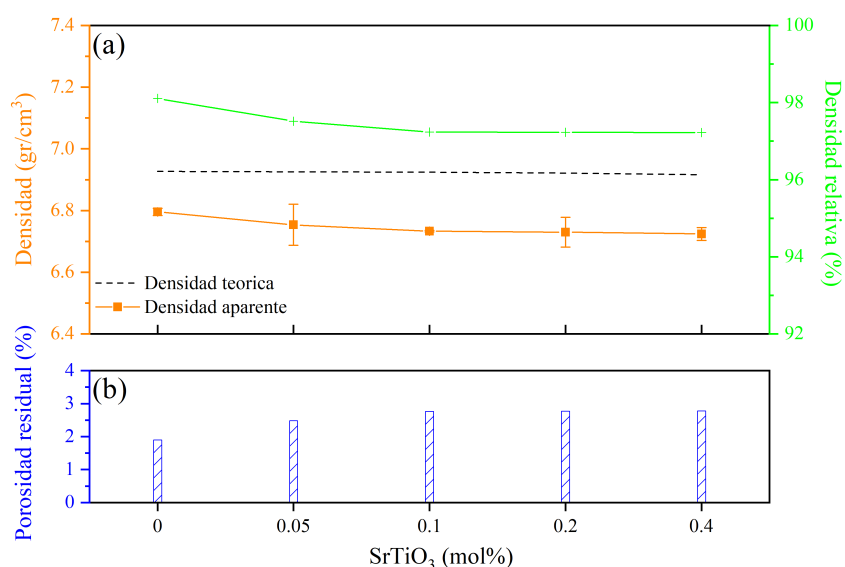


FIGURA 5.9: Densidad (a) y porosidad (b) de los sistemas dopados con diferentes contenidos de SrTiO_3 .

TABLA 5.2: Propiedades físicas y eléctricas de las muestras sinterizadas.

SrTiO_3 (mol%)	γ (%)	ρ_{th} (g/cm^3)	ρ (g/cm^3)	ρ_{re} (%)	P (%)	α	E_b (V/cm)	\bar{x}_g (μm)	L_k (mA/cm^2)	Φ_{B0} (eV)	E_A (eV)
0	14.2	6.927	6.79	98.10	1.90	2.68 ± 0.54	2152	5.42	0.67	0.41	0.10
0.05	13.7	6.926	6.75	97.52	2.48	17.24 ± 1.66	2042	5.24	0.33	0.51	0.48
0.1	13.4	6.924	6.73	97.24	2.76	5.40 ± 0.37	2434	4.42	0.52	0.50	0.33
0.2	13.5	6.921	6.73	97.23	2.77	4.66 ± 0.26	1643	3.58	0.55	0.47	0.22
0.4	13.5	6.916	6.72	97.22	2.78	3.53 ± 0.80	5128	3.44	0.56	0.46	0.24

Dado que una microestructura porosa reduce la capacidad del varistor para absorber una gran cantidad de energía sin que se produzcan alteraciones mecánicas [10, 139], es crucial mantener bajos porcentajes de porosidad. La Figura 5.10 muestra cómo el comportamiento eléctrico no lineal es evidente para todas las muestras. Para la muestra sin SrTiO₃ (0 mol %), el valor calculado del coeficiente no lineal, es de 2.68. Este valor presenta un considerable aumento hasta 17.24 con la incorporación del 0.05 mol % de SrTiO₃.

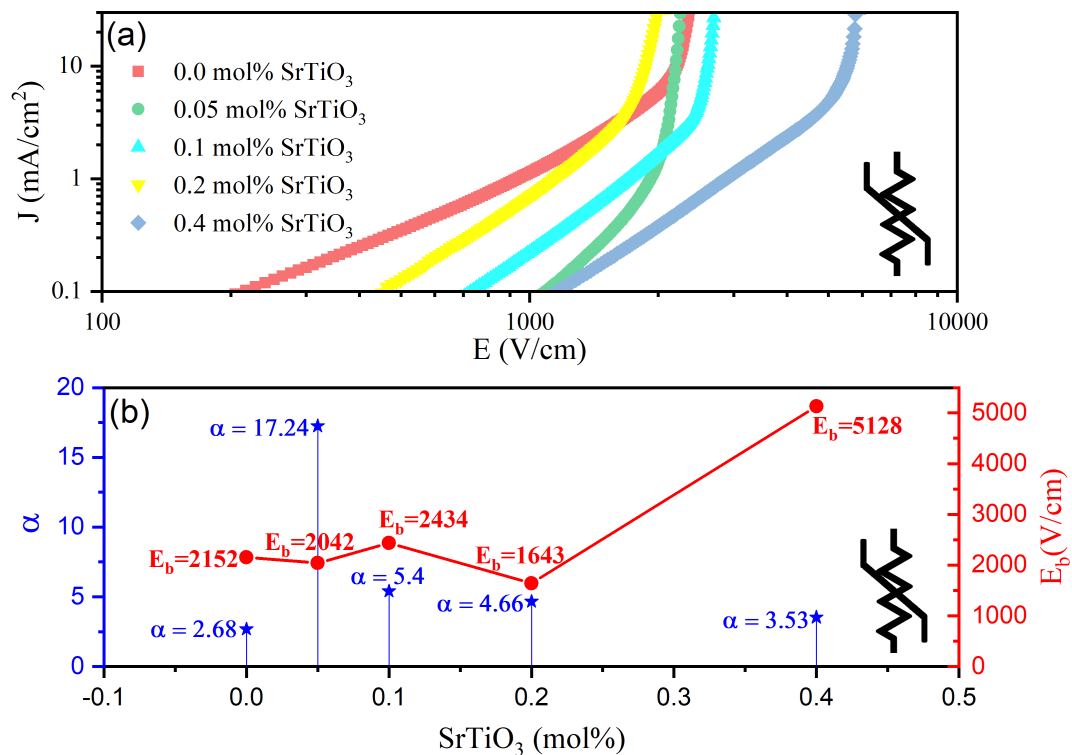


FIGURA 5.10: (a) Curvas $E - J$ de las pastillas sinterizadas. (b) Coeficiente no lineal (α) y voltaje de ruptura (E_b) de las pastillas sinterizadas.

Las adiciones posteriores de SrTiO₃ degradan la propiedad no óhmica. Los valores de E_b comienzan con, 2152 V/cm en la muestra de referencia. La adición progresiva de SrTiO₃ produce 2042, 2434, 1643 y 5128 V/cm cuando se añade 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 mol % de SrTiO₃, respectivamente (Tabla 5.2). Como se ha comentado en la sección de introducción, para los varistores basados en SnO₂, las barreras de

potencial son el resultado de los defectos cristalinos creados a altas temperaturas dentro de una solución sólida de SnO_2 dopado. Una extensa literatura describe los efectos en las barreras de potencial del Co_3O_4 , Cr_2O_3 y Nb_2O_5 en sistemas basados en SnO_2 [140–142]. Se puede obtener información complementaria sobre las barreras de potencial en los límites de los granos a partir de la región lineal de cada curva de la Figura 5.10, suponiendo una emisión termiónica de tipo Schottky descrita por:

$$J = K \cdot \exp\left(\frac{\beta E^{1/2} - \phi_{B0}}{kT}\right). \quad (5.1)$$

donde J es la densidad de corriente, K es la constante de Richardson, β es una constante relacionada con el ancho de la barrera, E es el campo eléctrico, ϕ_{B0} es la altura de la barrera potencial, k es la constante de Boltzmann, y T la temperatura absoluta. Reescribiendo la ecuación (5.1) en (5.2) es posible obtener un valor estimado para ϕ_{B0} mediante una regresión lineal (Figura 5.11).

$$\ln J = \frac{\beta}{kT} E^{1/2} + \ln K - \frac{\phi_{B0}}{kT}. \quad (5.2)$$

El valor estimado de ϕ_{B0} para la muestra de referencia es de 0.41 eV; a continuación, la adición de 0.05 mol % de SrTiO_3 provoca un aumento hasta un valor máximo de 0.51 eV, y luego desciende gradualmente hasta 0.46 eV con 0.4 mol % de SrTiO_3 (Tabla 5.2). Comúnmente se habla de que E_b es inversamente proporcional al tamaño promedio de los granos; sin embargo, no hubo evidencia de que E_b siguiera esta tendencia. Por lo tanto, la forma en que se forman las barreras de potencial influye fuertemente en las propiedades eléctricas cuando se utiliza SrTiO_3 como dopante. A continuación se discuten detalles precisos sobre las regiones de los límites de los granos. La energía de activación (E_a) de la conducción eléctrica estimada para las muestras sinterizadas a partir de sus dependencias de temperatura de la conductividad eléctrica en corriente continua se presenta en la Tabla 5.2. El valor de E_a aumenta bruscamente tras el dopaje con SrTiO_3 desde 0.1 eV (muestra no dopada) hasta 0.48 eV (0.05 mol % de SrTiO_3). La E_a (0.48 eV) está suficientemente cerca de la altura de la barrera potencial ($\phi_{B0} = 0.51$ eV) que se estimó a partir de la

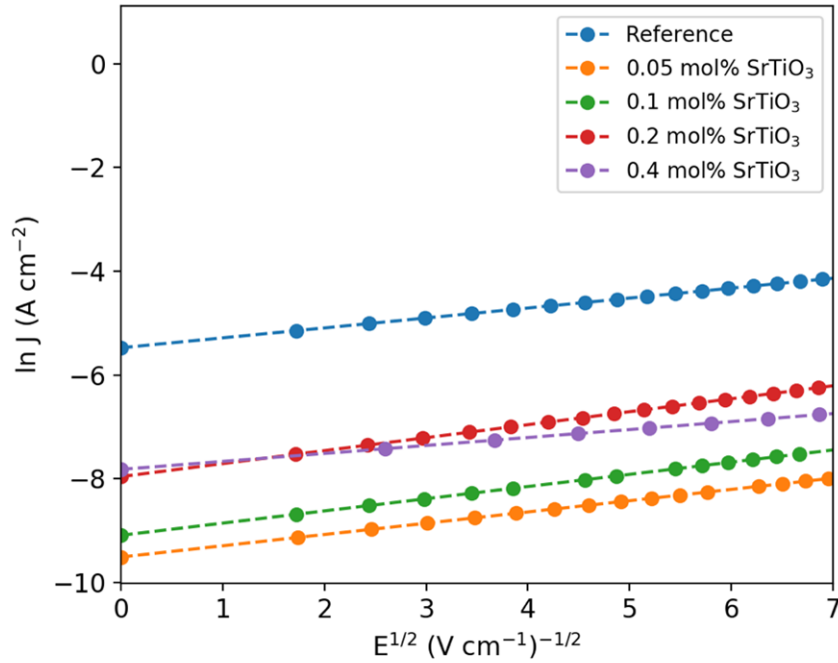


FIGURA 5.11: Gráfico característico de $\ln J - E^{1/2}$ para todas las muestras.

Ec. (5.1). Este hecho sugiere que la conductividad de las cerámicas con 0.05 mol% de SrTiO₃ está determinada por las barreras de potencial en el límite del grano, como ocurre en un varistor típico basado en SnO₂ [143]. Un aumento adicional del contenido de SrTiO₃ (0.1, 0.2 y 0.4 mol%) da lugar a una disminución de los valores de E_a . Además, los valores de E_a obtenidos para estas muestras difieren significativamente de las estimaciones de la altura de la barrera de potencial (ϕ_{B0}) calculada por la Ec. (5.1). Esto supone que la conductividad de los materiales con 0.1, 0.2 y 0.4 mol% de SrTiO₃ puede estar determinada no sólo por el límite de grano con la barrera de potencial, sino también por el volumen de grano y las fases intergranulares. En este caso, el modelo típico utilizado para estimar la altura de la barrera de potencial (ϕ_{B0}) a partir de la dependencia corriente-voltaje (Ec. (5.1)) no explica completamente los efectos del SrTiO₃ más allá de 0.05 mol% en las regiones de los límites de grano. Para comprender mejor la contribución de las fases intergranulares, el volumen de grano y el límite de grano a las propiedades eléctricas de los varistores

obtenidos, se realizaron mediciones de corriente alterna. La Figura 5.12 muestra los gráficos de la permitividad dieléctrica relativa (κ) y de la conductividad corriente alterna (g) con respecto a la frecuencia (f) registrados para muestras con diferentes contenidos de SrTiO₃.

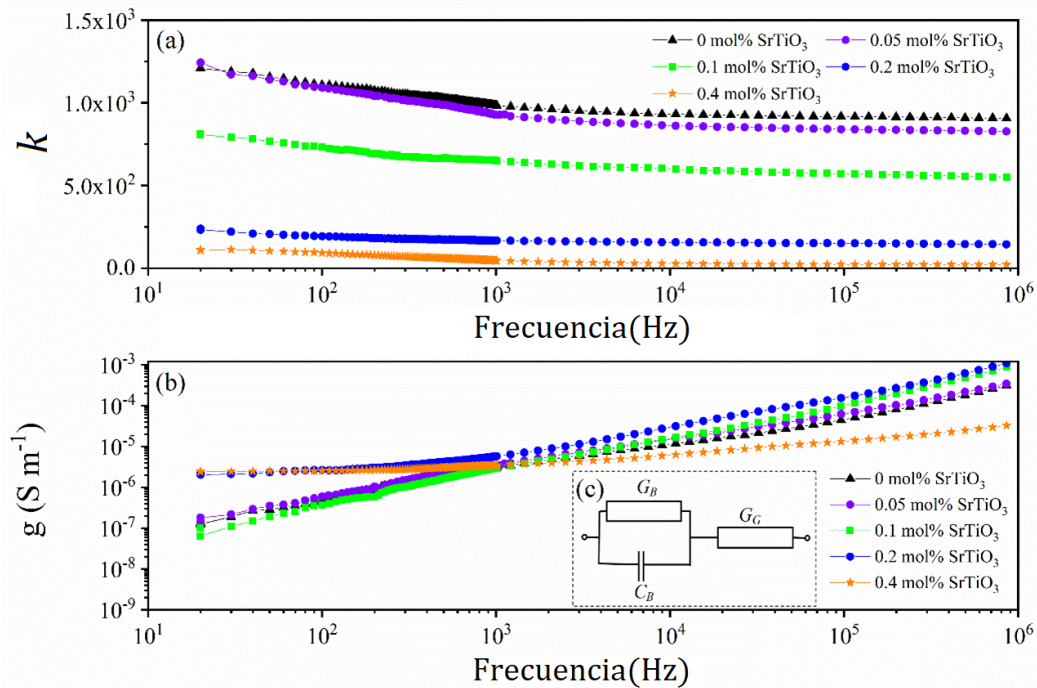


FIGURA 5.12: (a) La permitividad dieléctrica relativa (κ) y (b) la conductividad (g) en función de la frecuencia para varistores basados en SnO₂ con diferente contenido de SrTiO₃; (c) el circuito equivalente de dos granos adyacentes: C_B es la capacitancia de la barrera, G_B es la conductancia del límite del grano, y G_G representa la conductancia del volumen del grano y de las fases intergranulares.

Para las muestras no dopadas y poco dopadas (0.05 mol% de SrTiO₃), la disminución de κ y el aumento de g se observan con el aumento de la frecuencia de 20 Hz a 1 MHz. Sin embargo, para las muestras con un contenido relativamente alto de SrTiO₃ (0.2 y 0.4 mol%) la disminución de κ y g con la frecuencia es mucho más leve. Para explicar estas dependencias de $\kappa(f)$ y $g(f)$, consideremos la admitancia $Y(j\omega)$ de dos granos adyacentes con una barrera de potencial en el límite del grano:

$$Y(j\omega) = G + j\omega C. \quad (5.3)$$

donde

$$G = \frac{G_G G_B (G_G + G_B) + (\omega C_B)^2 G_G}{(G_G + G_B)^2 + (\omega C_B)^2}. \quad (5.4)$$

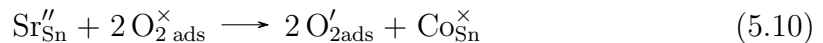
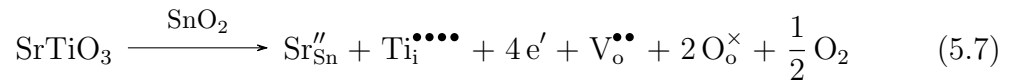
$$C = \frac{G_B G_G^2}{(G_G + G_B)^2 + (\omega C_B)^2}. \quad (5.5)$$

Aquí C_B es la capacitancia de la barrera, ω es la frecuencia angular, G_B es la conductancia del límite del grano, y G_G representa la conductancia del volumen del grano y de las fases intergranulares. Este sencillo modelo predice la disminución de la capacitancia con la frecuencia según la Ec. 5.5. En el experimento, este comportamiento se ha observado para todos los varistores como la disminución de ε con la frecuencia en el intervalo de 20 Hz-1 MHz (Figura 5.12 (a)). La dependencia de la conductancia G con la frecuencia se describe mediante la Ec. (5.4) y es más complicada. Sin embargo, si el límite de grano determina la conductividad del material, es decir, la conductancia del volumen de grano y de las fases intergranulares ($|G_G|$) es mucho mayor que la conductancia del límite de grano ($|G_B + j\omega C_B| = (G_B^2 + \omega^2 C_B^2)^{1/2}$), obtenemos de la Ec. (5.4):

$$G \sim G_B + (G_G)^{-1}(\omega C_B)^2. \quad (5.6)$$

En este caso, la conductancia G aumentará fuertemente con la frecuencia ω como se ha observado para la muestra no dopada y la dopada con 0.05 mol % de SrTiO₃ (Figura 5.12). En otro caso, si la conductancia del volumen de grano, las fases intergranulares y el límite de grano son comparables, la conductancia G aumentará con la frecuencia de acuerdo con la Ec. (5.5). Sin embargo, este aumento será más débil que en el caso anterior porque el término $\omega^2 C_B^2$ es el dominante. Este comportamiento de

la conductancia ac se registra en el experimento para cerámicas dopadas con 0.1 y 0.4 mol % de SrTiO₃ (Figura 5.12) y sugiere que estos materiales contienen algunas fases intergranulares poco conductoras. En este caso, la tensión de la señal de medición se redistribuirá en las fases intergranulares y la dependencia de la frecuencia de la permitividad dieléctrica relativa (κ) y la conductividad (g) será débil como en el experimento para las muestras dopadas con 0.2 o 0.4 mol % de SrTiO₃ (Figura 5.12). Con lo expuesto anteriormente, es posible explicar el comportamiento no óhmico de los varistores obtenidos combinando dos casos de dopaje que pueden ser delimitados por el límite de solubilidad sólida del SrTiO₃ en el SnO₂. En el primer caso, el comportamiento eléctrico de las muestras dopadas con 0.05 mol % de SrTiO₃ puede describirse mediante la Ec. (5.7). Debido a las diferencias de radio entre el Sn⁴⁺ (0.74 Å), el Sr²⁺ (1.13 Å) y el Ti⁴⁺ (0.60 Å), se puede suponer la sustitución del Sn⁴⁺ por el Sr²⁺ y la inclusión intersticial del Ti⁴⁺ [67]. En comparación con la muestra de referencia, la creación de sitios adicionales con carga negativa (Sr_{Sn}) y el oxígeno adsorbido en los límites de los granos (ecuaciones (5.8)-(5.10)) tienen una contribución significativa al aumentar ϕ_{B0} y, en consecuencia, α .



Por encima de 0.05 mol %, en el segundo caso, el SrTiO₃ apenas se difunde en el SnO₂, la Ec. (5.7) pierde relevancia, y la aparición de aglomerados intergranulares de SrTiO₃ es evidente. La microestructura se vuelve irregular, porosa y poco densa. La acumulación de la fase intergranular dificulta la adecuada formación de barreras de potencial. Las conexiones no óhmicas entre los granos tienen una presencia menor; así, el valor se disminuye y la corriente de fuga aumenta.

5.2 VARISTOR EN FORMA DE PELÍCULA

Como se mencionó anteriormente, la optimización de las variables del proceso de obtención de la película varistor fueron llevados a cabo mediante un método estadístico conocido como diseño de experimentos factorial completo 2^k . El diseño factorial 2^k es un tipo de diseño muy eficaz y adaptable, ha tenido un impacto enorme tanto en la industria como en la investigación. Esta familia de diseños es especialmente útil cuando hay que examinar entre dos y cinco factores. Cuando se realiza un experimento factorial completo de 2^k y hay cuatro o más factores que analizar, puede ser suficiente realizar una única réplica o ejecución. Esto se debe a que una vez que se llega a $k = 4$, el diseño factorial completo proporciona una cantidad significativa de información. En este caso el diseño factorial es 2^3 con dos réplicas (total: 16 muestras) y los factores son tres: la temperatura del substrato, la altura de la deposición y la concentración de solución del sistema cerámico (98.85 mol % SnO_2 + 1 mol % Co_3O_4 + 0.05 mol % Cr_2O_3 + 0.05 mol % Nb_2O_5 + 0.05 mol % SrTiO_3), en la tabla 5.3 se especifican sus niveles.

TABLA 5.3: Factores y niveles del diseño de experimentos factorial completo 2^3 .

Factor	Unidades	Nivel bajo (-)	Nivel alto (+)
A. Concentración	gr/ml	0.001	0.002
B. Temperatura	°C	60	80
C. Altura	cm	10	15
Poder del diseño			
Variable de respuesta:	Cuentas (u.a.)		
Señal (delta): 2	Ruido (sigma): 1	Señal/Ruido (delta/sigma): 2	
A: 95.6 %	B: 95.6 %	C: 95.6 %	

La potencia recomendada para un diseño factorial completo es del 80 % como mínimo. Como se puede notar, la potencia del diseño factorial 2^3 resulto alta (95.6 %) usando dos réplicas y con una relación señal/ruido de 2.

Del mismo modo, en la tabla 5.4 se muestra la disposición de este diseño factorial completo con niveles codificados de acuerdo a los datos de la tabla 5.3 para nivel bajo (-) y nivel alto (+).

TABLA 5.4: Disposición del diseño con niveles de factor codificados.

Corrida	Factor 1 A: Concentración	Factor 2 B: Temperatura	Factor 3 C: Altura	Respuesta Cuentas u.a.
1	-1	1	-1	103.9
2	-1	1	1	80.2
3	-1	-1	-1	135.4
4	-1	-1	1	127.8
5	-1	-1	-1	130.8
6	1	-1	1	175.4
7	1	-1	1	177.4
8	-1	1	-1	148.5
9	-1	-1	1	117.9
10	1	1	1	213.6
11	1	-1	-1	396.6
12	1	-1	-1	400.2
13	-1	1	1	81.6
14	1	1	-1	206.9
15	1	1	-1	195.5
16	1	1	1	229.6

En cuanto a la variable de respuesta introducida (cuentas) se obtuvieron caracterizando las 16 películas por medio de difracción de rayos X (XRD) en configuración haz rasante, en la Figura 5.13 se muestran estos XRD. De estos análisis por XRD se tomó el pico principal de cada perfil de difracción y se determinó la altura neta para las 16 películas y esto fue lo que se introdujo como valor en la variable de respuesta en el diseño. La altura neta es el máximo de la parábola utilizada para encontrar la

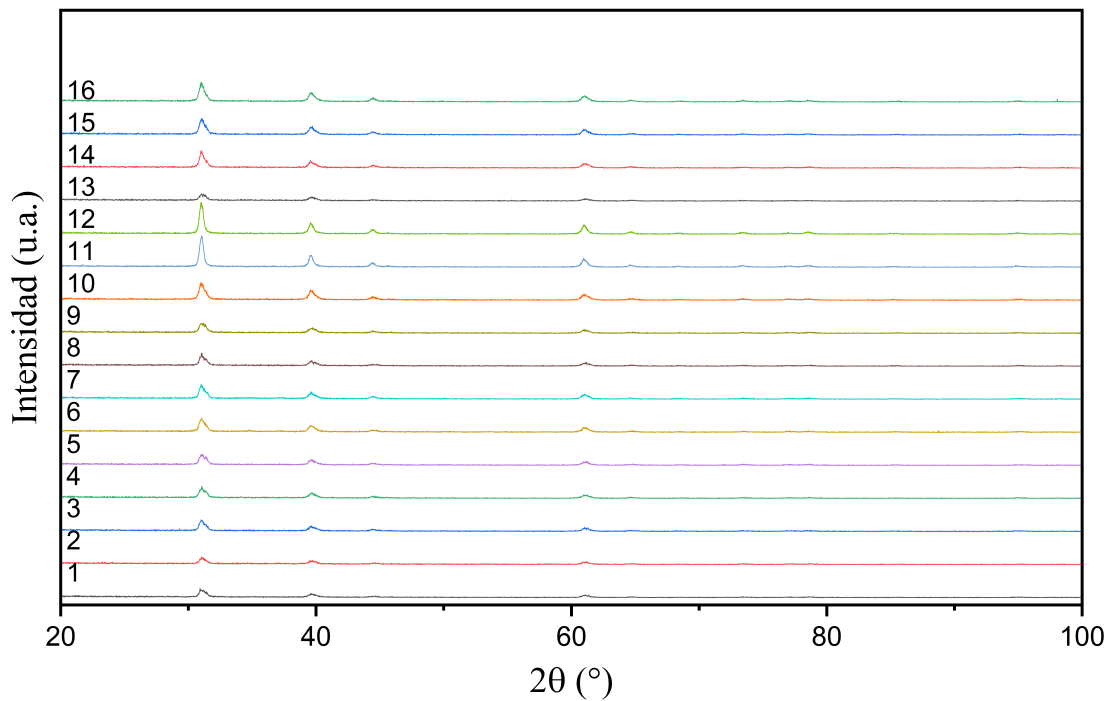


FIGURA 5.13: Perfil de difracción para las 16 películas con una deposición pirolítica ultrasónica.

posición del pico, la cual se mide desde la línea de fondo hasta la parte superior del pico. Como análisis preliminar del diseño se realizó una cuadrícula de correlación con los tres factores respecto a la variable de respuesta (cuentas) como se muestra en la Figura 5.14. La cuadrícula de correlación nos muestra cuál de los tres factores genera el mayor impacto en la deposición, y como se puede notar es el factor A: concentración, ya que revela una fuerte conexión (indicador color rojo) que lleva a su alta correlación de 0.721, mientras que las otras variables presentaron una conexión insignificante (color azul). Posteriormente, se hicieron gráficos de dispersión con los tres factores (A: concentración, B: altura y C: temperatura) con la variable de respuesta (cuentas) mostrados en la Figura 5.15. Estos gráficos muestran la variable de respuesta (cuentas) frente a la concentración coloreada por altura y temperatura. Como se observa en la Figura 5.15 (a) el gráfico se estratifica a dos colores en cada nivel de concentración, y con efecto similar: el azul en la parte superior para la menor

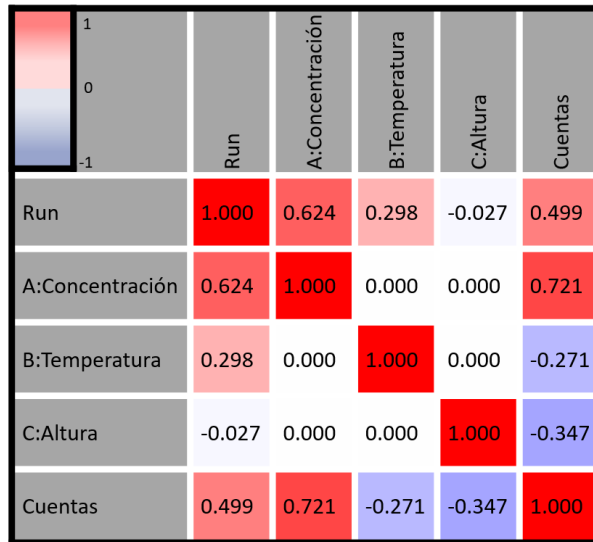


FIGURA 5.14: Cuadrícula de correlación de los tres factores mostrando que el que genera el mayor impacto en las cuentas es A: Concentración.

altura versus el rojo en la parte inferior para la mayor altura trazadas tanto para la izquierda (0.001) como para la derecha (0.002). De igual manera, en la Figura 5.15 (b) el gráfico se estratifica a dos colores en cada nivel de concentración, pero con efecto opuesto: El azul en la parte superior para la menor temperatura refleja mayor cantidad de valores a la izquierda (0.001) versus el rojo en la parte inferior para la mayor temperatura tiene mayor cantidad de valores a la derecha (0.002).

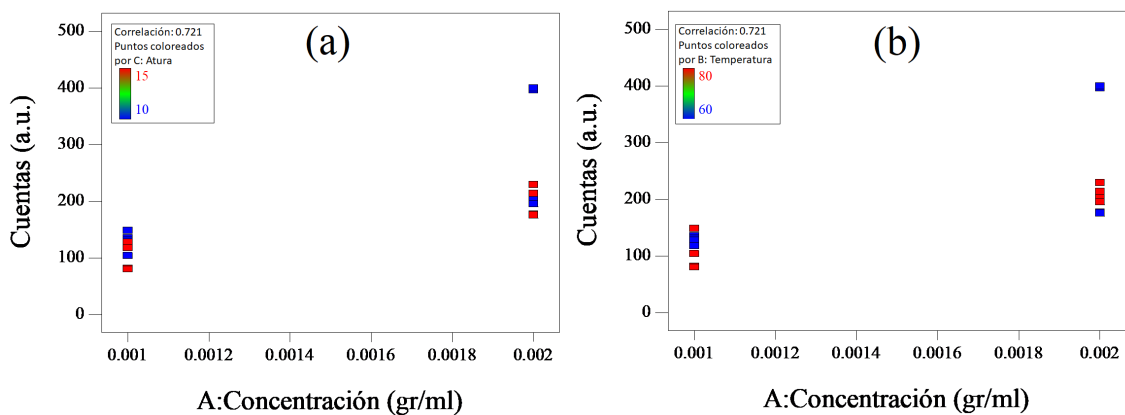


FIGURA 5.15: Gráficas de dispersión para cuentas frente a la concentración coloreada por: (a) Altura y (b) Temperatura.

Esto indica cómo la altura y temperatura interactúan con la concentración para producir un efecto en el número de cuentas. Sin embargo, esto es solo un análisis preliminar, más adelante se mostrará un análisis más completo utilizando herramientas gráficas y estadísticas mucho más sofisticadas. De ahí que, para la selección de los efectos considerados importantes que se incluirán en el modelo, se recurrió a la herramienta de probabilidad semi-normal mostrada en la Figura 5.16.

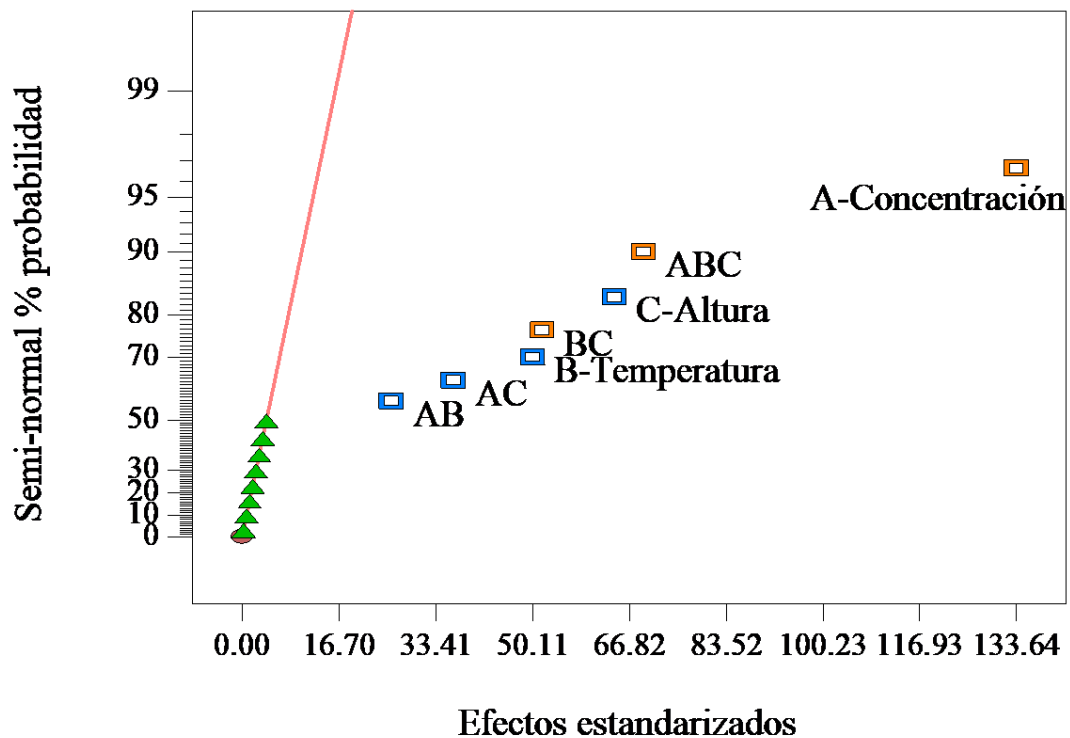


FIGURA 5.16: Gráfica de probabilidad semi-normal - efectos estandarizados.

El gráfico de probabilidad semi-normal nos permite diferenciar visualmente entre los efectos insignificantes (representados por la línea roja cerca de cero, que constituye el 50 % más pequeño de los efectos) y los efectos que se consideran relevantes y serán posteriormente elegidos. Por otra parte, la examinación de las estadísticas a detalle de los efectos seleccionados para el modelo se llevó a cabo el procedimiento análisis de la varianza (ANOVA) que se exhibe en la Tabla 5.5. En las estadísticas de la tabla ANOVA, una prueba F ($P = 0.0001$) para el valor-F del modelo = 123.72 significa

TABLA 5.5: Procedimiento del análisis de varianzas (ANOVA).

Fuente	Suma de cuadrados (SC)	Grados de libertad (GL)	Promedio cuadrado (PC)	Valor F	Valor P Prob >F
Modelo	1.360E+005	7	19434.06	123.72	<0.0001
A-Concentración	71435.93	1	71435.93	454.79	<0.0001
B-Temperatura	10085.18	1	10085.18	64.21	<0.0001
C-Altura	16531.53	1	16531.53	105.25	<0.0001
AB	2659.98	1	2659.98	16.93	0.0034
AC	5332.65	1	5332.65	33.95	0.0004
BC	10748.51	1	10748.51	68.43	<0.0001
ABC	19244.63	1	19244.63	122.52	<0.0001
Error	1256.60	8	157.08		
Total corregido	1.373E+005	15			

que el modelo es significativo. La probabilidad de que un valor F tan grande se deba al ruido es del 0.01 %. Un valor-P de Prob > F inferior a 0.0500 indica que en el modelo los términos son significativos. En este caso, A, B, C, AB, AC, BC, ABC son términos significativos del modelo. Así mismo, en la tabla 5.6 se exhibe los análisis de R cuadrada.

TABLA 5.6: R cuadrada

D.E.	12.53	R cuadrada	0.9908
Media	182.58	R cuadrada ajust.	0.9828
V.C %	6.86	R cuadrada prev.	0.9634
PSC	5026.42	Precisión adeq.	35.826

Como se puede notar, el R cuadrada previsto de 0.9634 está razonablemente de acuerdo con el R cuadrada ajustada de 0.9828; es decir, la diferencia es inferior a 0.2. La precisión adecuada mide la relación señal/ruido, es deseable una relación superior a 4 [144]. La relación de 35.826 indica una señal adecuada. Por lo tanto,

este modelo se puede utilizar para navegar por el espacio del diseño. Ahora bien, a pesar de que se sabe que la concentración genera el mayor impacto, es relevante conocer el impacto que tienen los demás efectos. Por ende, con el fin de visualizar la magnitud de todos los efectos en el diseño de experimentos y sus interacciones, se hizo un diagrama de Pareto mostrado en la Figura 5.17.

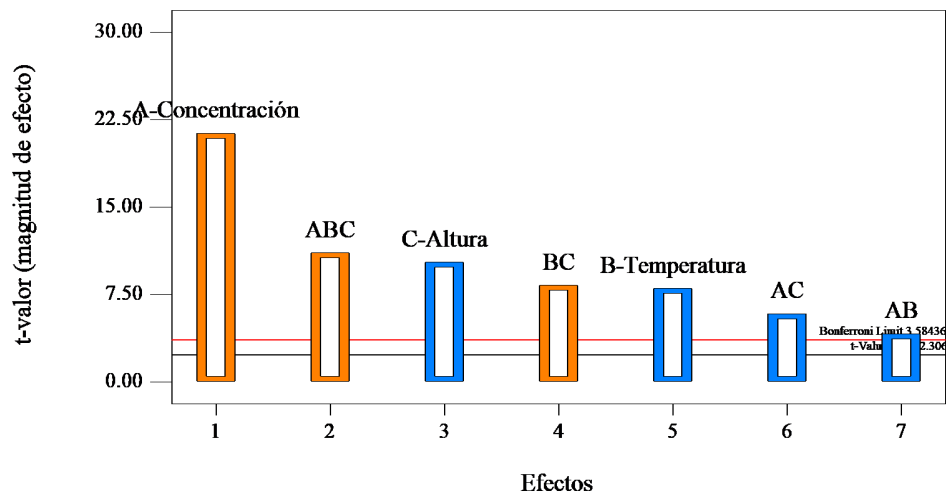


FIGURA 5.17: Diagrama de Pareto para la magnitud de los efectos elegidos en el gráfico semi-normal.

Este diagrama muestra la magnitud de los efectos elegidos en el gráfico semi-normal donde el eje vertical muestra el valor t-valor de los efectos absolutos. Esta estadística adimensional escala los efectos en términos de desviaciones estándar. En este caso, no hace ninguna diferencia en la apariencia del gráfico, pero cuando encuentra niveles de factores defectuosos, datos faltantes y similares, la escala de valor t proporciona una medida más precisa de los efectos relativos. De este diagrama de Pareto se puede confirmar que el que genera mayor impacto de los tres factores es la concentración, lo cual concuerda con la cuadrícula de correlación (véase Figura 5.14). Para determinar los valores óptimos de los tres factores se llevó a cabo un gráfico de superficie de respuesta que va desde azul frío para niveles de respuesta más bajos hasta amarillo cálido para niveles de respuesta más altos, como se muestra en la Figura 5.18 para (a) 10 cm y (b) 15 cm. Este gráfico de superficie de respuesta nos indica que para una altura mínima de 10 cm (Figura 5.18 (a)) la respuesta óptima se alcanza con

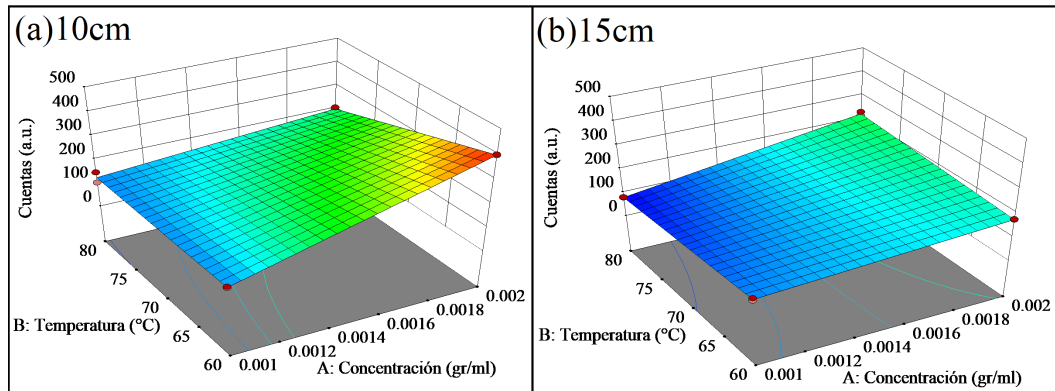


FIGURA 5.18: Gráfico de superficie de respuesta de los factores A, B para C. En (a) con 10 cm y en (b) con 15 cm.

los ajustes máximos de concentración y mínimos de temperatura. En cambio, para una altura topé de 15 cm (Figura 5.18 (b)) la respuesta óptima se alcanza con los ajustes máximos de concentración y también máximos de temperatura. Dado que no se limitará la fabricación de películas a dimensiones de 1 cm², sino que también se producirán películas de 18 cm², es necesario considerar los ajustes apropiados en el proceso de deposición. Por lo tanto, se deduce que, para lograr una deposición óptima, se establecerán parámetros tales como una concentración de 0.002 gr/ml, una temperatura de 80 °C, y una distancia de 15 cm entre el sustrato y la fuente de deposición. Así también, el gráfico de cubos que se ilustra en la Figura 5.19 presenta los valores predichos del modelo codificado para las combinaciones de los niveles -1 y +1 de tres factores cualesquiera para ver la respuesta pronosticada como una función de los tres factores que crearon efectos significativos: A, B y C.

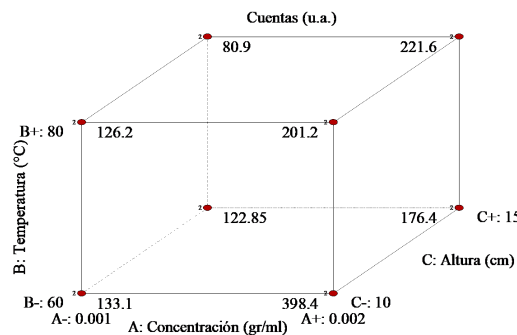


FIGURA 5.19: Gráfico de cubos del modelo codificado.

Por consiguiente, habiendo optimizado el proceso de deposición para la obtención de la película mediante el diseño de experimentos, se procede a fabricar un conjunto de películas a diferentes cantidades de deposiciones. Pues bien, después de analizar la microestructura de las películas con una deposición mediante SEM-EDS y observar la presencia de los elementos b) Sn y c) O en la Figura 5.20 se pudo notar también como con una deposición no se tiene una cobertura del sustrato con la película depositada, y puesto que para una aplicación del varistor esto no es útil se planteó la estrategia de aumentar la cantidad de deposiciones explorando con 10, 20, 30 y 40 con y sin tratamiento térmico.

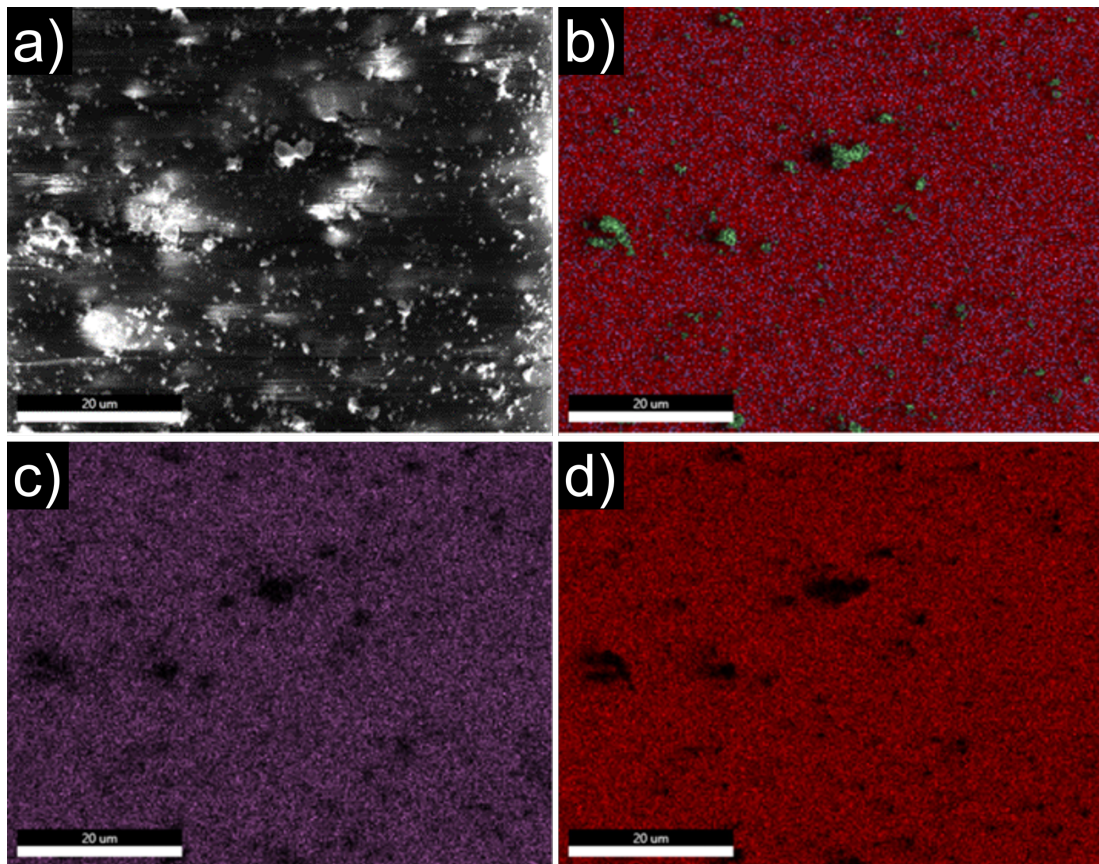


FIGURA 5.20: Mapeo SEM-EDS de la película con una deposición pirolítica ultrasónica a) Micrografía SEM, b) Sn, c) O, d) Si.

En tanto que la funcionalidad del varistor pueda ser resuelta con la aplicación de varias deposiciones que cubran mayormente el sustrato, también se puede esperar

que esto cause un aumento considerable en el grosor. Este aumento en el grosor, a su vez, puede ser utilizado para examinar cómo afecta a las propiedades del varistor, incluyendo su respuesta a los tratamientos térmicos. Así pues, en la Figura 5.21 se muestra la microestructura por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas a diferentes cantidades de deposiciones (10, 20, 30 y 40) sin tratamiento térmico.

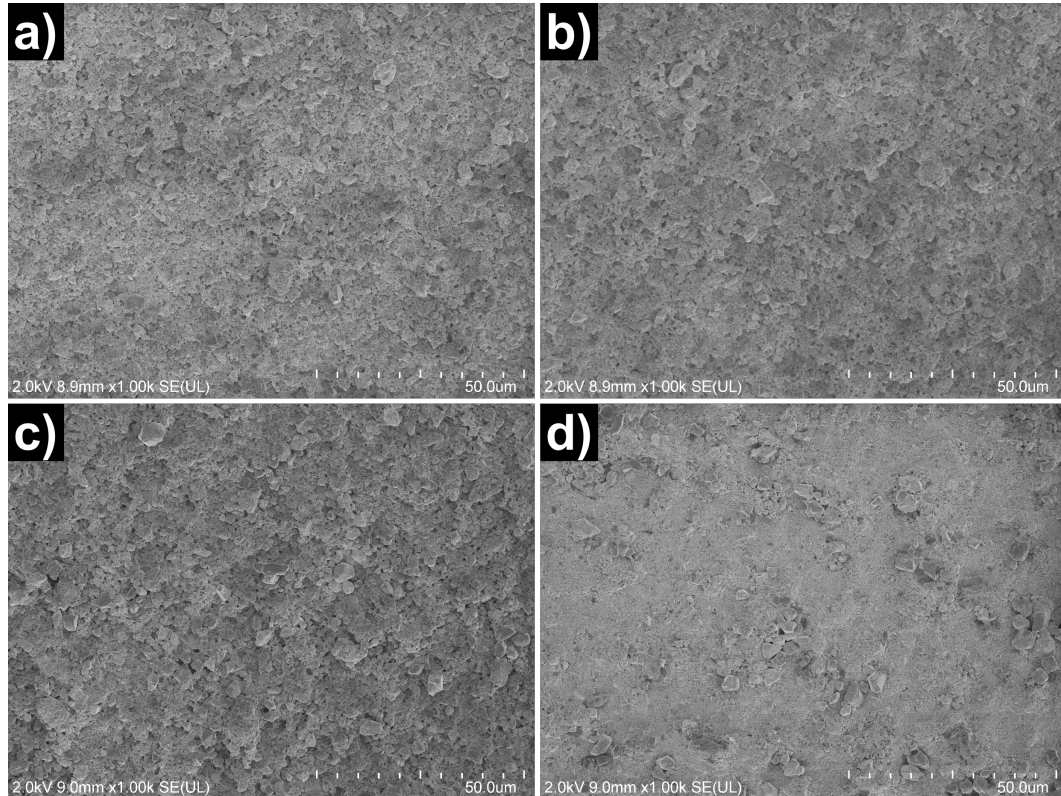


FIGURA 5.21: Micrografías SEM de las películas sin tratamiento térmico variando la cantidad de deposiciones pirolíticas ultrasónicas a: (a) 10, (b) 20, (c) 30 y (d) 40.

De estas micrografías se puede observar como para la microestructura de la película con 10 deposiciones en comparación con la película con 1 deposición (véase Figura 5.20) se encuentra mayormente cubierta. Además, conforme se aumenta la cantidad de deposiciones se logra un considerable cubrimiento del sustrato, siendo la de mayor depósitos (40 deposiciones) la más destacable en este aspecto. Por lo que, estos resultados SEM muestran cómo con una mayor cantidad de deposiciones es posible aumentar la densidad a cubrir por la película. En contraste, la Figura 5.22

muestra una evaluación del efecto resultante en la microestructura de las películas por la aplicación del tratamiento térmico (500 °C, durante 60 min, a una velocidad de calentamiento/ enfriamiento de 5 °C/min en atmósfera ambiente).

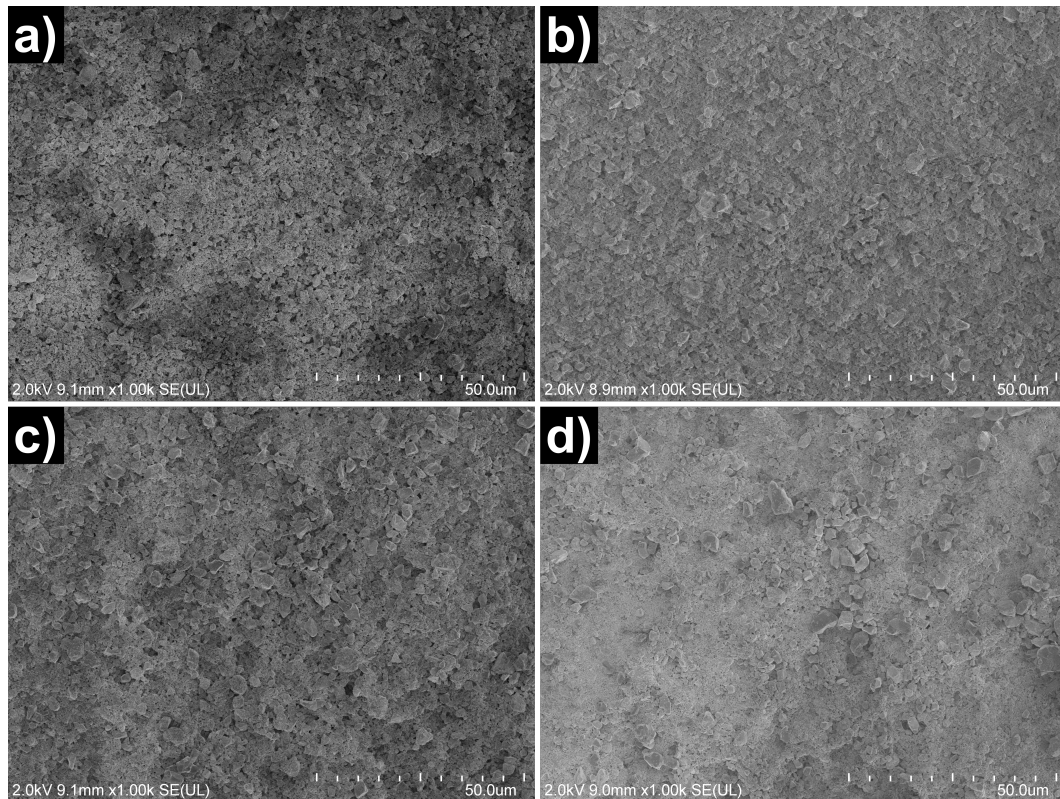


FIGURA 5.22: Micrografías SEM de las películas con tratamiento térmico variando la cantidad de deposiciones pirolíticas ultrasónicas a: (a) 10, (b) 20, (c) 30 y (d) 40.

Respecto a la implementación del tratamiento térmico en las películas producidas mediante 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas, tal como se ilustra en la Figura 5.22, solo se apreció una sutil alteración en la tonalidad (en Apéndice B B.1 y B.2 se presentan a mayor magnificación). Esta leve modificación en la tonalidad podría sugerir una mayor cohesión de las partículas, lo que podría resultar beneficioso para la respuesta eléctrica del varistor. Ahora bien, en la Figura 5.23 se presenta un análisis por difracción de rayos X (XRD) de la estructura cristalina en las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas sin la aplicación del tratamiento térmico. Los análisis XRD realizados, como se presenta en la Figura

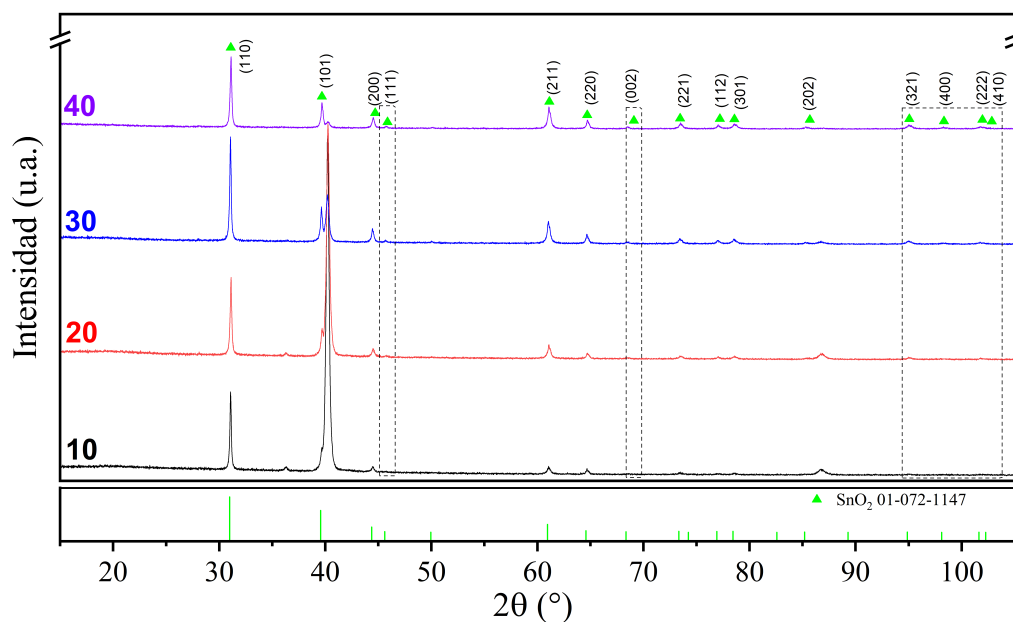


FIGURA 5.23: Patrones XRD de las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas sin tratamiento térmico.

5.23, confirman la ausencia de picos característicos del AZO que indicarían áreas del sustrato sin cubrir. En lugar de eso, todos los picos de las películas con diferentes cantidades de deposiciones (10, 20, 30 y 40) muestran una coincidencia exitosa con el patrón de fase de la casiterita SnO_2 estándar (ICDD PDF # 01-072-1147), sin evidencia de fases secundarias. Asimismo, conforme se aumentó el número de deposiciones, se observó un aumento en el número de picos correspondientes al SnO_2 en la película, junto con una orientación preferencial que altera la intensidad de dichos picos, como se evidencia en la muestra 10 en el pico $2\theta = 40^\circ$. Estos resultados indican que las películas conservan una estructura monofásica observable por XRD y que al incrementar la cantidad de deposiciones es posible tener de forma controlada una mayor cantidad de material sobre el sustrato. Cabe mencionar que, debido a que en el sistema depositado el SnO_2 es el constituyente de mayor porcentaje (98.85 mol %) es posible detectarlo por XRD, pero como los demás constituyentes están en porcentajes inferiores al 1 mol %, no es posible detectarlos, ya que se encuentran por debajo del límite de detección del difractor. Aunque el difractómetro de rayos X es el

método más importante para la identificación de materiales cristalinos, suele tener un límite de detección de fases en una mezcla de alrededor del 2-3 % en peso. Esto significa que, aunque el XRD considere que una muestra tiene fases puras, puede haber fases secundarias menores por debajo del límite de detección de la técnica [61]. En cuanto a la estructura cristalina, en la Figura 5.24 se muestra las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones con la aplicación del tratamiento térmico a 500 °C.

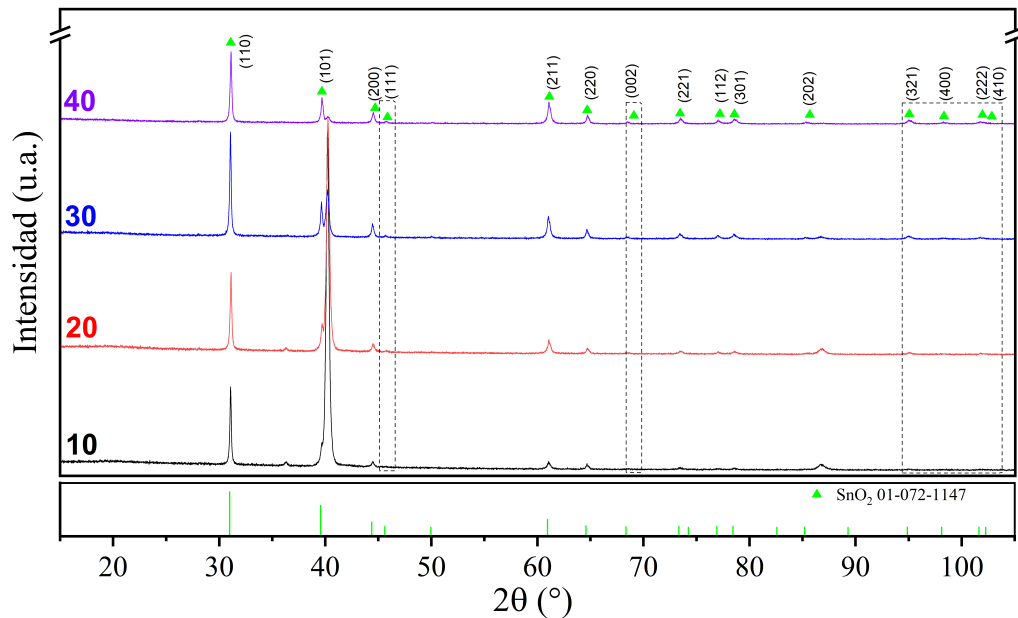


FIGURA 5.24: Patrones XRD de las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas con tratamiento térmico.

De estos análisis por XRD mostrados en la Figura 5.24 para las películas con tratamiento térmico a 500 °C es posible distinguir picos moderadamente más estrechos que las películas sin tratamiento térmico (véase Figura 5.23). Este efecto de los picos más estrechos probablemente es debido al crecimiento de los cristales como producto del tratamiento térmico a 500 °C. Los cristales con una perfección de red superior tras ser calentados pueden sufrir diversas transformaciones, lo que podría conducir al consumo de granos que tiene un crecimiento con muchas imperfecciones. Esto significa que una alineación más uniforme de los iones de Sn y O podría reducir el número de defectos reticulares que contribuyen a la conducción eléctrica de la película del

varistor [61]. Sin embargo, también podrían intervenir otros factores. Por otro lado, para confirmar la formación de la fase del SnO_2 y la deposición sobre el sustrato AZO, en la Figura 5.25 se registraron los espectros Raman a temperatura ambiente en el rango de $200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ de las películas a diferentes cantidades de deposiciones pirolíticas ultrasónicas (10, 20, 30 y 40) sin tratamiento térmico. De estos análisis Raman se puede notar como para todos los espectros de las películas, las tres bandas más intensas a 473 cm^{-1} , 627 cm^{-1} y 766 cm^{-1} de acuerdo con la literatura [145] son características de la estructura del SnO_2 en los modos E_g , A_{1g} y B_{2g} , respectivamente. Así también confirmando lo observado por XRD (véase Figura 5.23) respecto a la estructura cristalina SnO_2 presente en los depósitos.

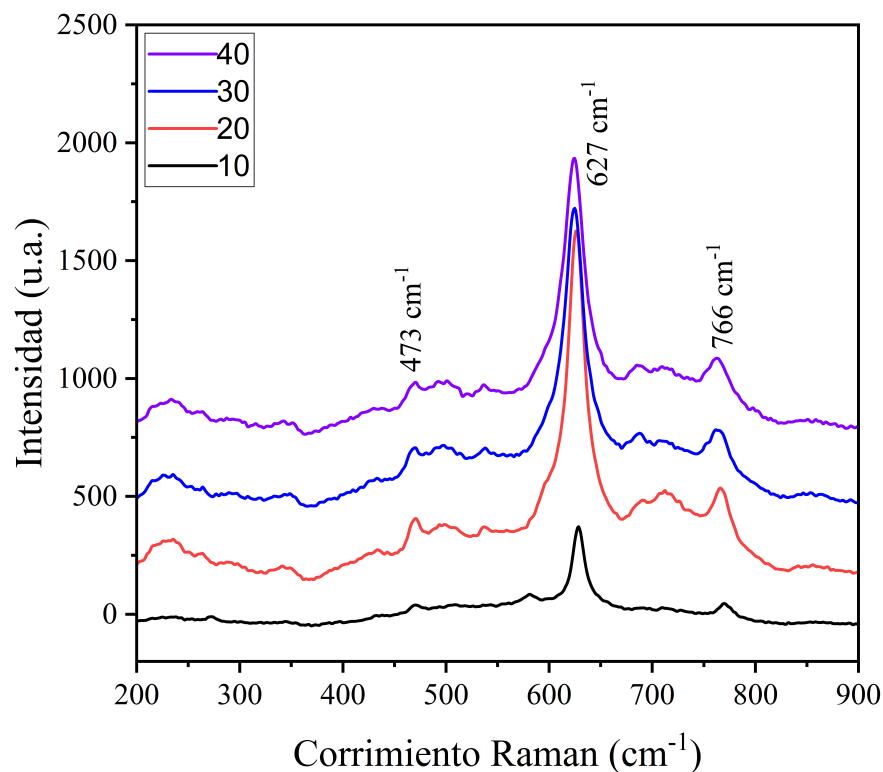


FIGURA 5.25: Espectros Raman de las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas sin tratamiento térmico.

Considerando ahora la aplicación del tratamiento térmico de 500 °C a las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones, se muestran sus espectros Raman en la Figura 5.26.

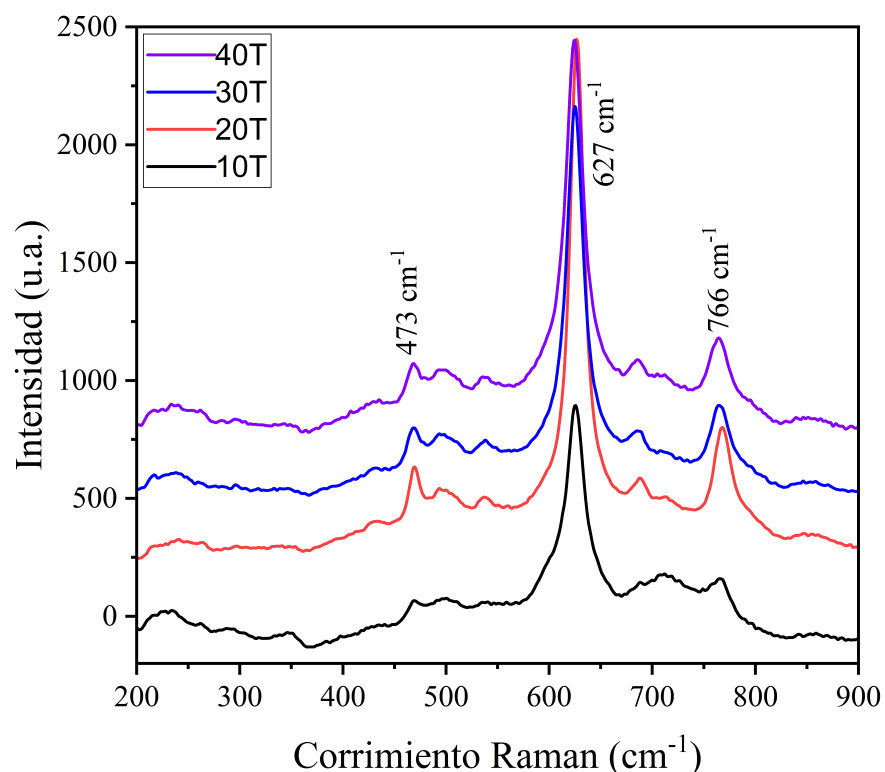


FIGURA 5.26: Espectros Raman de las películas con 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas con tratamiento térmico.

Obsérvese cómo ahora mediante el análisis Raman de la Figura 5.26 es más fácil distinguir visualmente un cambio por la aplicación del tratamiento térmico en las películas que con el análisis por XRD (véase Figura 5.24). Pues bien, en este caso se puede observar que los espectros Raman de las películas con tratamiento térmico tienden a ser más intensos a comparación de las películas sin tratamiento térmico. Cabe mencionar que, el pico a 473 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional E_g resultó intensificarse en todas las muestras donde se aplicó el tratamiento térmico. Este pico E_g se atribuye a la presencia de vacantes de oxígeno (VO) o defectos de oxígeno en el SnO_2 [146]. Por lo que, éste marcado aumento de la intensidad en el modo vibracional E_g satisface el propósito de la aplicación del tratamiento térmico de promover la oxidación. Pues como se explicó con anterioridad, debido a que las

superficies de las fronteras de grano están más pobladas de oxígeno que en otras regiones del grano, la carga negativa por las especies de oxígeno favorece la formación de túneles de electrones en el varistor al momento de que el campo eléctrico es aplicado [60]. Para conocer la distribución de los compuestos, así como otras características en la microestructura, se muestra de forma representativa en la Figura 5.27 un estudio del mapeo elemental por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) para la película con mayor cantidad de depósitos (40) sin tratamiento térmico.

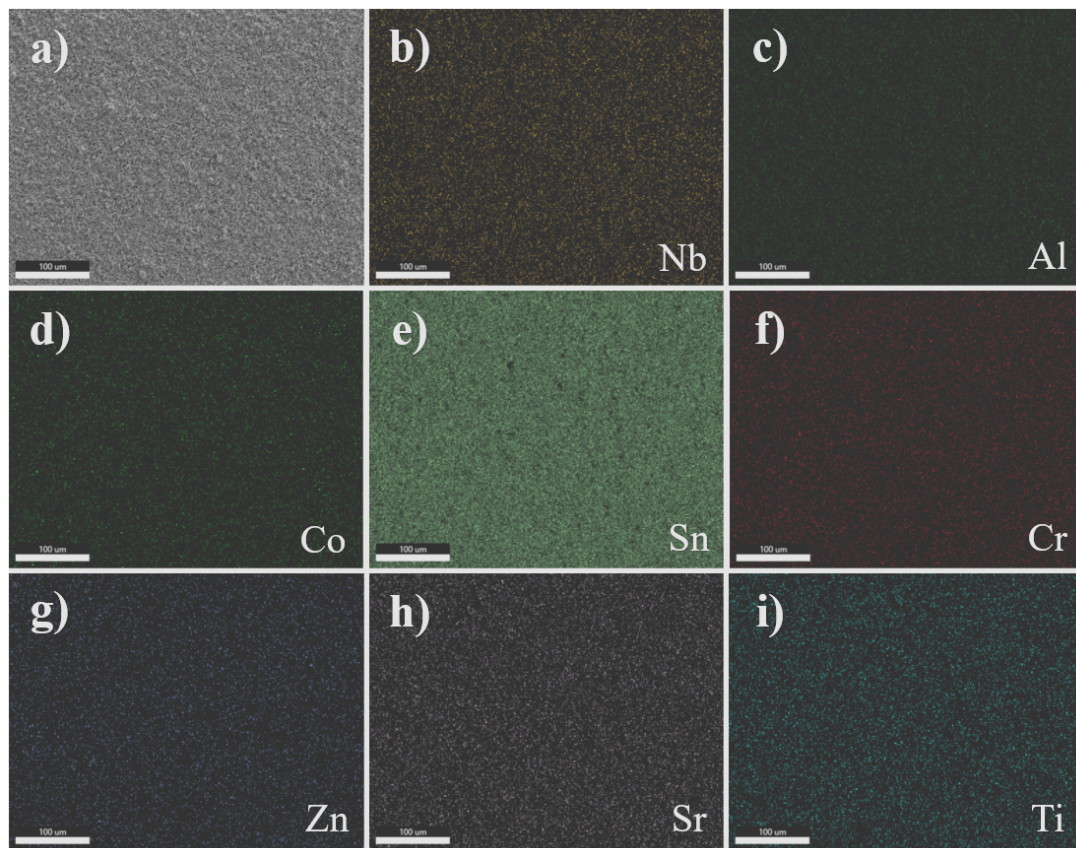


FIGURA 5.27: Mapeos SEM-EDS de las películas antes del tratamiento térmico con 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas (escala $100 \mu\text{m}$): (a) Micrografía SEM y (b) Nb, (c) Al, (d) Co (e) Sn (f) Cr, (g) Zn, (h) Sr, y (i) Ti.

Estos mapeos EDS en la Figura 5.27 muestran como las películas fabricadas tienen una distribución homogénea del sistema a base de SnO_2 depositado sobre el subs-

trato sin presencia de aglomerados. Pues bien, se puede observar una abundante presencia del depósito de estaño (e) Sn comparado con los del substrato (g) Zn y (c) Al, así como de los demás aditivos utilizados en el sistema, que no es posible detectar por su bajo contenido como se explicó anteriormente por XRD (véase Figura 5.23). Por lo tanto, estos resultados EDS confirman cómo al aumentar la cantidad de deposiciones se consigue una distribución homogénea con un predominante depósito sobre el substrato. En cuanto a los mapeos EDS de las películas con la aplicación del tratamiento térmico a 500 °C se muestran en la Figura 5.28.

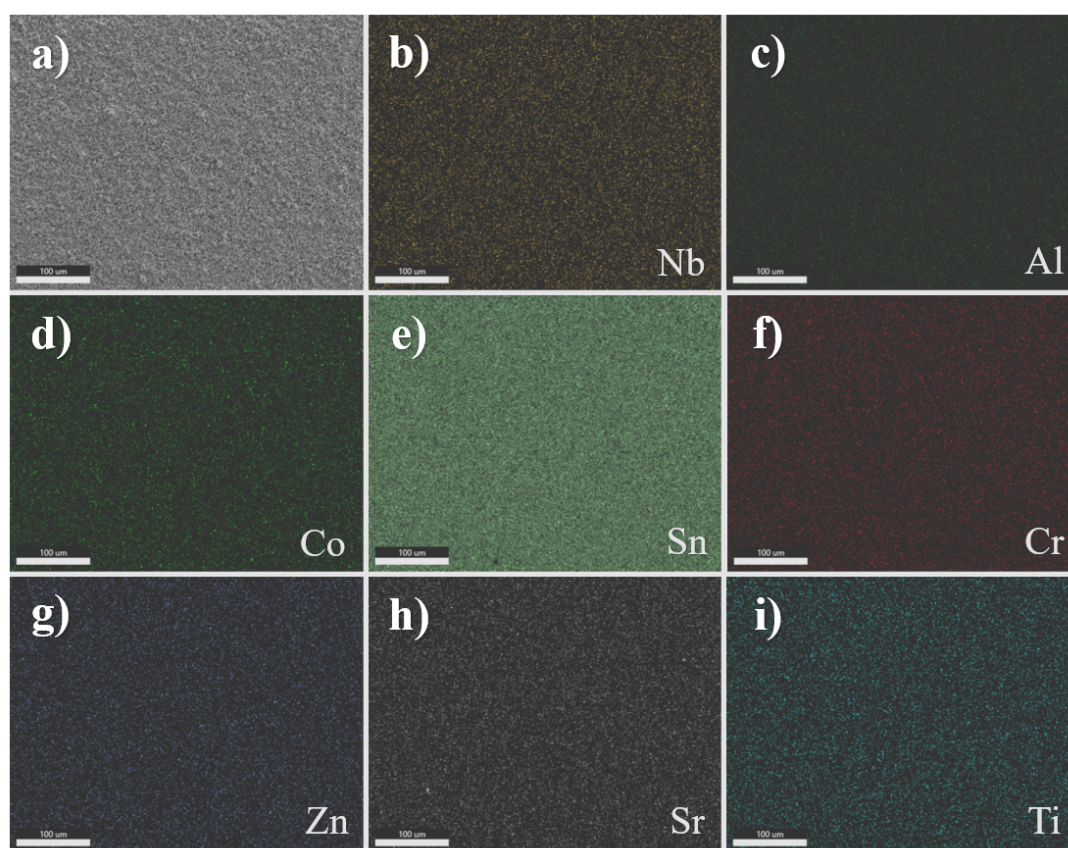


FIGURA 5.28: Mapeos SEM-EDS de las películas después del tratamiento térmico con 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas (escala 100 μm).: (a) Micrografía SEM y (b) Nb, (c) Al, (d) Co (e) Sn (f) Cr, (g) Zn, (h) Sr, y (i) Ti.

Los resultados EDS de la película después del tratamiento térmico que se muestran en la Figura 5.28 revelaron una sutil aminoración de los microporos. Por lo que, la

aplicación del tratamiento térmico en la película probablemente produzca un efecto favorable en el comportamiento eléctrico del varistor. Por otra parte, en la Figura 5.29 se muestra un análisis de espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) de las películas con diferentes cantidades de deposiciones sin tratamiento térmico.

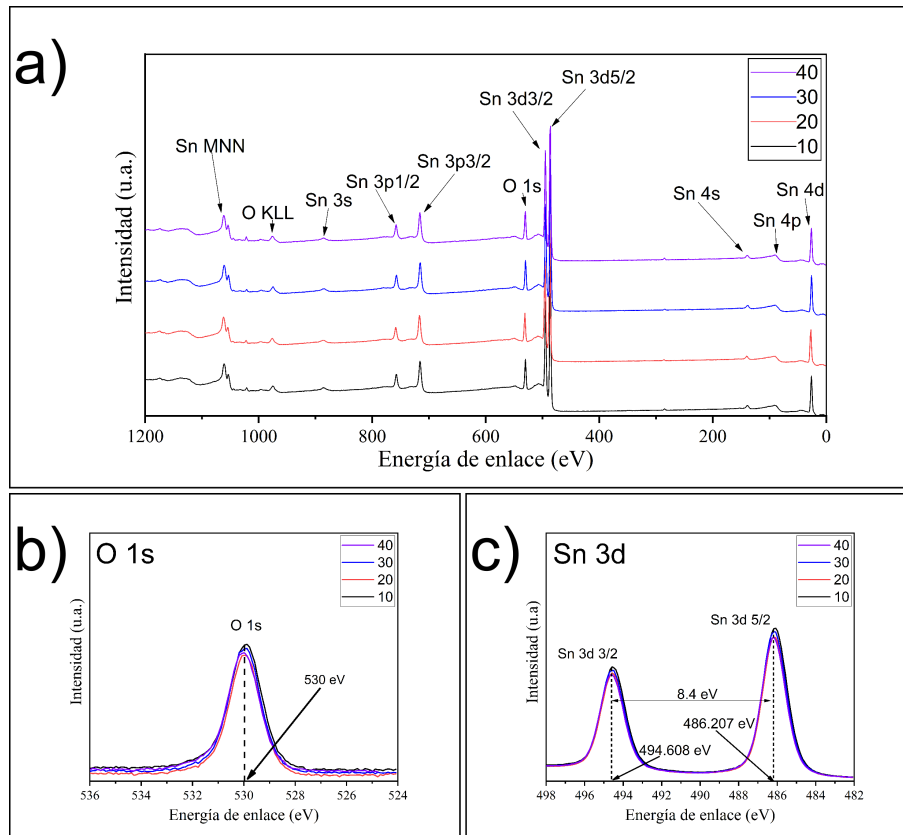


FIGURA 5.29: Análisis XPS del estado químico de los elementos en las películas para 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas sin tratamiento térmico:(a)Survey b)O 1s y c)Sn 3d.

De estos resultados XPS, se tiene en la Figura 5.29 (a) el espectro tipo survey mostrando que los picos que contiene de los elementos que se observan solamente son Sn y O y no hay ningún tipo de contaminación por otros elementos. Después se hizo un análisis de los espectros a alta resolución para el oxígeno 1s en la Figura 5.29 (b) y para el estaño 3d en la Figura 5.29 (c). De estos análisis para el O1s se encontró que la energía de enlace es de 530 eV y para el caso del Sn3d se observó que los dos picos característicos de Sn 3d 3/2 y Sn 3d 5/2 tienen energías de enlace de 494.608

y 486.207, eV respectivamente. Estas energías son características del Sn en su estado de oxidación +4 lo cual coincide con el estado de oxidación que tiene el SnO_2 . Se realizó también el análisis del espectro de alta resolución para el pico de oxígeno O1s, encontrando una energía de enlace de 530 eV, y al calcular las áreas bajo dichas curvas, se obtuvo una relación atómica de 16.41 para estaño y 31.33 para oxígeno ($\text{SnO}_{1.9}$), lo cuál corresponde a la estequiometría del SnO_2 . Para observar los efectos de la aplicación del tratamiento térmico de 500 °C se muestran en la Figura 5.30 los resultados XPS para la película con mayor cantidad de depósitos (40).

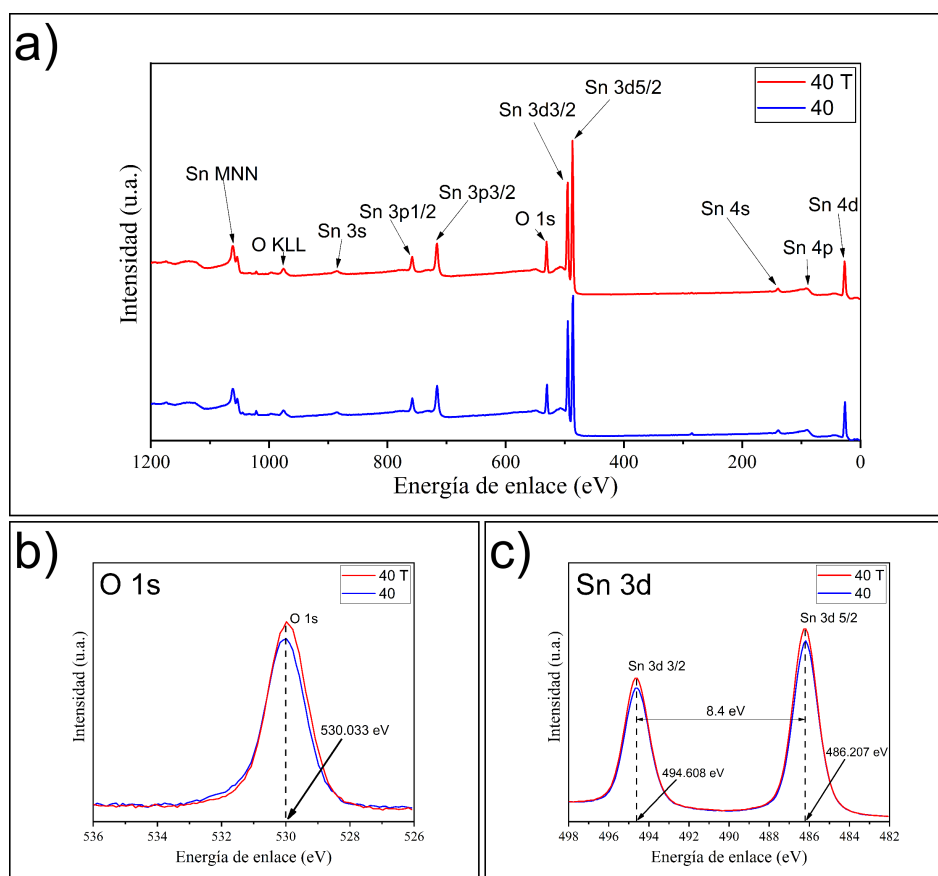


FIGURA 5.30: Análisis XPS del estado químico de los elementos en as películas con 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas con tratamiento térmico:(a)Survey b)O 1s y c)Sn 3d.

De igual modo, que en los resultados XPS de las películas anteriores (sin tratamiento térmico) en la Figura 5.30 se muestran los resultados ya con la aplicación del trata-

miento térmico en las películas donde en (a) se muestra el espectro tipo survey, en la Figura 5.30 (b) se muestra los espectros a alta resolución para el oxígeno 1s y en la Figura 5.30 (c) para el estaño 3d. De estos análisis para el O1s se encontró que la energía de enlace no se alteró, pues se conservó en 530 eV como también para el Sn3d en donde sus dos picos característicos de Sn 3d 3/2 y Sn 3d 5/2 se conservaron las energías de enlace en 494.608 y 486.207, eV respectivamente. Con el objetivo de determinar el grosor de las películas, se recurrió a la técnica de perfilometría. Esta metodología ofrece un análisis detallado de las fluctuaciones en la altura de la superficie de las películas estudiadas. Los datos resultantes de este estudio se muestran en la Tabla 5.7, proporcionando información sobre el grosor de cada película con y sin la aplicación del tratamiento térmico, lo que contribuye a la comprensión de sus características dimensionales.

TABLA 5.7: Grosor de las películas antes y después del tratamiento térmico.

Muestras	Grosor (μm)	Muestras	Grosor (μm)
10	2.23	10 T	3.54
20	4.32	20 T	6.16
30	8.12	30 T	13.10
40	12.01	40 T	20.03

Cabe señalar que estas películas se sometieron a diferentes números de deposiciones, es decir, 10, 20, 30 y 40, tanto con como sin tratamiento térmico. Lo que se desprende de estos resultados son las tendencias esperadas. Se observa una relación directamente proporcional entre el número de deposiciones realizadas y el aumento en el grosor de las películas. Además, se nota que la energía térmica aplicada también tiene un impacto significativo en el grosor de las películas. Estos hallazgos son consistentes con las expectativas, ya que un mayor número de deposiciones conlleva naturalmente un mayor material depositado, y la energía térmica contribuye a la reorganización y crecimiento de las partículas de las capas depositadas, lo que se traduce en un grosor mayor en las películas. Así mismo, en la Figura 5.31

se muestra la caracterización del espesor llevada a cabo en un perfilómetro. Esta representación se enfoca en la película con la más alta acumulación de deposiciones (un total de 40 deposiciones), tanto con tratamiento térmico como sin él. A través

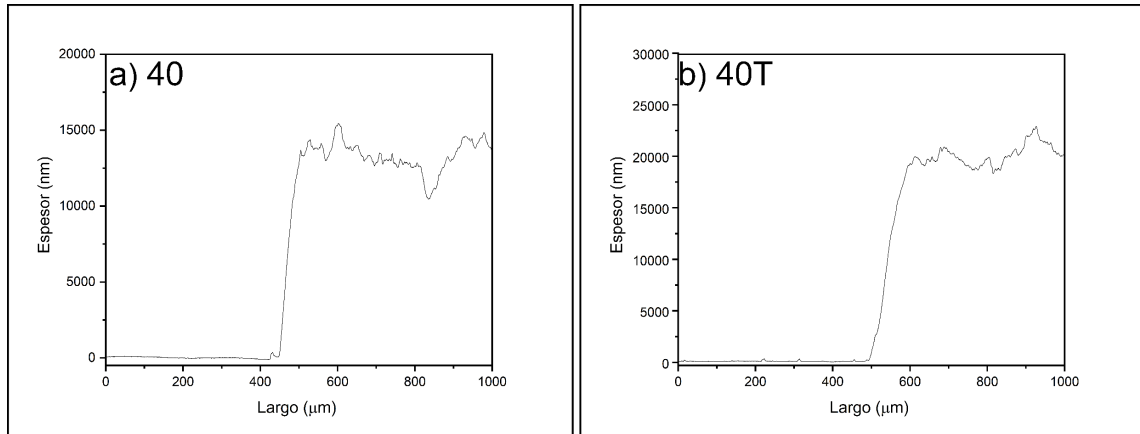


FIGURA 5.31: Análisis por perfilometría para las películas de mayor cantidad de deposiciones (40): a) sin y b) con tratamiento térmico.

de esta figura, es posible percibir cómo, incluso después de la implementación del tratamiento térmico, sigue siendo evidente cierto nivel de variabilidad en el grosor de la película. No obstante, es relevante destacar que las diferencias en altura no son tan pronunciadas. El análisis detallado de esta figura apunta a ofrecer una visión clara y concisa de la situación del grosor en la película de interés. Pues bien, a pesar del tratamiento térmico, las películas aún presentan ligeras variaciones en el grosor para distintas áreas de la película; sin embargo, estas irregularidades son inherentes a la técnica de depósito empleada. Además, es alentador notar que estas variaciones no alcanzan niveles extremos de altura, lo que sugiere la posibilidad de lograr una cierta repetibilidad respecto al grosor en la producción de futuras películas. De igual modo, es importante señalar que, aunque las películas resultantes exhiben cambios en el grosor, este aspecto no se considera crítico en el contexto de la aplicación de un varistor. Esto se debe a que, como se explicó anteriormente, la electricidad puede seguir rutas no necesariamente uniformes. Por lo tanto, un grosor no uniforme no se considera un requisito esencial en la fabricación de varistores. Ya que, los portadores de carga eléctrica siguen trayectorias irregulares como en este caso en superficies con

desniveles [147]. Las microestructuras de las películas con diferentes espesores, tratadas térmicamente a 500 °C, se presentan en las Figuras 5.32 y 5.33. Estas imágenes se han capturado con una magnificación de 1000 X, acompañadas por un cuadro de ampliación de hasta 6000 X, permitiendo un examen más específico para identificar posibles anomalías en comparación con las micrografías anteriores.

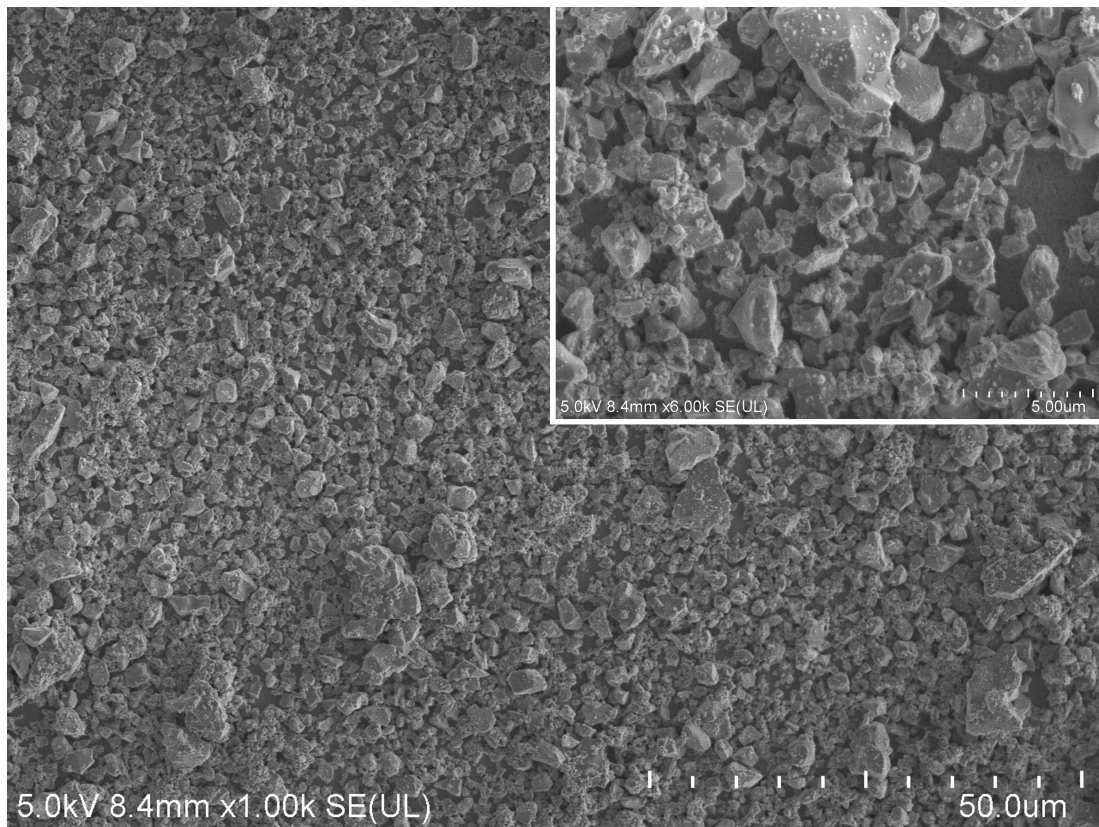


FIGURA 5.32: Micrografía SEM correspondiente a la película con la menor acumulación de deposiciones (10) después de haber sido sometida al tratamiento térmico. La imagen en el recuadro presenta una ampliación de 6000 X.

En la Figura 5.32, es evidente la presencia de abultamientos en la superficie de la película, las cuales se atribuyen a la técnica de deposición pirolítica ultrasónica. Estos abultamientos se originan debido a la naturaleza aleatoria de la deposición de material, donde las partículas siguen trayectorias no predecibles y pueden caer en áreas del sustrato que aún no están cubiertas o incluso encima de otras partículas ya depositadas.

Además, en ambas películas, se aprecia una variabilidad en el tamaño y microestructura de las partículas. La coexistencia de diferentes tamaños de partícula puede tener un impacto positivo en la respuesta eléctrica del varistor al provocar un empaquetamiento más denso, minimizando así las regiones sin cubrir, ya que las partículas más pequeñas se infiltran en los huecos que hay entre las partículas más grandes, rellenando continuamente la superficie. Esto adquiere una relevancia crítica, ya que la presencia de estas zonas sin cubrir disminuye la capacidad del varistor para absorber cantidades significativas de energía sin experimentar fallos mecánicos [10].

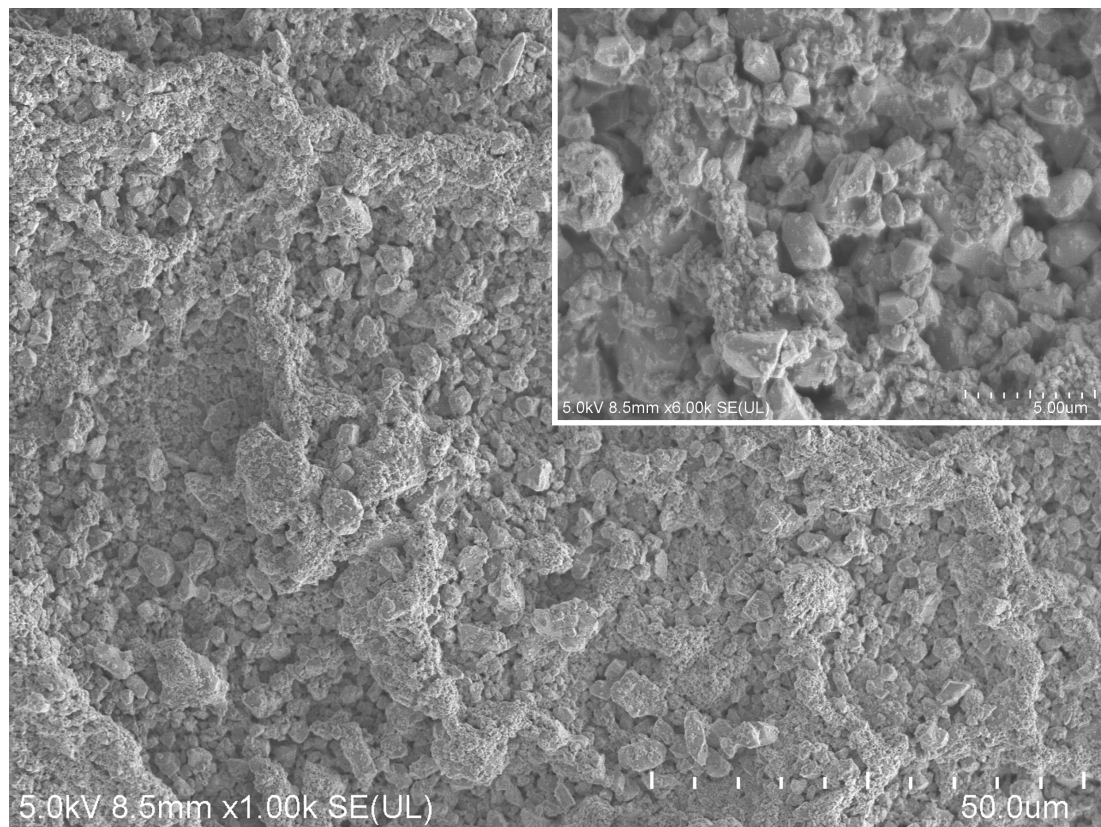


FIGURA 5.33: Micrografía SEM correspondiente a la película con la mayor acumulación de deposiciones (40) después de haber sido sometida al tratamiento térmico. La imagen en el recuadro presenta una ampliación de 6000 X.

Es importante resaltar que se han llevado a cabo múltiples deposiciones con el propósito de lograr una cobertura gradual y completa del sustrato. Sin embargo, como se evidencia en el recuadro de la Figura 5.32, aún después de la aplicación de

10 deposiciones, subsisten áreas del sustrato que no han sido totalmente recubiertas. Por contraste, en el recuadro de la Figura 5.33, relacionado con la película que ha experimentado 40 deposiciones, se aprecia claramente una disminución significativa en la presencia de zonas no cubiertas en el sustrato y abultamientos más pronunciados. Estos hallazgos respaldan la mejora en la cobertura del sustrato al incrementar el número de deposiciones, destacando entre estas la película con 40 deposiciones debido a su microestructura uniforme y la escasez de áreas sin recubrimiento, lo que la posiciona como una elección adecuada para su implementación práctica como varistor. La Figura 5.34 exhibe las variaciones en el comportamiento no óhmico de las películas con tratamiento térmico a medida que se incrementa el número de deposiciones hasta 40.

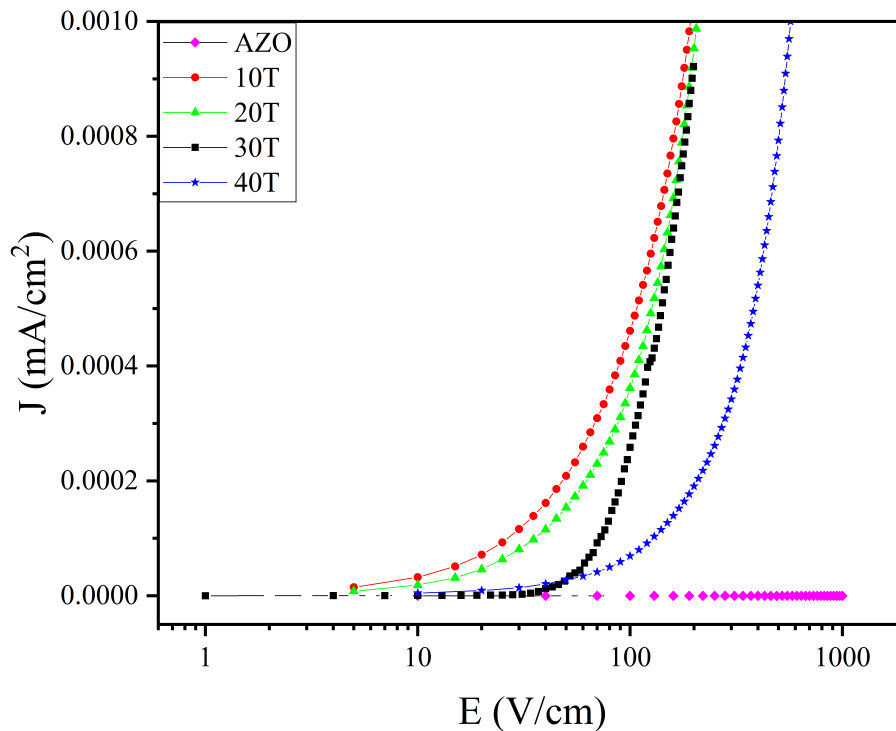


FIGURA 5.34: Curvas E-J de las películas con tratamiento térmico.

Es evidente que todas las películas exhibieron un comportamiento eléctrico no óhmico en contraste con la muestra de referencia, que es el sustrato AZO sin ninguna deposición (0). Al variar el número de deposiciones, se obtuvieron valores de coeficiente no óhmico en el rango de 1.17-3.50, destacándose la película con 30 deposiciones por su mayor coeficiente de no óhmico. Estos ligeros valores no óhmicos podrían relacionarse con la formación de abultamientos en la superficie de las películas a medida que cambia el número de deposiciones. Es posible que estos valores de alfa puedan aumentar mediante la adición de diferentes aditivos, concentraciones más elevadas o mediante la implementación de tasas de enfriamiento más lentas. La Tabla 5.8 resume estos parámetros eléctricos.

TABLA 5.8: Coeficiente no óhmico (α), voltaje de ruptura (E_b) y corriente de fuga (L_k).

Cantidad de deposiciones	α	E_b (V/cm)	L_k ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0	–	–	–
10	1.17	17.7	0.55
20	1.29	22.6	0.71
30	3.50	49.1	0.63
40	1.41	129.3	0.73

En relación con las películas que no fueron sometidas a tratamiento térmico, como se anticipaba, no exhibieron un comportamiento no óhmico. Este resultado se alinea con los principios discutidos en capítulos anteriores, donde se enfatizó que las propiedades no lineales de los varistores se manifiestan cuando la energía térmica suministrada al sistema $98.85 \text{ mol \% SnO}_2 + 1 \text{ mol \% Co}_3\text{O}_4 + 0.05 \text{ mol \% Cr}_2\text{O}_3 + 0.05 \text{ mol \% Nb}_2\text{O}_5 + 0.05 \text{ mol \% SrTiO}_3$ en una atmósfera ambiente genera especies de oxígeno o defectos en la red cristalina. Estos aspectos son fundamentales para la formación de las barreras de potencial que dan origen al distintivo comportamiento no óhmico de los varistores.

Por otra parte, para las películas con tratamiento térmico se observó un aumento en los valores de voltaje de ruptura (E_b) a medida que se incrementó el número de depósitos. Este incremento es lógico, ya que un mayor número de depósitos resulta en películas más gruesas (consultar Tabla 5.7), lo que, a su vez, conlleva una mayor resistencia al flujo de corriente eléctrica, extendiendo el punto de ruptura hacia valores más elevados, alcanzando un máximo de 129.3 V/cm. Estos resultados sugieren que las películas fabricadas mediante la técnica utilizada podrían ser útiles en aplicaciones prácticas como varistores de bajo voltaje. Además, es relevante destacar que la variación en el comportamiento eléctrico en función del número de depósitos ofrece la posibilidad de realizar ajustes precisos en las propiedades eléctricas de estas películas, lo que podría ser beneficioso en diversas aplicaciones, especialmente en dispositivos que requieren operar en rangos específicos de voltaje. Por otro lado, la corriente de fuga presentó valores mínimos aceptables y proporcionales a los voltajes de ruptura. Es esencial considerar que, en aplicaciones de varistores, lo fundamental radica en las características particulares del material, como su capacidad para responder a cambios de voltaje. Aunque la ausencia de abultamientos puede ser importante en otros contextos, en el caso de los varistores, el enfoque principal se centra en cómo gestionan la conductividad eléctrica y su respuesta ante variaciones de voltaje, áreas en las que estas películas pueden destacar incluso sin lograr una superficie completamente plana.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

La incorporación de SrTiO_3 (0.05-0.4 mol %) en el sistema a base de SnO_2 origina varios efectos relevantes para su aplicación como varistor. En primer lugar, aumenta la porosidad del sistema y el espacio interplanar del SnO_2 . Al incrementar el contenido de SrTiO_3 , el tamaño promedio de grano y la densidad del material disminuyen. En las muestras que contienen entre 0.1 y 0.4 mol % de SrTiO_3 , se observan acumulaciones enriquecidas en Sr, lo que afecta negativamente la microestructura y el rendimiento del varistor. La incorporación de una pequeña cantidad de SrTiO_3 (0.05 mol %) en el sistema conduce a un α de 17.24, en comparación con los sistemas no modificados que tienen un coeficiente no óhmico α de solo 2.68. Sin embargo, concentraciones mayores de SrTiO_3 (0.1-0.4 mol %) reducen la no linealidad y disminuyen el coeficiente α a alrededor de 5. Además, del análisis estadístico del diseño de experimentos (DoE), se determinaron como parámetros óptimos de deposición una temperatura de 80 °C, una concentración de solución de 0.002 gr/ml y una distancia entre la boquilla y el sustrato de 15 cm. En las películas varistor resultantes, se identifica una estructura monofásica mediante análisis XRD y se confirma con espectroscopía Raman, lo que garantiza una larga vida útil del dispositivo. Además, los resultados de Raman respaldan la intención de promover la oxidación en las películas a través del tratamiento térmico. Los mapeos de elementos mediante EDS demuestran una distribución uniforme del depósito en el sustrato conductor AZO, sin aglomerados, lo que es esencial para su aplicación efectiva como película varistor. El análisis mediante XPS confirma la ausencia de elementos contaminantes en la película, asegurando su alta calidad como varistor, y también se verifica la presencia de Sn 4+, característico de SnO_2 . Los resultados de perfilometría respaldan la relación proporcional entre el número de deposiciones y el grosor de las películas, con valores de 2.23, 4.32, 8.12 y 12.01 μm para 10, 20, 30 y 40 deposiciones, respectivamente. Estas mediciones también confirman las expectativas teóricas, ya que el tratamiento térmico contribuyó como se anticipaba a la reorganización y crecimien-

to de las partículas en las capas depositadas, resultando en un aumento del grosor a 3.54, 6.16, 13.10 y 20.03 μm para 10, 20, 30 y 40 deposiciones, respectivamente. En las fotomicrografías de las películas se visualiza una microestructura adecuada para su uso como varistores, ya que exhiben una cobertura efectiva del sustrato que se optimiza con un incremento en el número de deposiciones. Todas las películas con tratamiento térmico mostraron un comportamiento eléctrico no óhmico en sus curvas E-J, con coeficientes no óhmicos en el rango de 1.17-3.50 al variar el número de deposiciones. Esto debido a que como se mencionó anteriormente el tratamiento térmico le proporciona a la película una microestructura cohesiva y reducida en porosidad. Además, se observó un aumento en los valores de voltaje de ruptura (E_b) de 17.7-129.3 V/cm a medida que se aumentó el número de depósitos. Este estudio demostró que la incorporación de SrTiO_3 en películas varistor basadas en SnO_2 es factible y la posibilidad de obtener un comportamiento no óhmico en películas. Estos resultados abren la puerta a la fabricación de varistores en forma de películas para diversas aplicaciones en donde se requieren bajos voltajes.

6.2 RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas de sobrecalentamiento en las películas varistor para evaluar su estabilidad a lo largo del tiempo y su durabilidad en condiciones de funcionamiento prolongado.
- Investigar la escalabilidad de la técnica de deposición pirolítica ultrasónica para la producción comercial de varistores o diversos semiconductores.
- Estudiar sistemas basados en ZnO , explorando su potencial en películas varistor para mejorar las propiedades no ohmicas.

Estas recomendaciones podrían establecer un fundamento robusto para investigaciones futuras en el ámbito de los varistores y semiconductores, promoviendo así su avance y su aplicación más extensa en la tecnología moderna.

APÉNDICE A

ANÁLISIS ADICIONALES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En esta sección se presentan los análisis adicionales realizados como complemento al diseño de experimentos factorial completo 2^3 llevado a cabo en este estudio. Estos análisis tienen como objetivo profundizar en la bondad de ajuste del modelo de regresión y en la evaluación del ANOVA, y se realizan a través de la inspección de gráficos de probabilidad normal para los residuos. Además, se incluyen gráficos de superficie de respuesta para visualizar las relaciones entre las variables de respuesta y los factores por separado, lo que facilita la identificación de regiones específicas en el espacio de diseño. Para una comprensión más detallada de cómo la respuesta varía al modificar cada factor manteniendo los demás constantes, se presentan diagramas de perturbación con respecto al punto de referencia seleccionado. Estos análisis ofrecen una visión más detallada de la interacción entre los factores y las respuestas examinadas en la investigación.

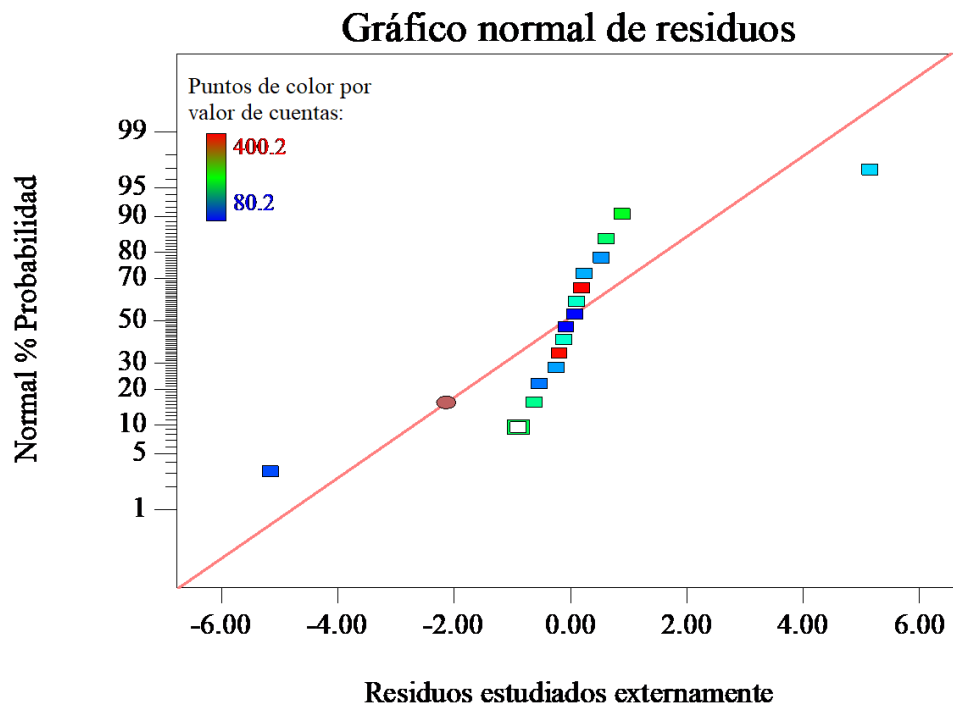


FIGURA A.1: Gráfico de probabilidad normal para los residuos.

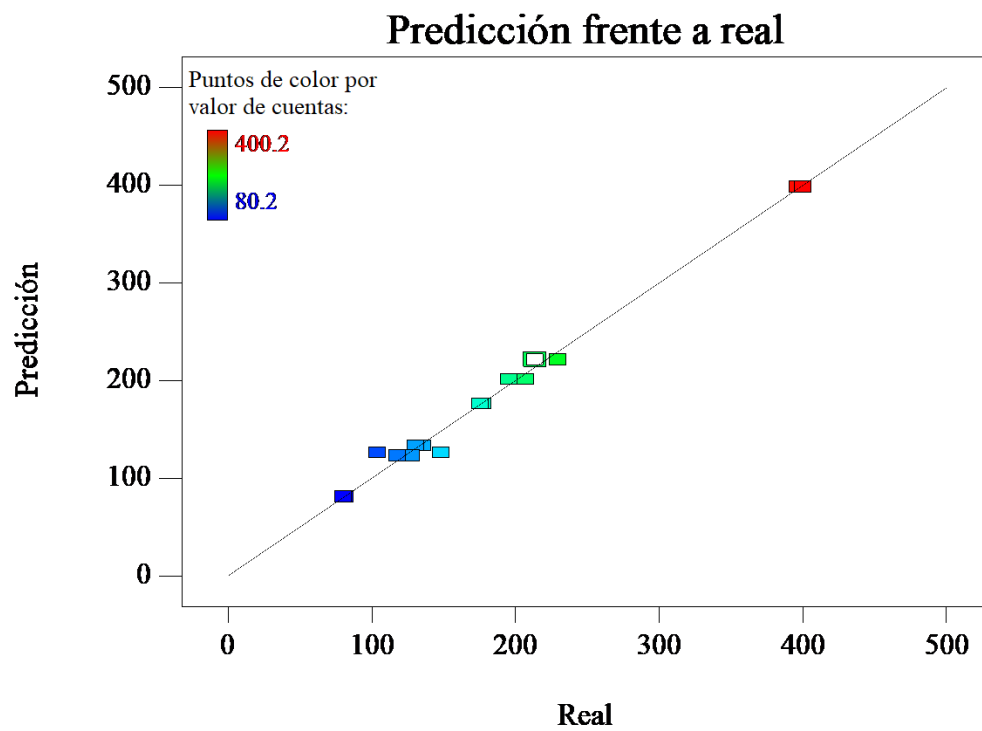


FIGURA A.2: Gráfico de los valores de respuesta observados (reales) frente a los valores de respuesta predichos.

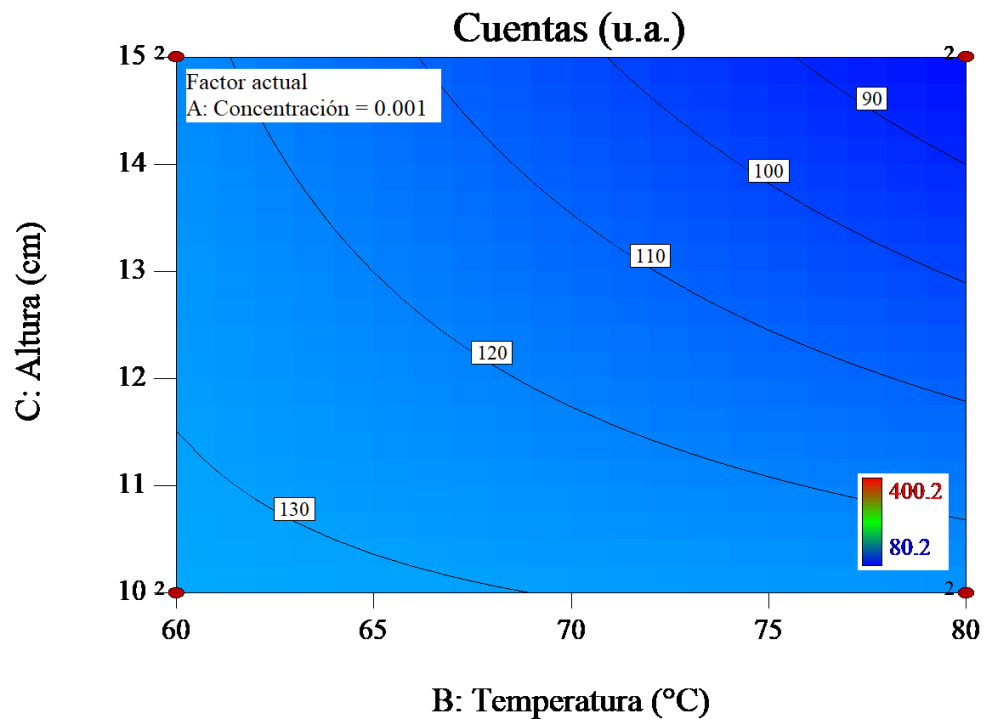


FIGURA A.3: Gráfico de contorno de la variable de respuesta (cuentas) a través de los factores B: Temperatura y C: Altura para A: Concentración = 0.001.

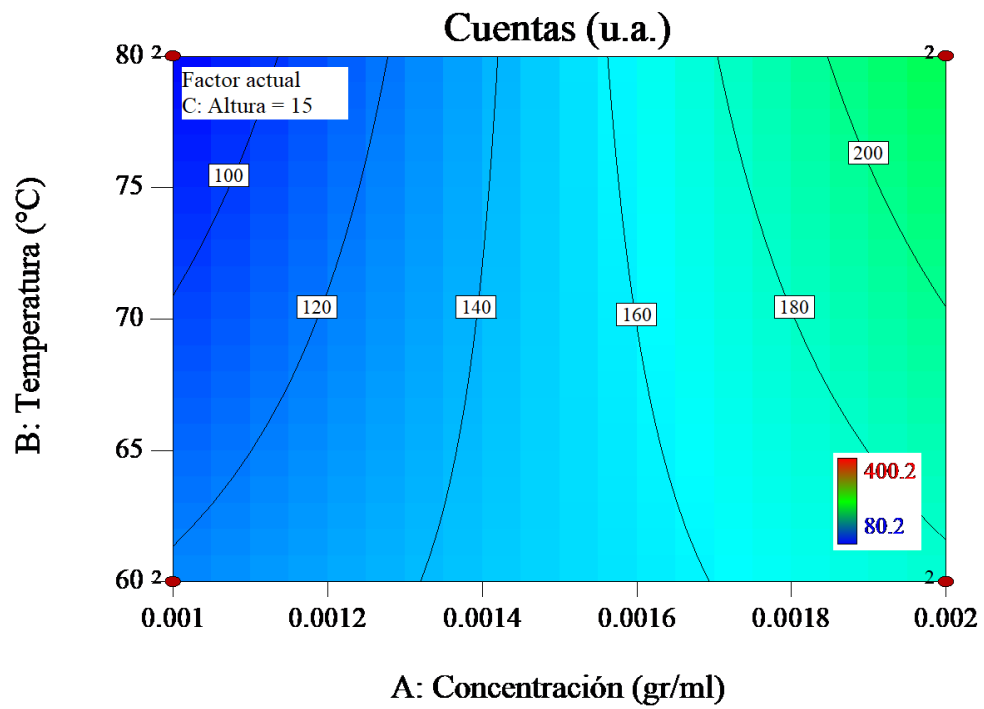


FIGURA A.4: Gráfico de contorno de la variable de respuesta (cuentas) a través de los factores A: Concentración y B: Temperatura para C: Altura = 15.

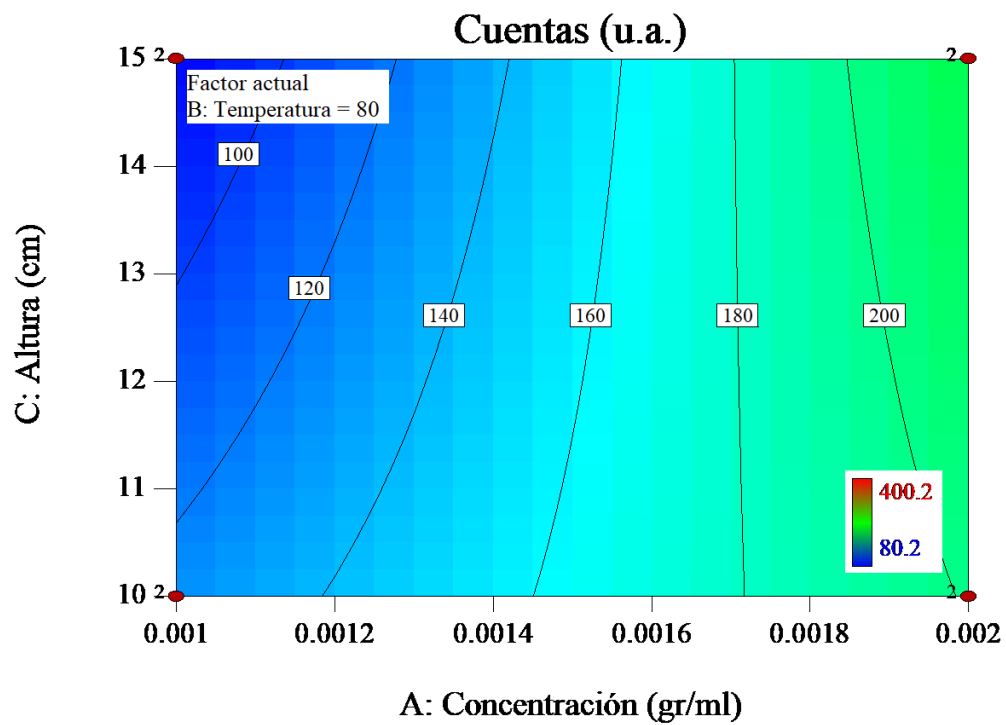


FIGURA A.5: Gráfico de contorno de la variable de respuesta (cuentas) a través de los factores A: Concentración y C: Altura para B: Temperatura = 80.

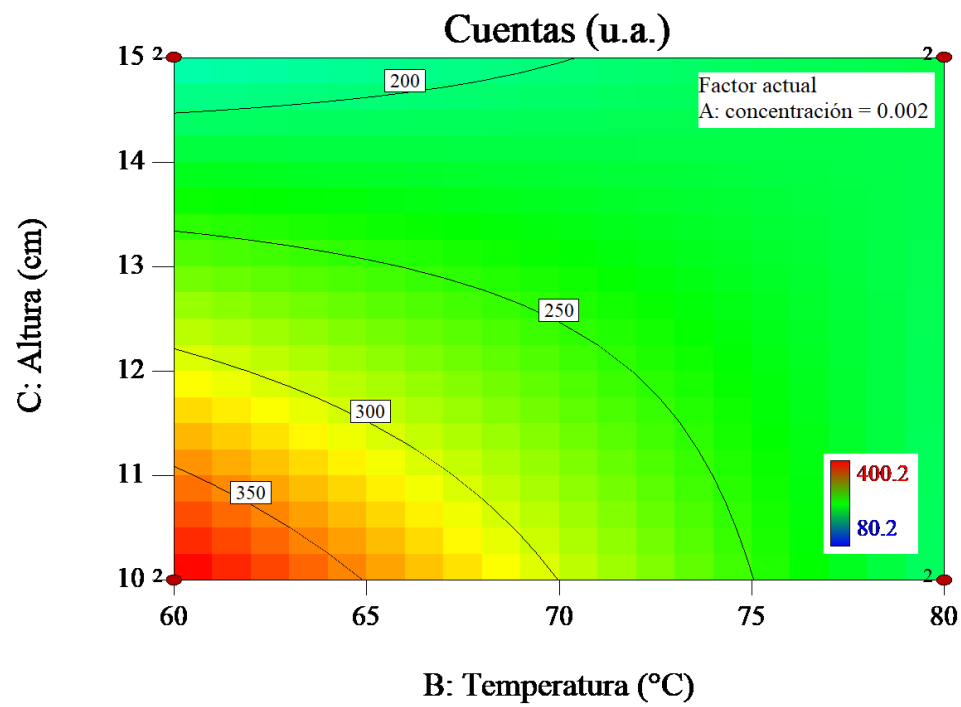


FIGURA A.6: Gráfico de contorno de la variable de respuesta (cuentas) a través de los factores B: Temperatura y C: Altura para A: Concentración = 0.002.

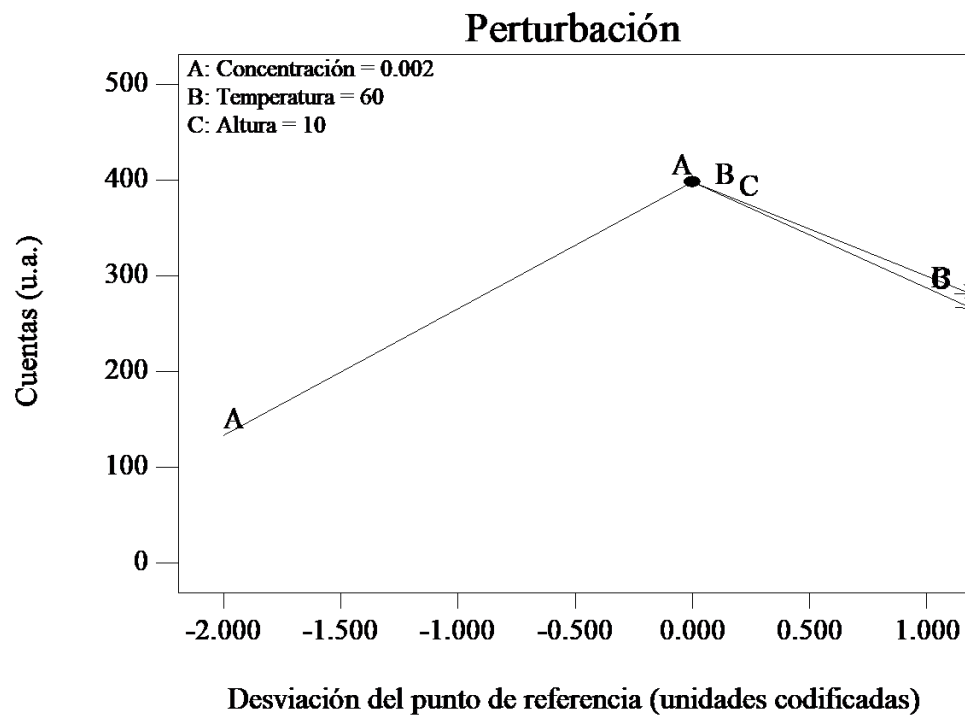


FIGURA A.7: Diagrama de perturbación comparando el efecto de los factores B: Temperatura = 60 y C: Altura = 10 en un punto determinado del espacio de diseño (A: concentración = 0.002).

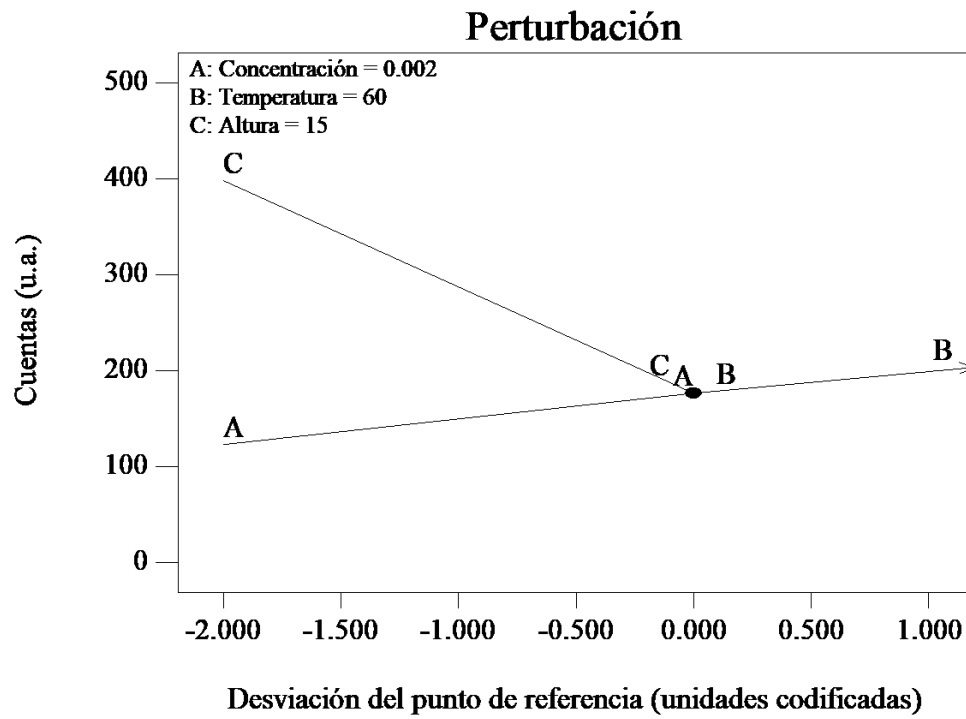


FIGURA A.8: Diagrama de perturbación comparando el efecto de los factores B: Temperatura = 60 y C: Altura = 15 en un punto determinado del espacio de diseño (A: concentración = 0.002).

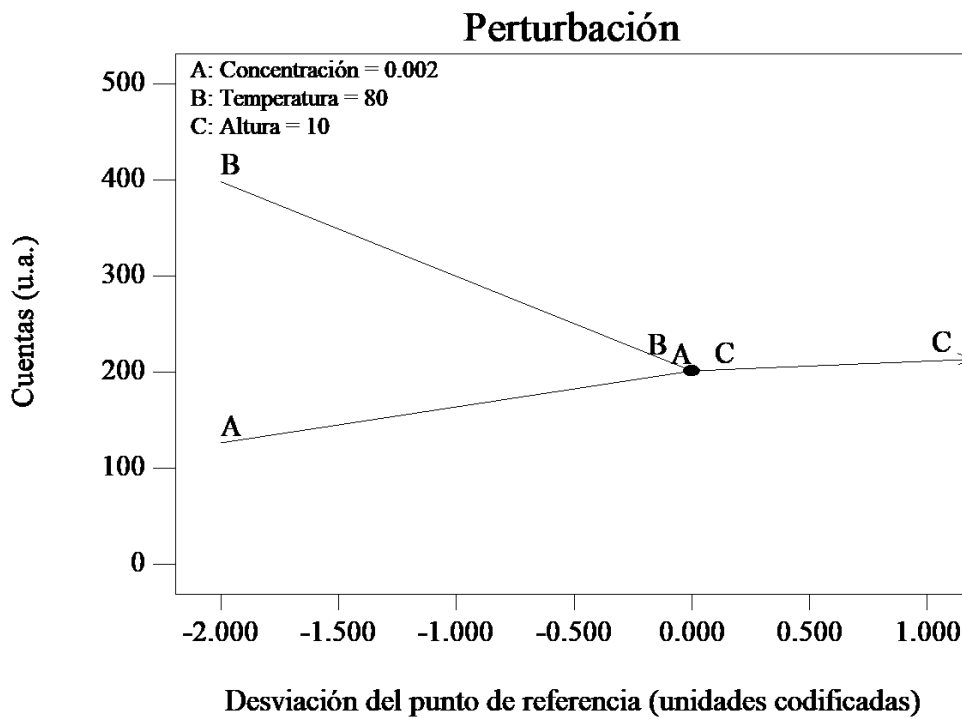


FIGURA A.9: Diagrama de perturbación comparando el efecto de los factores B: Temperatura = 80 y C: Altura = 10 en un punto determinado del espacio de diseño (A: concentración = 0.002).

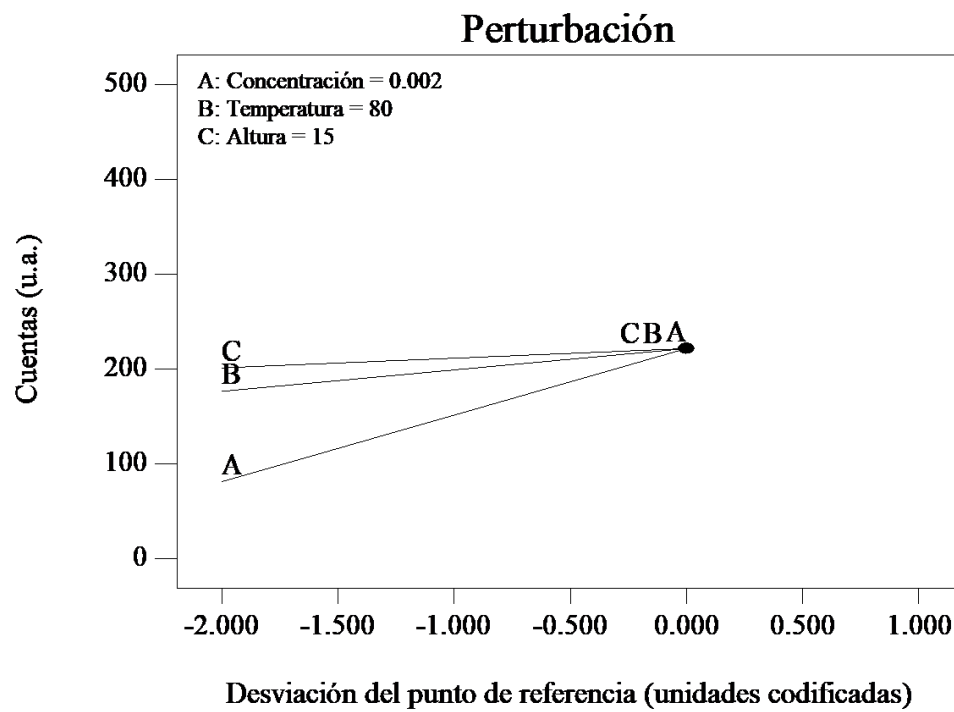


FIGURA A.10: Diagrama de perturbación comparando el efecto de los factores B: Temperatura = 80 y C: Altura = 15 en un punto determinado del espacio de diseño (A: concentración = 0.002).

APÉNDICE B

ANÁLISIS ADICIONALES DEL DISPOSITIVO VARISTOR

En esta sección, se incorporan análisis complementarios que enriquecen la comprensión de los resultados y discusiones presentados en este estudio. Se han proporcionado fotomicrografías tomadas a diversas magnificaciones para una inspección detallada de las muestras. Además, se incluyen análisis complementarios de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS) aplicados a cada una de las películas que han sido sometidas a tratamiento térmico, brindando una perspectiva más detallada y exhaustiva de dichas muestras.

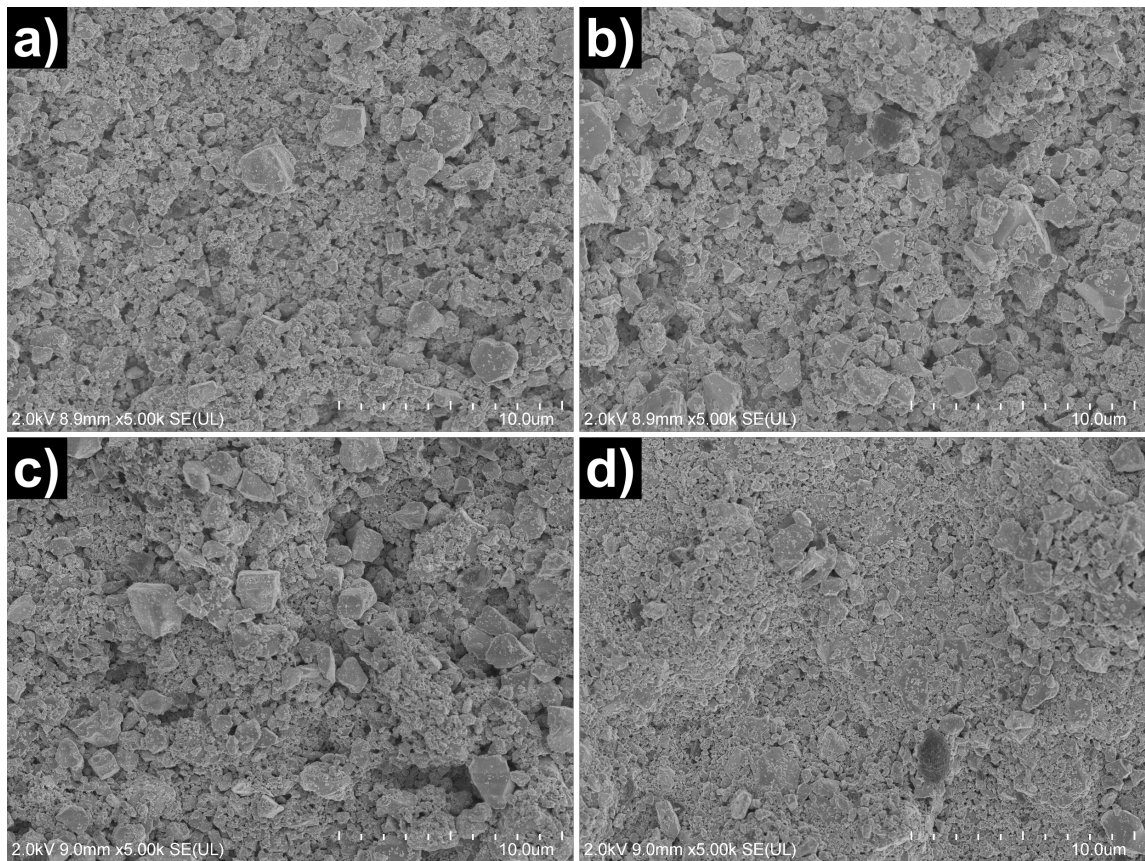


FIGURA B.1: Micrografías SEM (Magnificación: 5000 X) de las películas sin tratamiento térmico variando la cantidad de deposiciones pirolíticas ultrasónicas a: (a) 10, (b) 20, (c) 30 y (d) 40.

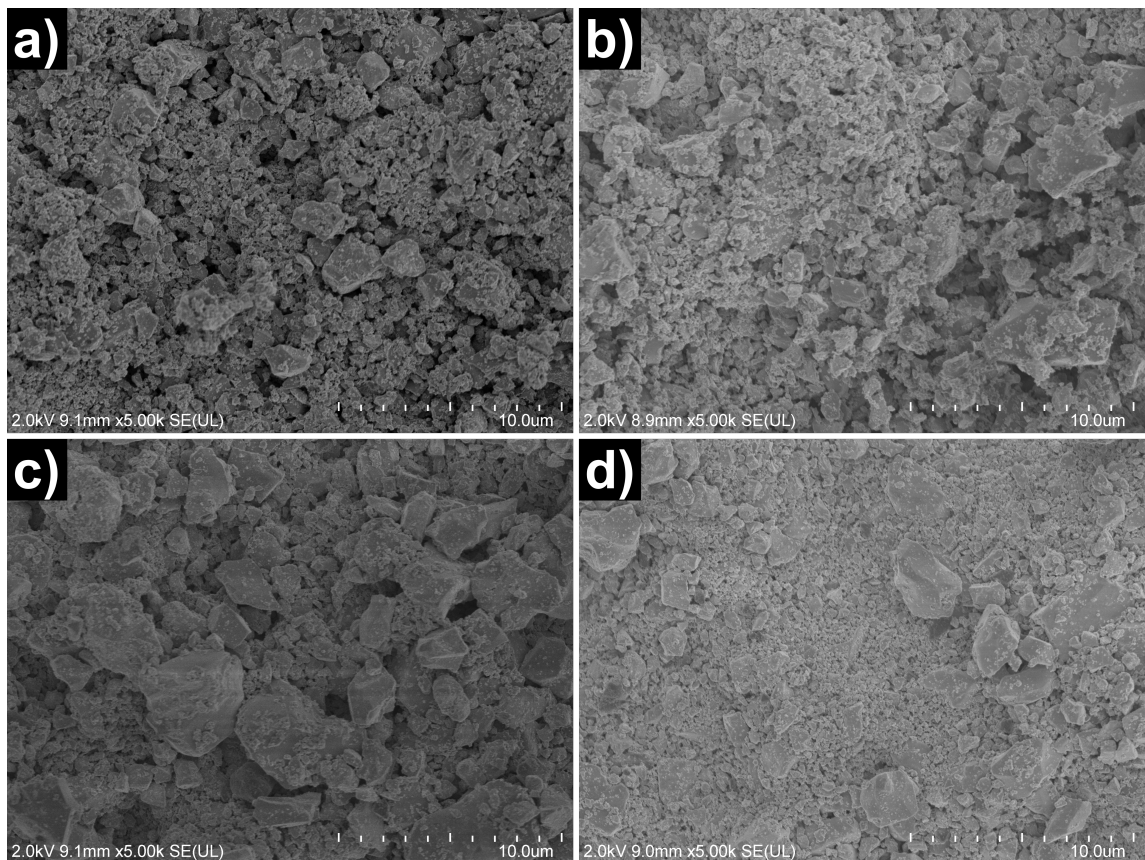


FIGURA B.2: Micrografías SEM (Magnificación: 5000 X) de las películas con tratamiento térmico variando la cantidad de deposiciones pirolíticas ultrasónicas a: (a) 10, (b) 20, (c) 30 y (d) 40.

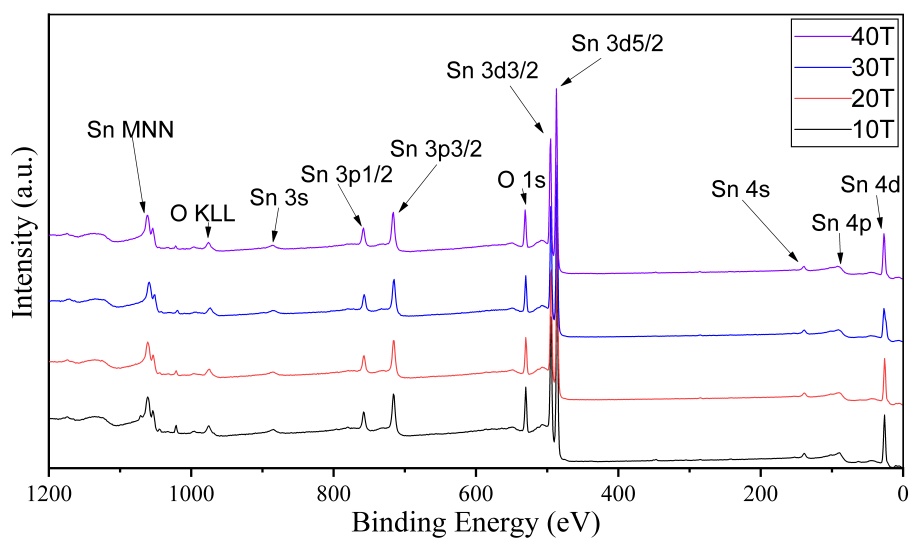


FIGURA B.3: Análisis XPS Survey del estado químico de los elementos en las películas para 10, 20, 30 y 40 deposiciones pirolíticas ultrasónicas con tratamiento térmico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R Einzinger. Metal oxide varistors. *Annual Review of Materials Science*, 17(1):299–321, 1987.
- [2] David R. Clarke. Varistor ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3):485–502, 1999.
- [3] Michio Matsuoka, Takeshi Masuyama, and Yoshio Iida. Voltage nonlinearity of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide. *Japanese Journal of Applied Physics*, 8(10):1275–1276, 1969.
- [4] Takeshi Masuyama. Voltage nonlinear properties of sic varistor. *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, 77:179–87, 1969.
- [5] S. Anas, K. V. Mahesh, M. Jeen Maria, and S. Ananthakumar. *Sol-Gel Materials for Varistor Devices*, book section Chapter 2, pages 23–59. *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. Springer, 2017.
- [6] M. F. Yan and W. W. Rhodes. Preparation and properties of TiO₂ varistors. *Applied Physics Letters*, 40(6):536–537, 1982.
- [7] T. R. N. Kutty and V. Ravi. Varistors based on n-BaTiO₃ ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 20(3):271–279, 1993.
- [8] G. Z. Zang, J. F. Wang, H. C. Chen, W. B. Su, C. M. Wang, and P. Qi. Nonlinear electrical behaviour of the WO₃-based system. *Journal of Materials Science*, 39(13):4373–4374, 2004.

- [9] M.R. Cássia-Santos, V.C. Sousa, M.M. Oliveira, F.R. Sensato, W.K. Bacelar, J.W. Gomes, E. Longo, E.R. Leite, and J.A. Varela. Recent research developments in SnO₂-based varistors. *Materials Chemistry and Physics*, 90(1):1 – 9, 2005.
- [10] Mateus Gallucci Masteghin, Marcelo Ornaghi Orlandi, and Paulo Roberto Bueno. *Varistor technology based on SnO₂*, pages 321–343. Elsevier, 2020.
- [11] A Mosquera, JE Rodríguez-Páez, José Arana Varela, and Paulo Roberto Bueno. Synthesis of SnO₂ by chemical routes and its use in varistors production. *Journal of the european ceramic society*, 27(13-15):3893–3896, 2007.
- [12] J. A. Aguilar-Martínez, M. I. Pech Canul, M. B. Hernández, A. B. Glot, Edén Rodríguez, and L. García Ortiz. Effect of sintering temperature on the electric properties and microstructure of SnO₂–Co₃O₄–Sb₂O₅–Cr₂O₃ varistor ceramic. *Ceramics International*, 39(4):4407–4412, 2013.
- [13] P. A. Santos, S. Maruchin, G. F. Menegoto, A. J. Zara, and S. A. Pianaro. The sintering time influence on the electrical and microstructural characteristics of SnO₂ varistor. *Materials Letters*, 60(12):1554–1557, 2006.
- [14] Ce-Wen Nan and David R. Clarke. Effect of variations in grain size and grain boundary barrier heights on the current- voltage characteristics of ZnO varistors. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(12):3185–3192, 1996.
- [15] Paulo R. Bueno, José A. Varela, and Elson Longo. SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(3):505–529, 2008.
- [16] B. Hinterleitner, I. Knapp, M. Poneder, Yongpeng Shi, H. Müller, G. Eguchi, C. Eisenmenger-Sittner, M. Stöger-Pollach, Y. Kakefuda, N. Kawamoto, Q. Guo, T. Baba, T. Mori, Sami Ullah, Xing-Qiu Chen, and E. Bauer.

- Thermoelectric performance of a metastable thin-film heusler alloy. *Nature*, 576(7785):85–90, 2019.
- [17] Zhaoyang Lin, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Van der Waals thin-film electronics. *Nature Electronics*, 2(9):378–388, 2019.
- [18] Glauco Meireles Mascarenhas Morandi Lustosa, João Paulo de Campos da Costa, Leinig Antônio Perazolli, Biljana D. Stojanovic, and Maria Aparecida Zaghete. Electrophoretic deposition of (Zn, Nb)SnO₂-films varistor superficially modified with Cr³⁺. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(7):2083–2089, 2015.
- [19] Glauco M. M. M. Lustosa, João Paulo de Campos da Costa, Leinig A. Perazolli, Biljana D. Stojanovic, and Maria Aparecida Zaghete. Potential barrier of (Zn,Nb)SnO₂-films induced by microwave thermal diffusion of Cr³⁺ for low-voltage varistor. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(1):152–157, 2016.
- [20] Hanuma Reddy Tiyyagura, Peter Majerič, Ivan Anžel, and Rebeka Rudolf. Low-cost synthesis of aunps through ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Research Express*, 7(5):055017, 2020.
- [21] Radia Kalai, Amara Otmani, Lakhdar Bechiri, Nouredine Benslim, Abdelaziz Amara, Xavier Portier, and Philippe Marie. Effect of the substrate temperature on the properties of SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray for solar cells applications. *Journal of Nano Research*, 59:126–136, 2019.
- [22] Ferhunde Atay and Idris Akyuz. Structural, optical, surface, and photocatalytic properties of SnO₂ films produced by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 102(2):303–312, 2022.
- [23] Koji Hieda, Takeo Hyodo, Yasuhiro Shimizu, and Makoto Egashira. Preparation of porous tin dioxide powder by ultrasonic spray pyrolysis and their ap-

- plication to sensor materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133(1):144–150, 2008.
- [24] Soichiro Torai, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu. Effects of addition of Cu_xO to porous SnO_2 microspheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis on sensing properties to volatile organic compounds. *Chemosensors*, 11(1):59, 2023.
- [25] A Tombak, YS Ocak, and F Bayansal. Cu/SnO_2 gas sensor fabricated by ultrasonic spray pyrolysis for effective detection of carbon monoxide. *Applied Surface Science*, 493:1075–1082, 2019.
- [26] Guangliang Hu, Jianfeng Zhu, Haibo Yang, and Fen Wang. Effect of CuO addition on the microstructure and electrical properties of SnO_2 -based varistor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(8):2944–2949, 2013.
- [27] Iman Safaee, Mohammad Ali Bahrevar, Mohammad Maleki Shahraki, Saeid Baghshahi, and Kamran Ahmadi. Microstructural characteristics and grain growth kinetics of Pr_6O_{11} doped SnO_2 -based varistors. *Solid State Ionics*, 189(1):13–18, 2011.
- [28] XIULI FU, RUICHAO GAO, FENG JIANG, JIANFENG HE, and ZHIJIAN PENG. Microstructure and nonohmic properties of SnO_2 - Ta_2O_5 - ZnO based ceramic varistors doped with TiO_2 . *International Journal of Modern Physics B*, 28(06):1450015, 2014.
- [29] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, E. Longo, and J. A. Varela. A new SnO_2 -based varistor system. *Journal of Materials Science Letters*, 14(10):692–694, 1995.
- [30] S. W. Kim, H. I. Choi, M. H. Lee, J. S. Park, D. J. Kim, D. Do, M. H. Kim, T. K. Song, and W. J. Kim. Electrical properties and phase of BaTiO_3 - SrTiO_3 solid solution. *Ceramics International*, 39:S487–S490, 2013.
- [31] Aleksandar Staykov, Helena Tellez, John Druce, Ji Wu, Tatsumi Ishihara, and John Kilner. Electronic properties and surface reactivity of sro-terminated

- SrTiO₃ and sro-terminated iron-doped SrTiO₃. *Science and Technology of advanced MaTerialS*, 19(1):221–230, 2018.
- [32] M. S. Castro and C. M. Aldao. Characterization of SnO₂-varistors with different additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(14):2233–2239, 1998.
- [33] Mohammad Maleki Shahraki, Mehdi Delshad Chermahini, Siamak Alipour, Pezhman Mahmoudi, Iman Safaee, and Mehdi Abdollahi. Ultra-high voltage SnO₂ based varistors prepared at low temperature by two-step sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 805:794–801, 2019.
- [34] M. A. Ramírez, W. Bassi, P. R. Bueno, E. Longo, and J. A. Varela. Comparative degradation of ZnO- and SnO₂-based polycrystalline non-ohmic devices by current pulse stress. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(12):122002, 2008.
- [35] Marcelo Ornaghi Orlandi. *Tin oxide materials*, pages 1–9. Elsevier, 2020.
- [36] Fengjiang Wang, Hong Chen, Ying Huang, Luting Liu, and Zhijie Zhang. Recent progress on the development of Sn–Bi based low-temperature Pb-free solders. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(4):3222–3243, 2019.
- [37] Jung-Hsien Chang, Ming-Feng Lin, Yu-Lin Kuo, Chii-Rong Yang, and Jian-Zhang Chen. Flexible rGO-SnO₂ supercapacitors converted from pastes containing SnCl₂ liquid precursor using atmospheric-pressure plasma jet. *Ceramics International*, 2020.
- [38] Charlotte Gervillié, Aurélie Boisard, Julien Labbé, Katia Guérin, and Sandrine Berthon-Fabry. Relationship between tin environment of SnO₂ nanoparticles and their electrochemical behaviour in a lithium ion battery. *Materials Chemistry and Physics*, 257:123461, 2021.

- [39] Gayatri Joshi, Jeevitesh K. Rajput, and L. P. Purohit. Improved stability of gas sensor by inclusion of Sb in nanostructured SnO₂ thin films grown on sodalime. *Journal of Alloys and Compounds*, 830:154659, 2020.
- [40] Deepak Punetha, Manoranjan Kar, and Saurabh Kumar Pandey. A new type low-cost, flexible and wearable tertiary nanocomposite sensor for room temperature hydrogen gas sensing. *Scientific Reports*, 10(1):2151, 2020.
- [41] Imad H. Kadhim, H. Abu Hassan, and Fuad T. Ibrahim. Hydrogen gas sensing based on nanocrystalline SnO₂ thin films operating at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(46):25599–25607, 2020.
- [42] Jayaraman Rajangam, Narahari N Palei, GSN Koteswara Rao, R Prakash, Sagili Varalakshmi, Haja Bava Bakrudeen, and Shruti Srivastava. Nanotherapeutics for diabetic cardiomyopathy using metal nanocomposites. In *Metal Nanocomposites in Nanotherapeutics for Oxidative Stress-Induced Metabolic Disorders*, pages 168–189. CRC Press, 2024.
- [43] Jingpi Gao, Yangyang Yan, Shegan Gao, Heying Li, Xiantao Lin, Ji Cheng, Yan Hu, Kaiyong Cai, Xiaozhi Zhang, and Jinghua Li. Heterogeneous cu₂o-sno₂ doped polydopamine fenton-like nanoenzymes for synergetic photothermal-chemodynamic antibacterial application. *Acta Biomaterialia*, 173:420–431, 2024.
- [44] Manmeet Kaur, Dixit Prasher, Anjana Sharma, Deepa Ghosh, and Ranjana Sharma. Natural sunlight driven photocatalytic dye degradation by biogenically synthesized tin oxide (sno₂) nanostructures using tinospora crispa stem extract and its anticancer and antibacterial applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(13):38869–38885, 2023.
- [45] Thi-Thuy-Nga Nguyen, Minoru Sasaki, Takayoshi Tsutsumi, Kenji Ishikawa, and Masaru Hori. Formation of spherical Sn particles by reducing SnO₂ film in floating wire-assisted H₂/Ar plasma at atmospheric pressure. *Scientific Reports*, 10(1):17770, 2020.

- [46] Edy Azrak, Wanghua Chen, Simona Moldovan, Sébastien Duguay, Philippe Pareige, and Pere Roca i Cabarrocas. Low-temperature plasma-assisted growth of core-shell GeSn nanowires with 30 % Sn. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(1):1220–1226, 2020.
- [47] Yefeng Feng, Chen Bai, Kaidan Wu, Huafeng Dong, Jin Ke, Xiping Huang, Deping Xiong, and Miao He. Fluorine-doped porous SnO₂@C nanosheets as a high performance anode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 843:156085, 2020.
- [48] Qiu-Ming Fu, Ji-Liang Peng, Zhi-Chao Yao, Hong-Yang Zhao, Zhi-Bin Ma, Hong Tao, Ya-Fang Tu, Yu Tian, Di Zhou, and Yi-Bo Han. Highly sensitive ultraviolet photodetectors based on ZnO/SnO₂ core-shell nanorod arrays. *Applied Surface Science*, 527:146923, 2020.
- [49] Liangliang Chu, Jing Zhang, Zisheng Wu, Chen Wang, Yuanyuan Sun, Shuying Dong, and Jianhui Sun. Solar-driven photocatalytic removal of organic pollutants over direct Z-scheme coral-branch shape Bi₂O₃/SnO₂ composites. *Materials Characterization*, 159:110036, 2020.
- [50] Pradeep P. Fulay Donald R. Askeland. *Essentials of Materials Science and Engineering - SI Version*. Cengage Learning, 2 edition, 2009.
- [51] Kenneth SW Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4):603–619, 1985.
- [52] C. Barry Carter and M. Grant Norton. *Sintering and Grain Growth*, pages 439–456. Springer New York, New York, NY, 2013.
- [53] Shahrom Mahmud, Mat Johar Abdullah, Ghanim A. Putrus, John Chong, and A. Karim Mohamad. Nanostructure of ZnO fabricated via french process and its correlation to electrical properties of semiconducting varistors. *Synthe-*

- sis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 36(2):155–159, 2006.
- [54] Suresh C. Pillai, John M. Kelly, Raghavendra Ramesh, and Declan E. McCormack. Advances in the synthesis of ZnO nanomaterials for varistor devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(20):3268–3281, 2013.
- [55] L. Levinson and H. Philipp. ZnO varistors for transient protection. *IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging*, 13(4):338–343, 1977.
- [56] N. Ieee standard for graphic symbols for electrical and electronics diagrams (including reference designation letters). *IEEE Std 315-1975 (Reaffirmed 1993)*, pages 1–176, 1975.
- [57] K Alexander Charles and NO Matthew. *Fundamentals of electric circuits*. McGraw-hill Education, 2017.
- [58] Robert W Erickson and Dragan Maksimovic. *Fundamentals of power electronics*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [59] Gordon E. Pike. *Semiconducting Polycrystalline Ceramics*, chapter 14. American Cancer Society, 2006.
- [60] Jinliang He. *Metal Oxide Varistors: From Microstructure to Macro-Characteristics*. John Wiley and Sons, 2019.
- [61] Anthony R West. *Solid state chemistry and its applications*, pages 83–95. John Wiley and Sons, 2014.
- [62] Danniely S. de Melo, M. R. C. Santos, Iêda M. G. Santos, L. E. B. Soledade, M. I. B. Bernardi, E. Longo, and A. G. Souza. Thermal and structural investigation of SnO₂/Sb₂O₃ obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(3):697–701, 2007.

- [63] T. K. GUPTA and R. L. COBLE. Sintering of ZnO: II, density decrease and pore growth during the final stage of the process*. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(9):525–528, 1968.
- [64] S. J. Park, K. Hirota, and H. Yamamura. Densification of nonadditive SnO₂ by hot isostatic pressing. *Ceramics International*, 11(4):158, 1985.
- [65] Keizo Uematsu, Zenzi Kato, Nozomu Uchida, and Katukazu Saito. Electrical conductivity of antimony-doped tin dioxide prepared by hot isostatic pressing. *Journal of the American Ceramic Society*, 70(7):C-142–C-143, 1987.
- [66] AC Antunes, SRM Antunes, SA Pianaro, MR Rocha, Elson Longo, and José Arana Varela. Nonlinear electrical behaviour of the SnO₂.CoO.Ta₂O₅ system. *Journal of materials science letters*, 17(7):577–579, 1998.
- [67] L. Railsback. An earth scientist's periodic table of the elements and their ions. *Geological Society of America Bulletin - Geol Soc Amer Bull*, 117, 2005.
- [68] J. A. Aguilar-Martínez, P. Zambrano-Robledo, S. García-Villarreal, M. B. Hernández, Edén Rodríguez, and L. Falcon-Franco. Effect of high content of Co₃O₄ on the structure, morphology, and electrical properties of (Cr,Sb)-doped SnO₂ varistors. *Ceramics International*, 42(6):7576–7582, 2016.
- [69] F. M. Filho, A. Z. Simões, A. Ries, I. P. Silva, L. Perazolli, E. Longo, and J. A. Varela. Influence of Ta₂O₅ on the electrical properties of ZnO- and CoO-doped SnO₂ varistors. *Ceramics International*, 30(8):2277–2281, 2004.
- [70] T. S. Zhang, L. B. Kong, X. C. Song, Z. H. Du, W. Q. Xu, and S. Li. Densification behaviour and sintering mechanisms of Cu- or Co-doped SnO₂: A comparative study. *Acta Materialia*, 62:81–88, 2014.
- [71] Mateus G. Masteghin, José A. Varela, and Marcelo O. Orlandi. Controlling the breakdown electric field in SnO₂ based varistors by the insertion of SnO₂ nanobelts. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(4):1535–1540, 2017.

- [72] Sara Tominc, Aleksander Rečnik, Zoran Samardžija, Goran Dražić, Matejka Podlogar, Slavko Bernik, and Nina Daneu. Twinning and charge compensation in Nb_2O_5 -doped SnO_2 -CoO ceramics exhibiting promising varistor characteristics. *Ceramics International*, 44(2):1603–1613, 2018.
- [73] Martin I. Miranda-López, E. A. Padilla-Zarate, M. B. Hernández, L. A. Falcón-Franco, S. García-Villarreal, L. V. García-Quiñonez, Patricia Zambrano-Robledo, A. Toxqui-Terán, and J. A. Aguilar-Martínez. Comparison between the use of Co_3O_4 or CoO on microstructure and electrical properties in a varistor system based on SnO_2 . *Journal of Alloys and Compounds*, 824:153952, 2020.
- [74] S. A. Pianaro, P. R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, and J. A. Varela. Electrical properties of the SnO_2 -based varistor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 9(2):159–165, 1998.
- [75] Martin I. Miranda-López, Aldo E. Mariño-Gámez, M. B. Hernández, P. F. Martínez-Ortiz, L. Falcon-Franco, S. García-Villarreal, L. García-Ortiz, and J. A. Aguilar-Martínez. Influence of MCO_3 (M=Ca, Sr, Ba)-doping on the non-ohmic properties of the ceramic varistor system SnO_2 - Co_3O_4 - Cr_2O_3 - Nb_2O_5 . *Ceramics International*, 2020.
- [76] Zheng Peng and Ling Xue Kong. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 92(6):1061 – 1071, 2007.
- [77] Nada Abbas and Duha S Shaker. Preparation and study of the effect of annealing temperature on the structural, optical, and morphological properties of nanocrystalline SnO_2 doped with cu. *Iraqi Journal of Industrial Research*, 8(2):28–40, 2021.
- [78] Duane Milton Moore. Roentgen, von laue, the braggs, x-ray diffraction, and the development of clay mineralogy. *Journal of Geological Education*, 35(1):28–32, 1987.

- [79] Myeongkyu Lee. *X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications*. CRC Press, 2017.
- [80] Clementina Dilim Igwebike-Ossi. X-ray techniques. *Failure analysis and prevention*, 10, 2017.
- [81] Wen Liang Tan and Christopher R McNeill. X-ray diffraction of photovoltaic perovskites: Principles and applications. *Applied Physics Reviews*, 9(2), 2022.
- [82] Bernard Dennis Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [83] Takeshi Egami and Simon JL Billinge. *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*. Newnes, 2012.
- [84] Andrei A Bunaciu, Elena Gabriela UdriŞTioiu, and Hassan Y Aboul-Enein. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4):289–299, 2015.
- [85] Asif Ali, Yi Wai Chiang, and Rafael M Santos. X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions. *Minerals*, 12(2):205, 2022.
- [86] L Fuentes. Introducción al método de rietveld. *Sociedad Mexicana de Cristalografía, AC, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, SC, México*, 2004.
- [87] Syed Nasimul Alam, Lailesh Kumar, Nidhi Sharma, Pallabi Bhuyan, and Sivateja Chinnam. Sample preparation techniques for electron microscopy 50 years of sem and beyond!
- [88] Anwar Ul-Hamid. *Components of the SEM*, pages 15–76. Springer International Publishing, Cham, 2018.

- [89] Weilie Zhou, Robert Apkarian, Zhong Lin Wang, and David Joy. *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)*, pages 1–40. Springer New York, New York, NY, 2007.
- [90] Weilie Zhou, Robert Apkarian, Zhong Lin Wang, and David Joy. Fundamentals of scanning electron microscopy (sem). *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, pages 1–40, 2007.
- [91] Azad Mohammed and Avin Abdullah. Scanning electron microscopy (sem): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, volume 2018, pages 7–9, 2018.
- [92] Weilie Zhou and Zhong Lin Wang. *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*. Springer science & business media, 2007.
- [93] Martin W. Goldberg. Chapter 7 immunolabeling for scanning electron microscopy (sem) and field emission sem. In *Introduction to Electron Microscopy for Biologists*, volume 88 of *Methods in Cell Biology*, pages 109–130. Academic Press, 2008.
- [94] John R Ferraro. *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [95] Bernhard Schrader. Raman spectrometers. In John C. Lindon, editor, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pages 1986–1992. Elsevier, Oxford, 1999.
- [96] B. M. Auer and J. L. Skinner. IR and Raman spectra of liquid water: Theory and interpretation. *The Journal of Chemical Physics*, 128(22), 06 2008. 224511.
- [97] J.R. Jones and L.L. Hench. Biomedical materials. In Franco Bassani, Gerald L. Liedl, and Peter Wyder, editors, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, pages 108–116. Elsevier, Oxford, 2005.

- [98] Rodney Loudon. Theory of the first-order raman effect in crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 275(1361):218–232, 1963.
- [99] Brigitte Wopenka and Jill Dill Pasteris. Raman intensities and detection limits of geochemically relevant gas mixtures for a laser raman microprobe. *Analytical Chemistry*, 59(17):2165–2170, 1987.
- [100] Max Born and Emil Wolf. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Elsevier, 2013.
- [101] Bernhard Schrader. *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*. John Wiley & Sons, 2008.
- [102] Andrzej Kudelski. Analytical applications of raman spectroscopy. *Talanta*, 76(1):1–8, 2008.
- [103] Richard L McCreery. *Raman spectroscopy for chemical analysis*. John Wiley & Sons, 2005.
- [104] Roberto Pilot, Raffaella Signorini, Christian Durante, Laura Orian, Manjari Bhamidipati, and Laura Fabris. A review on surface-enhanced raman scattering. *Biosensors*, 9(2), 2019.
- [105] Derek Albert Long and DA Long. *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, volume 8. Wiley Chichester, 2002.
- [106] Zheling Li, Libo Deng, Ian A. Kinloch, and Robert J. Young. Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres. *Progress in Materials Science*, 135:101089, 2023.
- [107] Susu Fang, Sai Duan, Xingzhi Wang, Sijie Chen, Li Li, Hua Li, Baichuan Jiang, Chuanhui Liu, Nanyang Wang, Lei Zhang, Xinglin Wen, Yagang Yao, Jun Zhang, Daiqian Xie, Yi Luo, and Weigao Xu. Direct characterization of shear phonons in layered materials by mechano-raman spectroscopy. *Nature Photonics*, 2023.

- [108] Mary Josephine McIvor, Preetam K. Sharma, Catherine E. Birt, Hayley McDowell, Shannon Wilson, Stephen McKillop, Jonathan G. Acheson, Adrian R. Boyd, and Brian J. Meenan. Direct monitoring of single-cell response to biomaterials by raman spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 32(12):148, 2021.
- [109] K. SIEGBAHN. Iii - beta-ray spectrometer theory and design. magnetic alpha-ray spectroscopy. high resolution spectroscopy. In KAI SIEGBAHN, editor, *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*, pages 79–202. Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [110] C. R. Brundle. The application of electron spectroscopy to surface studies. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(1):212–224, 01 1974.
- [111] S. Tougaard. Accuracy of the non-destructive surface nanostructure quantification technique based on analysis of the xps or aes peak shape. *Surface and Interface Analysis*, 26(4):249–269, 1998.
- [112] M. P. Seah. Data compilations: their use to improve measurement certainty in surface analysis by aes and xps. *Surface and Interface Analysis*, 9(2):85–98, 1986.
- [113] G. Greczynski and L. Hultman. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science*, 107:100591, 2020.
- [114] Josianne Lefebvre, Federico Galli, Claudia L. Bianchi, Gregory S. Patience, and Daria C. Boffito. Experimental methods in chemical engineering: X-ray photoelectron spectroscopy-xps. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(10):2588–2593, 2019.
- [115] D. Nanda Gopala Krishna and John Philip. Review on surface-characterization applications of x-ray photoelectron spectroscopy (xps): Recent developments and challenges. *Applied Surface Science Advances*, 12:100332, 2022.

-
- [116] Alberto Baldelli, Una Trivanovic, Timothy A. Sipkens, and Steven N. Rogak. On determining soot maturity: A review of the role of microscopy- and spectroscopy-based techniques. *Chemosphere*, 252:126532, 2020.
- [117] J.A. Greenwood. Three-dimensional surface topography: Stout and blunt, penton press isbn no. 1-8571-8026-7. *Tribology International*, 37(3):289–290, 2004.
- [118] R.E. Reason. Progress in the appraisal of surface topography during the first half-century of instrument development. *Wear*, 57(1):1–16, 1979.
- [119] Richard K Leach, Claudiu L Giusca, and Kazuya Naoi. Development and characterization of a new instrument for the traceable measurement of areal surface texture. *Measurement Science and Technology*, 20(12):125102, nov 2009.
- [120] Byoung Geun Moon, Na Young Park, Young Chan Ko, and Hyoung Jin Kim. Characterization of paper surfaces by friction profilometry. *BioResources*, 17(4), 2022.
- [121] Karol Grochalski, Michał Mendak, Michał Jakubowicz, Bartosz Gapiński, Natalia Swojak, Michał Wieczorowski, and Aleksandra Krawczyk. Differences in roughness parameter values from skid and skidless contact stylus profilometers. *Advances in Science and Technology. Research Journal*, 15(1):58–70, 2021.
- [122] Tom R Thomas. *Rough surfaces*. World Scientific, 1998.
- [123] Gaoliang Dai, Xiukun Hu, and Johannes Degenhardt. Bottom-up approach for traceable calibration of tip geometry of stylus profilometer. *Surface Topography: Metrology and Properties*, 10(1):015018, feb 2022.
- [124] X. Liu, S.T. Smith, and D.G. Chetwynd. Frictional forces between a diamond stylus and specimens at low load. *Wear*, 157(2):279–294, 1992.
- [125] Yiping Zhao, Gwo-Ching Wang, and Toh-Ming Lu. 4. - real-space surface profiling techniques. In *Characterization of Amorphous and Crystalline Rough*

- Surface: Principles and Applications*, volume 37 of *Experimental Methods in the Physical Sciences*, pages 63–82. Academic Press, 2001.
- [126] J. F. Song and Theodore V. Vorburger. Stylus profiling at high resolution and low force. *Appl. Opt.*, 30(1):42–50, Jan 1991.
- [127] ASME. Surface roughness, waviness, and lay. *Surface Texture*, 46.1, 1995.
- [128] Ray Fitzgerald, Klaus Keil, and Kurt F. J. Heinrich. Solid-state energy-dispersion spectrometer for electron-microprobe x-ray analysis. *Science*, 159(3814):528–530, 1968.
- [129] Mariah Batool, Andres O Godoy, Martin Birnbach, Dario R Dekel, and Jasna Jankovic. Evaluation of semi-automatic compositional and microstructural analysis of energy dispersive spectroscopy (eds) maps via a python-based image and data processing framework for fuel cell applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 170(5):054511, 2023.
- [130] Johannes A Österreicher, Clemens Simson, Alexander Großalber, Simon Frank, and Stefan Gneiger. Spatial lithium quantification by backscattered electron microscopy coupled with energy-dispersive x-ray spectroscopy. *Scripta Materialia*, 194:113664, 2021.
- [131] Zina-Sabrina Duma, Tuomas Sihvonen, Jouni Havukainen, Ville Reinikainen, and Satu-Pia Reinikainen. Optimizing energy dispersive x-ray spectroscopy (eds) image fusion to scanning electron microscopy (sem) images. *Micron*, 163:103361, 2022.
- [132] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas WM Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. springer, 2017.
- [133] Chityal Ganesh Kumar, Sujitha Pombala, Yedla Poornachandra, and Sankalp Vinod Agarwal. Chapter 4 - synthesis, characterization, and applications of nanobiomaterials for antimicrobial therapy. In Alexandru Mihai Grumezescu,

- editor, *Nanobiomaterials in Antimicrobial Therapy*, pages 103–152. William Andrew Publishing, 2016.
- [134] M. Scimeca, S. Bischetti, H. K. Lamsira, R. Bonfiglio, and E. Bonanno. Energy dispersive x-ray (edx) microanalysis: A powerful tool in biomedical research and diagnosis. *Eur J Histochem*, 62(1):2841, 2018. 2038-8306 Scimeca, Manuel Bischetti, Simone Lamsira, Harpreet Kaur Bonfiglio, Rita Bonanno, Elena Journal Article Italy Eur J Histochem. 2018 Mar 15;62(1):2841. doi: 10.4081/ejh.2018.2841.
- [135] Neha Verma, Vishal Sharma, Raj Kumar, R Sharma, MC Joshi, GR Umashathy, Sunil Ohja, and Sundeep Chopra. On the spectroscopic examination of printed documents by using a field emission scanning electron microscope with energy-dispersive x-ray spectroscopy (fe-sem-eds) and chemometric methods: application in forensic science. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 411:3477–3495, 2019.
- [136] Zefeng Yu, Jesse W. Werden, Nathan A. Capps, Kory D. Linton, and Adrien Couet. (s)tem/eds study of native precipitates and irradiation induced nb-rich platelets in high-burnup m5. *Journal of Nuclear Materials*, 544:152667, 2021.
- [137] A. Polini and F. Yang. 5 - physicochemical characterization of nanofiber composites. In Murugan Ramalingam and Seeram Ramakrishna, editors, *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*, pages 97–115. Woodhead Publishing, 2017.
- [138] A.S. Bhalla, Ruyan Guo, and Rustum Roy. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1):3–26, 2000.
- [139] A. E. Montes Mejía, M. I. Pech-Canul, M. B. Hernández, S. García-Villarreal, C. Gómez Rodríguez, and J. A. Aguilar-Martínez. Grain refinement and non-ohmic properties in (co, ta)-doped SnO₂ ceramics by Cr₂O₃ additions and the in situ formation of cocr₂o₄. *Applied Physics A*, 124(7):474, 2018.

- [140] J. A. Aguilar-Martínez, Edén Rodríguez, S. García-Villarreal, L. Falcon-Franco, and M. B. Hernández. Effect of Ca, Sr and Ba on the structure, morphology and electrical properties of (Co,Sb)-doped SnO₂ varistors. *Materials Chemistry and Physics*, 153:180–186, 2015.
- [141] Mohammad Maleki Shahraki, Mohammad Golmohammad, Iman Safaee, and Mehdi Delshad Chermahini. The control of abnormal grain growth in low-voltage SnO₂ varistors by microseed addition. *Ceram. Int.*, 44(3):3388–3393, 2018.
- [142] Mateus G. Masteghin, José A. Varela, and Marcelo O. Orlandi. Controlling the breakdown electric field in SnO₂ based varistors by the insertion of SnO₂ nanobelts. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(4):1535–1540, 2017.
- [143] Hongfeng Zhao, Wenxin Liang, Feng Wang, Yuanxiang Zhou, and Qingyun Xie. A low leakage current (co, mn, ta)-SnO₂ varistor tailored by doping with chromium for power grids. *Results in Physics*, 18:103314, 2020.
- [144] FJ Cervantes-Vallejo, KA Camarillo-Gómez, GI Pérez-Soto, JF Louvier-Hernandez, and H Orozco-Mendoza. Optimización del tiempo de calentamiento en un molde de respuesta rápida térmica mediante fem-msr-pso. *RIIIT. Revista internacional de investigación e innovación tecnológica*, 7(40):1–18, 2019.
- [145] J. Geurts, S. Rau, W. Richter, and F.J. Schmitte. Sno films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, ir reflectivity and x-ray diffraction studies. *Thin Solid Films*, 121(3):217–225, 1984.
- [146] Sumaira Mehraj, M. Shahnawaze Ansari, and Alimuddin. Annealed SnO₂ thin films: Structural, electrical and their magnetic properties. *Thin Solid Films*, 589:57–65, 2015.
- [147] Donald R Askeland and Wendelin J Wright. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage learning, 2017.