

**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<sub>2</sub> CON PROPIEDADES NO ÓHMICAS”**

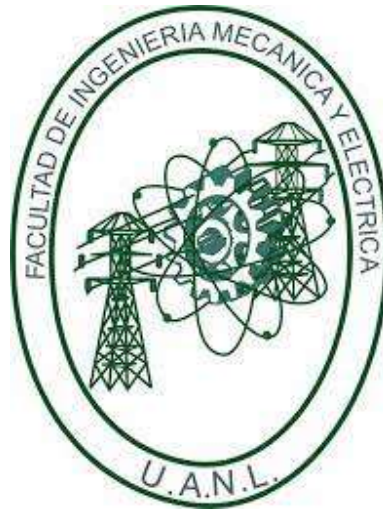
**POR:**

**MARÍA EUGENIA JUÁREZ HUITRÓN**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**MARZO 2026**

**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<sub>2</sub> CON PROPIEDADES NO ÓHMICAS”**

**POR:  
MARÍA EUGENIA JUÁREZ HUITRÓN**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**MARZO 2026**

**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 SnO<sub>2</sub> con propiedades no óhmicas”, realizada por la estudiante María Eugenia Juárez Huitrón, con número de matrícula 2033983, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctorado en Ingeniería de Materiales.

**El Comité de Evaluación de Tesis**

Dr. Josué Amilcar Aguilar Martínez  
Director

Dra. María Isabel Mendivil Palma  
Co-directora

Dr. René Fabián Cienfuegos Pelaes  
Revisor

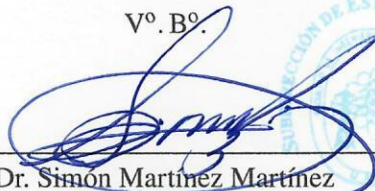
Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos  
Revisor

Dra. Marla Berenice Hernández Hernández  
Revisora

Dra. Laura Imelda García Ortiz  
Revisora

Dr. Martín Itzcóatl Miranda López  
Revisor

Vº. Bº.



Dr. Simon Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta núm. 374

Ciudad Universitaria, a 5 de marzo de 2026.

## **Agradecimientos**

Agradezco primeramente a Dios por ser mi sustento en todo momento y por brindarme la fortaleza, constancia y sabiduría necesarias para culminar esta etapa académica.

Expreso mi más profundo y sincero agradecimiento a mi asesor, el Dr. Josué, por la oportunidad de integrarme a este proyecto de investigación, así como por la confianza depositada en mí, su valiosa orientación académica y su permanente acompañamiento a lo largo del desarrollo de este trabajo. Su guía resultó fundamental para la consolidación de esta investigación.

Extiendo mi reconocimiento a los doctores que contribuyeron a mi formación durante las distintas etapas del doctorado, por sus aportaciones académicas, asesoría y valiosas enseñanzas, las cuales fortalecieron significativamente mi desarrollo profesional.

De manera especial, agradezco a la Dra. Isabel Mendívil por su disposición, orientación y apoyo constante durante el desarrollo de esta investigación. Asimismo, agradezco al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por facilitar el acceso a sus instalaciones, donde fue posible llevar a cabo procesos clave de deposición y caracterización que enriquecieron de manera sustancial este trabajo.

Expreso mi agradecimiento al Dr. Cue por su orientación, apoyo y acompañamiento académico durante este proceso. De igual forma, agradezco al Tecnológico de Monterrey por el acceso otorgado a sus instalaciones, en particular al laboratorio de películas delgadas, donde se desarrolló una parte esencial del trabajo experimental.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) y al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA), por brindarme un espacio de formación académica, científica y personal a lo largo de estos años de doctorado.

A mis compañeros de doctorado, Martín, Aldo, Erik y María, por su compañerismo, colaboración y apoyo durante este proceso, así como por los conocimientos compartidos y el acompañamiento en los momentos más exigentes de esta etapa.

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo económico otorgado durante la realización de mis estudios de doctorado, el cual fue fundamental para el desarrollo de esta investigación.

Finalmente, expreso mi agradecimiento a los miembros del jurado por sus valiosas observaciones, comentarios y sugerencias, las cuales contribuyeron significativamente al fortalecimiento de este trabajo.

*A mi querido esposo Octavio  
y mis amadas hijas Sofía y Elisa  
quienes han sido mi mayor fuente de apoyo y motivación  
Gracias por su amor, paciencia y comprensión*

## Índice General

<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>3</b>
1.1. Justificación .....	4
1.2. Hipótesis.....	5
1.3.1. Objetivo general .....	5
1.3.2. Objetivos específicos.....	6
<b>2. Antecedentes</b> .....	<b>8</b>
2.1. Varistores .....	8
2.1.1. Comportamiento electrónico de los varistores .....	9
2.1.2. Descripción general del SnO <sub>2</sub> .....	14
2.1.3. Formación de barreras de potencial .....	15
2.1.4. Importancia de los dopantes en un sistema cerámico .....	17
2.1.4 Aplicación de las reglas de Hume-Rothery en la síntesis de un varistor: Criterios de Solubilidad Sólida. ....	20
2.2. Películas delgadas.....	22
2.2.1. Técnicas de deposición de películas delgadas .....	23
2.2.2. Deposición de películas por fase física de vapor (PVD).....	25
2.2.3. Deposición mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia .....	27
2.2.5. Ventajas y desventajas de la deposición mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia.....	31
<b>3. Metodología</b> .....	<b>35</b>
3.1. Obtención del sistema cerámico .....	36
3.1.1. Homogenización de la mezcla en húmedo .....	38
3.1.2. Secado de la mezcla homogenizada .....	39
3.1.3. Conglomerados de polvos .....	40
3.1.4. Sinterización de las pastillas .....	42
3.2. Deposición de las películas delgadas mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia (Sputtering).....	44
3.2.1. Síntesis del target .....	44
3.2.2. Depósito del sistema cerámico en sustratos AZO .....	46

3.2.2.1.	Tratamiento térmico de las películas obtenidas.....	48
<b>4.</b>	<b>Técnicas de caracterización.....</b>	<b>52</b>
4.1.	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	52
4.2.	Difracción de rayos X (DRX).....	55
4.2.1.	Refinamiento Rietveld .....	59
4.3.	Microscopía de fuerza atómica (MFA).....	60
4.4.	Obtención de la curva J-E (propiedades eléctricas).....	63
4.5.	Análisis de densidad por el Método de Arquímedes.....	64
<b>5.</b>	<b>Resultados y discusiones .....</b>	<b>67</b>
5.1.	Selección de dopantes.....	67
5.1.1.	Difracción de rayos X .....	69
5.1.2.	Refinamiento Rietveld .....	72
5.1.3.	Microestructura .....	76
5.1.4.	Propiedades eléctricas.....	79
5.2.	Obtención de películas delgadas mediante pulverización catódica por magnetron de radiofrecuencia (Sputtering).....	91
5.3.1.	Difracción de rayos X .....	94
5.3.2.	Propiedades eléctricas.....	97
5.3.3.	Microestructura .....	102
5.3.4.	Análisis químico por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) .....	106
5.3.5.	Microscopía de fuerza atómica.....	108
<b>6.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>114</b>
6.1	Trabajo futuro.....	115
	<b>Referencias.....</b>	<b>117</b>

## Índice de Figuras

Figura 2.1. Esquema de protección de un equipo mediante un sistema varistor, donde se observa cómo el dispositivo limita el paso de sobretensiones eléctricas, resguardando los componentes sensibles. ....	10
Figura 2.2. Curva característica J–E de un varistor, destacando sus cuatro regiones de conducción (óhmica, pre-ruptura, ruptura y post-ruptura), fundamentales para comprender su funcionamiento eléctrico. ....	12
Figura 2.3 Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO <sub>2</sub> (fase casiterita), mostrando la disposición tetragonal de los átomos. ....	15
Figura 2.4. Modelo de defectos atómicos en el SnO <sub>2</sub> : se incluyen defectos intrínsecos y extrínsecos inducidos por dopantes (CoO y Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), responsables de la formación de barreras de potencial en los límites de grano. ....	16
Figura 2.5. Principales técnicas de preparación de películas delgadas (procesos en solución, en fase vapor y tratamientos superficiales), utilizadas para modificar propiedades estructurales y funcionales de los materiales. ....	24
Figura 2.6. Esquema del proceso de deposición física en fase vapor (PVD), ilustrando el transporte del material evaporado hacia el sustrato. ....	26
Figura 3.1. Diagrama general de la metodología experimental empleada para la obtención de películas delgadas, destacando las dos etapas principales: selección del sistema cerámico fuente y deposición mediante sputtering. ....	36
Figura 3.3. Molino planetario Pulverisette 7 empleado en la homogenización en húmedo de la mezcla cerámica; este proceso garantiza la dispersión uniforme de los polvos y la coherencia en las propiedades finales del material. ....	39
Figura 3.4. Horno de aire forzado utilizado para el secado de las mezclas homogenizadas, etapa crítica para eliminar la humedad residual y evitar defectos en las muestras. ....	40
Figura 3.5. Secuencia de pasos en la formación de conglomerados cerámicos: (a) pesaje de la mezcla, (b) adición del ligante (PVA) y (c) compactación del polvo;	

cada paso es clave para asegurar la integridad de las pastillas antes de la sinterización.....	41
Figura 3.6. Horno tubular empleado en el proceso de sinterización, donde las pastillas experimentan transformaciones estructurales que consolidan el material cerámico.	42
Figura 3.7. Curva térmica aplicada durante el ciclo de sinterización, mostrando las etapas de calentamiento, mantenimiento y enfriamiento que determinan la densificación final del sistema.....	43
Figura 3.8. Pastillas sinterizadas del sistema cerámico después del ciclo térmico, listas para su caracterización estructural, morfológica y eléctrica.....	43
Figura 3.10. Etapas de preparación del <i>target</i> cerámico para sputtering, incluyendo llenado con el material fuente, compactación y tratamiento térmico para otorgar cohesión a los polvos. ....	46
Figura 4.1. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB), donde se muestran los componentes principales que permiten generar y dirigir el haz de electrones hacia la muestra. ....	53
Figura 4.2. Señales emitidas durante la interacción del haz de electrones con la muestra, destacando electrones secundarios, retrodispersados y rayos X, fundamentales para obtener imágenes y análisis composicionales.....	54
Figura 4.3. Representación esquemática del proceso de generación de rayos X en un tubo, mostrando la interacción de electrones acelerados con el ánodo metálico. ....	56
Figura 4.4. Ejemplo del principio de interferencia de ondas en difracción de rayos X: (a) interferencia destructiva y (b) interferencia constructiva que cumple con la Ley de Bragg.....	57
Figura 4.5. Componentes principales de un difractómetro de rayos X, incluyendo la fuente, el goniómetro y el detector, empleados en la obtención de patrones cristalográficos. ....	58

Figura 4.6. Esquema de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica (AFM), mostrando la interacción entre el cantiléver, el láser y el detector durante el escaneo de la muestra.....	61
Figura 4.8. Equipo KEITHLEY modelo 2657A utilizado para medir propiedades eléctricas de los varistores, incluyendo curvas de corriente–voltaje (I–V) y comportamiento no lineal.....	63
Figura 5.1. Difractogramas de rayos X de las muestras sinterizadas con $V_2O_5$ , $Nb_2O_5$ , $Sb_2O_5$ y $Ta_2O_5$ , comparados con la fase estándar de $SnO_2$ (casiterita). Se confirma la ausencia de fases secundarias y la estabilidad de la matriz cerámica. ....	71
Figure 5.3. Micrografías SEM de las muestras sinterizadas: (a) S, (b) SV, (c) SNb, (d) SSb y (e) STa. Se observa distribución heterogénea de tamaños de grano y diferencias en la densificación según el dopante.....	78
Figura 5.4. Curvas características J–E de las muestras sinterizadas, donde se identifican comportamientos no óhmicos en S, SNb, SSb y STa, en contraste con la respuesta lineal de la muestra SV.....	80
Figura 5.5. Linealización de las curvas E–J para las muestras dopadas con iones pentavalentes, utilizada para estimar altura y anchura de las barreras de potencial en los límites de grano.....	81
Figura 5.6. Comparación entre dopantes según criterios de Hume-Rothery: (a) diferencias de radios iónicos y (b) diferencias de electronegatividad respecto al $Sn^{4+}$ . Se destaca la mayor compatibilidad del $Nb^{5+}$ . ....	86
Figura 5.7. Tendencia entre el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ) y las características de los cationes dopantes, mostrando que menores discrepancias en radio iónico y electronegatividad conducen a mayor $\alpha$ .....	89
Figura 5.8. Difractogramas de las películas delgadas depositadas sobre sustratos AZO, confirmando la presencia de la fase casiterita y evidenciando orientación preferencial en algunos planos cristalinos. ....	95

Figura 5.9. Curvas J–E de las películas depositadas, donde las muestras M2, M3, M7 y M8 exhiben comportamiento no lineal, mientras que las demás muestran respuesta óhmica.....	98
Figura 5.10. Micrografías SEM de las películas M2, M3, M7 y M8, que presentaron propiedades no óhmicas, evidenciando superficies homogéneas, pero con microgrietas asociadas a tensiones residuales.....	103
Figura 5.11. Micrografías SEM de las películas M1, M4, M5 y M6, que no presentaron propiedades no lineales, mostrando superficies uniformes, pero con diferencias microestructurales respecto a las muestras activas. ....	105
Figura 5.12. Mapeo químico por SEM-EDS de la muestra M3, revelando la distribución homogénea de los elementos constituyentes en la película depositada. ....	107
Figura 5.13. Imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de la muestra M8, mostrando la rugosidad superficial de la película. Este parámetro se correlaciona con el comportamiento no lineal de las películas.....	109

## Índice de Tablas

Tabla 3.1. Condiciones de operación del equipo durante el depósito de las películas sobre sustratos de AZO.....	47
Tabla 5.1. Datos obtenidos del Refinamiento Rietveld aplicado a las muestras sinterizadas.....	73
Tabla 5.2. Tamaño de grano promedio ( $\bar{G}$ ), densidad medida ( $\rho$ ), densidad relativa ( $pre$ ) y porosidad ( $P$ ) de las muestras sinterizadas. ....	77
Tabla 5.3. Coeficiente no lineal ( $\alpha$ ), campo eléctrico de ruptura ( $E_B$ ), corriente de fuga ( $L_K$ ), y altura ( $\phi_B$ ) y anchura ( $\beta^{-1}$ ) de la barrera de potencial. ....	82
Tabla 5.4. Valencia, radios iónicos ( $\text{\AA}$ ), diferencia de radios con $\text{Sn}^{+4}$ (%), electronegatividad y diferencia de electronegatividad con $\text{Sn}^{+4}$ (%) de los elementos. ....	84
Tabla 5.5. Condiciones de operación del equipo durante el depósito de las películas en sustrato de AZO.....	93
Tabla 5.6. Coeficiente no lineal ( $\alpha$ ), campo eléctrico de ruptura ( $E_B$ ) y corriente de fuga ( $L_K$ ) para las muestras M2, M3 M7 y M8.....	100
Tabla 5.7. Rugosidad promedio ( $R_a$ ) y altura promedio. ....	110

## Resumen

En este trabajo de tesis se investigó la viabilidad de transformar un varistor cerámico convencional en forma de tableta, basado en SnO<sub>2</sub>, en un dispositivo varistor en forma de película delgada.

En una primera etapa, se evaluó el efecto de diferentes óxidos dopantes en matrices cerámicas de SnO<sub>2</sub> con el objetivo de identificar el sistema más prometedor para aplicaciones eléctricas no lineales. Los óxidos analizados fueron V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Como resultado, se seleccionó el sistema dopado con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, cuya composición óptima fue: 98.90 mol% SnO<sub>2</sub>, 1 mol% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.05 mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, al presentar el mejor desempeño eléctrico y microestructural.

En la segunda etapa, se sintetizó un *target* con la composición seleccionada, el cual se utilizó para la deposición de películas delgadas con propiedades no óhmicas mediante la técnica de pulverización catódica por magnetron de radiofrecuencia (*RF Magnetron Sputtering*).

Las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (MFA), con el fin de analizar su estructura cristalina, morfología superficial, rugosidad y espesor. Asimismo, se evaluaron sus propiedades eléctricas para determinar su comportamiento no lineal.

Los resultados indicaron que es factible la fabricación de varistores en forma de película delgada a base de SnO<sub>2</sub> mediante la técnica *Sputtering*, conservando propiedades eléctricas no lineales comparables a las del sistema cerámico fuente. No obstante, se identificaron áreas de oportunidad para optimizar los parámetros de deposición y mejorar el rendimiento, lo que abre la posibilidad de ampliar el campo de aplicación de estos dispositivos en sistemas de protección electrónica avanzados.

# Capítulo 1: Introducción

## 1. Introducción

La creciente demanda de dispositivos electrónicos más compactos y eficientes ha impulsado la búsqueda de nuevos materiales y tecnologías capaces de proteger estos equipos frente a fluctuaciones abruptas de energía. En este contexto, los varistores, dispositivos semiconductores de resistencia variable con comportamiento no lineal corriente-voltaje, juegan un papel fundamental. Su capacidad para limitar el voltaje excesivo depende directamente del coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ): cuanto mayor sea este valor, más eficiente será el varistor en su función de protección [1].

Tradicionalmente, el óxido de zinc (ZnO) ha sido el material más utilizado en la fabricación de varistores [2, 3] No obstante, otros óxidos como el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) [4, 5], el trióxido de wolframio (WO<sub>3</sub>) [6] y, particularmente, el dióxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) [7], han mostrado un gran potencial como alternativas viables. El SnO<sub>2</sub> destaca por su capacidad de exhibir propiedades varistoras incluso con bajos niveles de dopaje [8, 9].

Diversos estudios han demostrado que la adición de dopantes como Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en sistemas cerámicos a base de SnO<sub>2</sub> mejora la densificación y favorece la formación de barreras de potencial en los límites de grano, responsables del comportamiento no lineal [10-14].

En este sentido, los varistores no solo cumplen una función técnica esencial en la protección de circuitos frente a sobrecargas eléctricas, sino que también tienen un impacto positivo en la sostenibilidad ambiental. Al limitar eficazmente el paso de corrientes excesivas, prolongan la vida útil de los dispositivos electrónicos, reduciendo la necesidad de reemplazos frecuentes. Esta durabilidad contribuye directamente a la disminución en la generación de residuos electrónicos, que son una de las principales fuentes de contaminación tecnológica. Además, al minimizar fallos prematuros en equipos electrónicos, se evita el consumo innecesario de recursos naturales y energía asociados a la fabricación de nuevos

componentes, lo que favorece un uso más responsable de los recursos y una reducción en el desperdicio de materiales.

El desarrollo de varistores de película delgada representa un avance importante hacia la miniaturización de dispositivos de protección [15]. Para ello, se requiere el uso de técnicas avanzadas de deposición como la pulverización catódica asistida por magnetrón (Sputtering), que permite obtener películas con control de composición, espesor y microestructura [16, 17].

Este trabajo de investigación propone el desarrollo de películas delgadas con comportamiento no óhmico a partir de un sistema cerámico basado en  $\text{SnO}_2$  dopado con  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y pentóxidos de Nb, V, Sb o Ta, utilizando la técnica de Sputtering sobre sustratos conductores AZO.

### 1.1. Justificación

Aunque existen diversos sistemas cerámicos que ofrecen protección frente a sobretensiones, el dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) se perfila como un material altamente prometedor para la fabricación de varistores, debido a su estabilidad térmica, comportamiento eléctrico no lineal y su facilidad para ser dopado con óxidos metálicos. Además, su estructura cristalina tipo rutilo y sus propiedades semiconductoras lo hacen ideal para aplicaciones que requieren materiales robustos y de alta eficiencia. Una ventaja significativa del  $\text{SnO}_2$  frente a otros materiales tradicionales, como el  $\text{ZnO}$ , es su capacidad para mantener un buen desempeño eléctrico incluso con bajas concentraciones de dopantes, lo que favorece la estabilidad química y la integración en sistemas miniaturizados.

El presente trabajo tiene como objetivo identificar la combinación óptima de dopantes que maximice el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ) en sistemas cerámicos a base de  $\text{SnO}_2$ , con el fin de diseñar un material precursor adecuado para la obtención de películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica por magnetrón (Sputtering). Este método permite un control preciso sobre la

microestructura y espesor de las películas, lo cual es fundamental para obtener dispositivos funcionales a escala micrométrica.

La aplicación de estas películas en dispositivos electrónicos representa una alternativa tecnológica de gran relevancia para la protección contra picos de voltaje en circuitos de baja y media potencia. Su integración en componentes como sensores, módulos de comunicación, fuentes de alimentación o sistemas embebidos permitiría una protección eficaz con un tamaño reducido, lo que es especialmente valioso en la industria de la microelectrónica y la electrónica de consumo. Al reemplazar varistores tradicionales en forma de pastilla por versiones en película delgada, se favorece la miniaturización de los dispositivos, se mejora la eficiencia energética y se reduce el volumen y peso de los sistemas electrónicos, facilitando su integración en arquitecturas más compactas.

Finalmente, esta propuesta también tiene un impacto ambiental favorable, ya que la mejora en la vida útil de los dispositivos electrónicos contribuye a una menor generación de residuos tecnológicos y promueve un uso más eficiente de los recursos materiales y energéticos, lo cual es coherente con los principios de sostenibilidad en la industria electrónica moderna.

## 1.2. Hipótesis

El método de pulverización catódica por magnetrón permite la obtención de películas delgadas a base del sistema cerámico 98.9% SnO<sub>2</sub> - 1% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - 0.05%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 0.05% X (X = V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), cuyo coeficiente de no linealidad es comparable al del sistema cerámico original.

## 1.3. Objetivos

### 1.3.1. Objetivo general

Desarrollar películas delgadas con comportamiento no lineal mediante la técnica de pulverización catódica por magnetrón, utilizando un sistema cerámico basado en SnO<sub>2</sub> dopado con óxidos metálicos pentavalentes (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

### 1.3.2. Objetivos específicos

- Determinar la composición óptima del sistema cerámico para la obtención de películas delgadas.
- Sintetizar los compuestos cerámicos a base de SnO<sub>2</sub> con propiedades no óhmicas.
- Depositar películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia (Sputtering).
- Caracterizar las películas obtenidas mediante difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido y propiedades eléctricas.
- Someter las películas obtenidas a un tratamiento térmico para su posterior caracterización y evaluar el efecto del tratamiento térmico sobre el comportamiento eléctrico de las películas.

# Capítulo 2: Antecedentes

## 2. Antecedentes

En este capítulo se abordan los fundamentos teóricos y antecedentes experimentales relacionados con los dispositivos varistores, poniendo especial énfasis en aquellos sistemas basados en dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ). Asimismo, se analizan los dopantes comúnmente empleados para inducir el comportamiento eléctrico no lineal, sus efectos sobre la microestructura del material y su impacto en el desempeño eléctrico.

### 2.1. Varistores

Un varistor es un dispositivo semiconductor de resistencia variable que exhibe un comportamiento eléctrico no lineal de intensidad-voltaje, es decir, no sigue la ley de Ohm. La función principal de un varistor es permitir la conducción de una corriente significativamente mayor cuando el voltaje excede cierto umbral. Estos dispositivos se utilizan en circuitos eléctricos para proteger contra sobrecorrientes [18]. Además de su función protectora, los varistores desempeñan un papel crucial en la preservación de la integridad operativa de componentes electrónicos sensibles, como microcontroladores, sensores y dispositivos de señal. Su uso es especialmente relevante en equipos médicos, sistemas de telecomunicaciones y plataformas industriales automatizadas, donde las fallas por transitorios eléctricos podrían comprometer la seguridad o la eficiencia del sistema.

Desde una perspectiva ambiental, los varistores también contribuyen a la sostenibilidad tecnológica al reducir la frecuencia de fallos en dispositivos electrónicos. Al evitar el deterioro prematuro de componentes, disminuyen la generación de residuos electrónicos, lo que favorece un entorno más limpio y un ciclo de vida más prolongado de los equipos.

Existen diversos tipos de varistores, clasificados principalmente según el material semiconductor base. Entre los más comunes se encuentran los varistores de óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), ampliamente utilizados debido a su capacidad de absorción de energía y su marcado comportamiento no lineal. Estos dispositivos fueron

desarrollados por Matsuoka en 1968, empleando manganeso y cobalto como dopantes para inducir la formación de barreras de potencial en los límites de grano. Sin embargo, la necesidad de incorporar una cantidad considerable de dopantes a la matriz cerámica representa una desventaja significativa, ya que con el tiempo conduce a una inestabilidad química, la cual provoca la degradación progresiva del dispositivo [19].

Además del sistema tradicional a base de óxido de zinc (ZnO), la literatura científica reporta una variedad de materiales alternativos para la fabricación de varistores. Entre ellos destacan, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el carburo de silicio (SiC), compuestos a base de  $\text{BaTiO}_3$  y dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ). Estos materiales han sido estudiados por su capacidad para operar en condiciones exigentes de alta frecuencia, temperatura o integración en microdispositivos.

Particularmente, el  $\text{SnO}_2$  ha despertado un creciente interés debido a que ofrece un comportamiento no lineal comparable al del ZnO, pero con ventajas estructurales y funcionales: no presenta fases secundarias [20], posee una mayor estabilidad térmica y es compatible con técnicas de deposición para la obtención de películas delgadas. Estas cualidades lo convierten en un candidato prometedor para aplicaciones miniaturizadas y para la integración directa en componentes electrónicos avanzados.

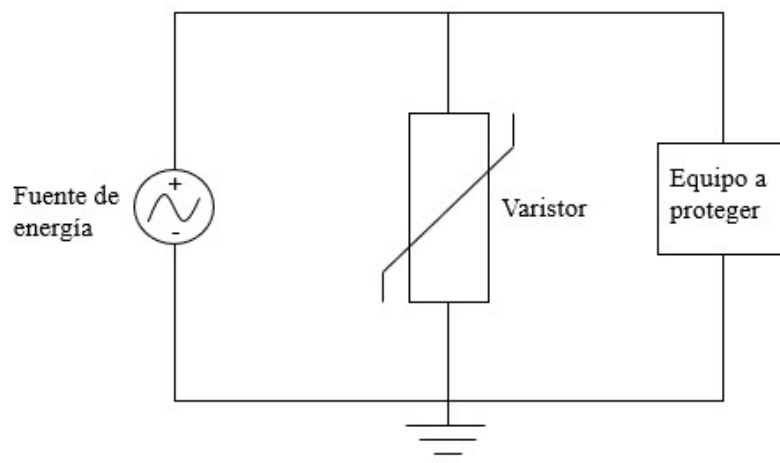
En cuanto a su presentación física, los varistores pueden encontrarse en forma de pastillas cerámicas (bulk) o películas delgadas, dependiendo de los requisitos del voltaje de operación, la disipación de energía y el grado de integración del dispositivo electrónico.

#### 2.1.1. Comportamiento electrónico de los varistores

Los varistores son componentes electrónicos de resistencia variable, que se conectan en paralelo en los circuitos electrónicos de los equipos que se buscan proteger, los cuales han sido diseñados específicamente para esta función. Los varistores se caracterizan por tener una alta resistencia cuando no hay

sobrecarga presente, lo que significa que el varistor opera en modo resistivo. Sin embargo, cuando ocurre una sobrecarga, la resistencia del varistor disminuye rápidamente en cuestión de nanosegundos, permitiendo que la corriente fluya a través del varistor, lo que indica que está operando en modo conductivo.

En la Figura 2.1, se muestra una curva de comportamiento de la protección de un equipo utilizando un varistor conectado en paralelo en el circuito eléctrico. Cuando se utiliza un varistor en condiciones normales, está sometido a un voltaje que se encuentra por debajo de su voltaje de ruptura característico, lo que ocasiona un flujo de corriente muy bajo, conocido como corriente de fuga. Sin embargo, cuando el voltaje aplicado supera el voltaje de ruptura, el varistor se convierte en un conductor altamente efectivo y permite que una corriente significativa fluya a través de él hacia tierra, antes de que cause daño al circuito. En esta situación, el varistor exhibe un comportamiento no lineal [21]. Este tipo de comportamiento no lineal es esencial, por ejemplo, en fuentes de alimentación conmutadas, donde es necesario suprimir picos de voltaje de forma inmediata para evitar fallos catastróficos en componentes electrónicos de precisión.



**Figura 2.1.** Esquema de protección de un equipo mediante un sistema varistor, donde se observa cómo el dispositivo limita el paso de sobretensiones eléctricas, resguardando los componentes sensibles.

El comportamiento eléctrico de un sistema varistor se puede describir mediante la relación empírica de la ley de potencia, que se expresa mediante la siguiente ecuación:

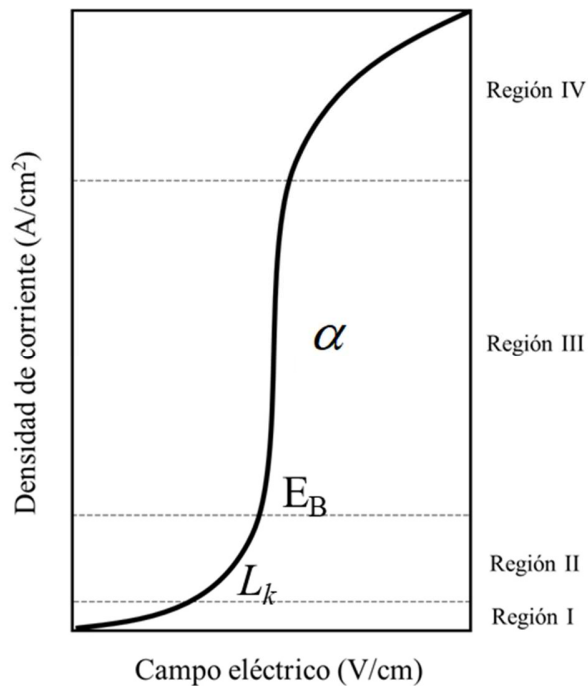
$$J = KE^\alpha \quad (1)$$

donde,  $J$  es la densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>),  $K$  es una constante relacionada con la microestructura del material,  $E$  es el campo eléctrico aplicado (V/cm) y  $\alpha$  es el coeficiente de no-linealidad (número adimensional),[11]. El grado de no-linealidad  $\alpha$  se puede calcular utilizando la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{\log(J_2 / J_1)}{\log(E_2 / E_1)} \quad (2)$$

Este coeficiente puede calcularse a partir de la curva característica voltaje-corriente ( $J-E$ ) del sistema varistor, específicamente en la región no lineal. Dicha curva presenta una forma característica que se divide en cuatro regiones fundamentales, cada una asociada con un régimen específico de conducción eléctrica. Estos regímenes están determinados por fenómenos físicos que tienen lugar en la microestructura del material, particularmente en los límites de grano, donde se generan barreras de potencial que controlan el paso de la corriente.

Este comportamiento está representado gráficamente en la Figura 2.2, la cual ilustra de forma clara las cuatro regiones que definen la respuesta eléctrica del varistor. En esta figura, es posible identificar cuatro regiones importantes de este sistema [22].



**Figura 2.2.** Curva característica J–E de un varistor, destacando sus cuatro regiones de conducción (óhmica, pre-ruptura, ruptura y post-ruptura), fundamentales para comprender su funcionamiento eléctrico.

A continuación, se presenta una descripción detallada de cada una de estas regiones.

- Región I – Región óhmica

En esta fase inicial, el varistor se comporta como un resistor lineal convencional, donde la densidad de corriente ( $J$ ) es directamente proporcional al campo eléctrico ( $E$ ), cumpliendo con la ley de Ohm. En este régimen, las corrientes involucradas son extremadamente bajas ( $J < 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ), y la energía del sistema no es suficiente para activar mecanismos de transporte no lineales. La estructura del material permanece estable y no se evidencian procesos de ionización o despolarización en los límites de grano. Esta región representa el estado de reposo del varistor, ideal cuando no hay perturbaciones en el sistema eléctrico.

- Región II – Región de pre-ruptura

A medida que el voltaje aplicado aumenta, el sistema ingresa en una región de transición. Aunque todavía no se observa una conducción significativa, empiezan a activarse mecanismos internos que preparan al material para su comportamiento no lineal. En particular, se genera una acumulación de cargas en los límites de grano que incrementa la energía de las barreras de potencial tipo Schottky. Estas barreras aún son suficientemente altas como para restringir la conducción, pero su debilitamiento progresivo es evidente. Esta región suele ser corta en materiales optimizados, pero su comprensión es crucial para el diseño de sistemas de respuesta rápida.

- Región III – Región de ruptura o de operación

Esta es la región funcional del varistor, donde ocurre la ruptura controlada de las barreras de potencial. En este punto, incluso un leve aumento en el voltaje provoca un incremento exponencial en la densidad de corriente. Este comportamiento altamente no lineal es el que hace del varistor un dispositivo de protección eficiente frente a sobretensiones.

En esta zona se definen dos parámetros fundamentales:

- El coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ), que indica el grado con el cual el varistor responde a un incremento de voltaje. A mayor  $\alpha$ , mayor es la capacidad del material para limitar el paso de corriente abruptamente.
- El campo eléctrico de ruptura ( $E_B$ ), que representa el umbral mínimo de campo eléctrico necesario para iniciar la conducción no lineal significativa.

Estos parámetros están directamente influenciados por la microestructura del material: el tamaño de grano, la distribución de dopantes, la presencia de fases secundarias, la densificación, entre otros. Un diseño adecuado permite lograr valores elevados de  $\alpha$  y un  $E_B$  ajustado al voltaje de operación deseado.

- Región IV – Región de post-ruptura

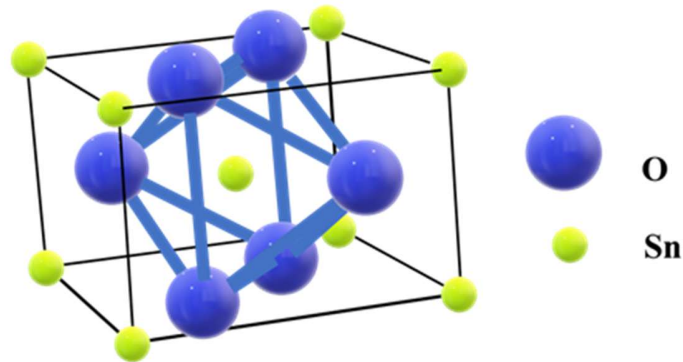
Finalmente, si el voltaje sigue aumentando más allá del rango de operación segura, el material entra en una región donde la resistencia vuelve a ser baja, pero ahora con una densidad de corriente muy alta ( $J > 10^3 \text{ A/cm}^2$ ). Aunque el sistema retorna a un régimen aparentemente lineal, esto ocurre porque las barreras han colapsado completamente, y el material ya no actúa como protector. En este punto, existe un riesgo real de daño térmico, degradación estructural o destrucción del dispositivo, especialmente si el varistor no es sustituido o si no se elimina la causa de la sobretensión.

Como se ha destacado, los parámetros  $\alpha$  y  $E_B$  son esenciales para la selección y caracterización de varistores: ya que un alto coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ) garantiza una respuesta eficaz ante transitorios de voltaje, ya que limita el paso de corriente con gran precisión, protegiendo circuitos sensibles. Mientras que un campo de ruptura ( $E_B$ ) adecuado permite ajustar el umbral de activación del dispositivo según el tipo de aplicación, ya sea en baja, media o alta tensión.

Por tanto, el análisis de la curva  $V-I$  no solo proporciona información sobre el rendimiento del dispositivo, sino que también permite evaluar la calidad del material, la eficiencia del dopaje y la eficacia del proceso de sinterización o deposición.

#### 2.1.2. Descripción general del SnO<sub>2</sub>

A continuación, se da una descripción general del SnO<sub>2</sub>, que es el material base en este trabajo de investigación para la fabricación de varistores. El dióxido de estaño es un semiconductor tipo n, que presenta una estructura cristalina tetragonal del tipo rutilo. Su grupo espacial es  $D_{4h}^{14}$  [P42 / mnm], donde los iones Sn se encuentran hexacoordinados y los átomos de oxígeno están tri-coordinados, formando una relación de coordinación 6:3. Debido a su estructura tetragonal simple, los parámetros de la red cristalina son  $a = b = 4.738 \text{ \AA}$ ,  $c = 0.3186 \text{ nm}$  y la relación  $c/a = 0.673$ . La figura 2.3 muestra una representación de la celda unitaria correspondiente a la estructura cristalina del SnO<sub>2</sub> [14].



**Figura 2.3** Celda unitaria de la estructura cristalina del  $\text{SnO}_2$  (fase casiterita), mostrando la disposición tetragonal de los átomos.

La introducción de defectos en la red cristalina del  $\text{SnO}_2$  puede proporcionar una explicación en su comportamiento como varistor. Estos defectos desempeñan un rol importante al ser los responsables de la formación de barreras de potencial tipo Schottky en los límites de los granos. Estas barreras actúan como zonas de alta impedancia a bajos voltajes y se colapsan abruptamente una vez que se alcanza un umbral de campo eléctrico, dando lugar a una conducción significativa.

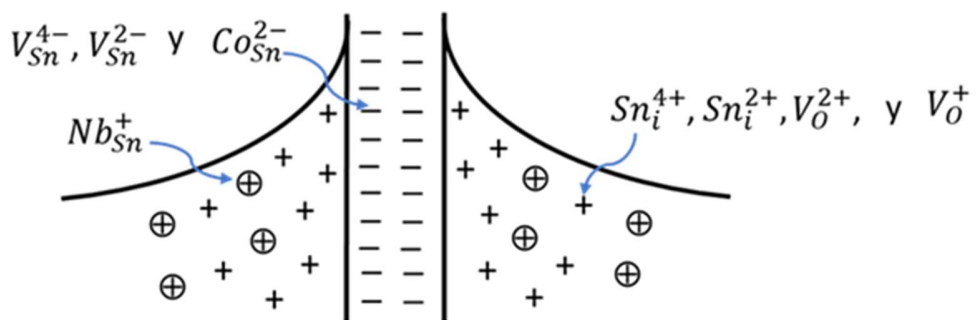
### 2.1.3. Formación de barreras de potencial

La formación de barreras de potencial en los límites de grano es el mecanismo clave que confiere a los varistores basados en  $\text{SnO}_2$  su comportamiento no lineal característico en la curva intensidad-voltaje. En este fenómeno intervienen principalmente dos factores físicos que influyen en la generación de dichas barreras: La presencia de vacantes de oxígeno, y La existencia de estados electrónicos superficiales en los límites de los granos.

Las vacantes de oxígeno ( $V_O$ ) actúan como donantes electrónicos, generando regiones con carga neta negativa que se estabilizan mediante la presencia de defectos de carga positiva (como intersticiales de estaño o dopantes metálicos). Esta acumulación de cargas opuestas a ambos lados del límite de grano da lugar

a una zona de depleción y, en consecuencia, a una barrera tipo Schottky que restringe el paso de corriente a bajos campos eléctricos.

Considerando estas interacciones, se ha propuesto un modelo de defecto atómico para explicar la formación de las barreras en varistores basados en  $\text{SnO}_2$ . Este modelo contempla tanto defectos intrínsecos (vacantes, intersticiales y sustituciones) como defectos extrínsecos, generados por dopantes como  $\text{CoO}$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . La Figura 2.4 ilustra los distintos tipos de defectos asociados al  $\text{SnO}_2$ , así como su contribución al proceso de formación de las barreras de potencial en los límites de grano [13, 23].



**Figura 2.4.** Modelo de defectos atómicos en el  $\text{SnO}_2$ : se incluyen defectos intrínsecos y extrínsecos inducidos por dopantes ( $\text{CoO}$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), responsables de la formación de barreras de potencial en los límites de grano.

El dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) es un semiconductor tipo n de banda ancha, cuya conducción eléctrica está determinada por la presencia de defectos puntuales, los cuales actúan como donantes o aceptores dependiendo de su naturaleza y ubicación en la red cristalina. Sin un proceso de sinterización eficiente, el  $\text{SnO}_2$  tiende a exhibir baja densificación, razón por la cual ha sido empleado como material sensor de gases, ya que su porosidad favorece la interacción con especies químicas presentes en el ambiente [24].

En sistemas cerámicos, el uso de dopantes es esencial para controlar y optimizar las propiedades eléctricas del material. Estos aditivos modifican la microestructura, la distribución de carga, y la formación de defectos, lo que a su vez determina el comportamiento como varistor. En general, un sistema cerámico funcional está constituido por una matriz base (en este caso,  $\text{SnO}_2$ ) y un conjunto de aditivos secundarios, cuya función es inducir los fenómenos físicos necesarios —como la formación de barreras de potencial, la mejora de la sinterización o la estabilización química— para lograr las propiedades deseadas en función de la aplicación específica [25, 26].

#### 2.1.4. Importancia de los dopantes en un sistema cerámico

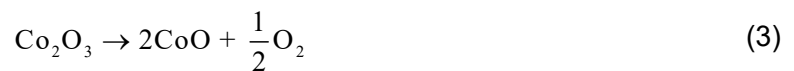
El  $\text{SnO}_2$ , por sí solo, presenta limitaciones para su uso directo como material base en varistores debido a su baja densificación y a la falta de propiedades eléctricas no lineales adecuadas. Por esta razón, su aplicación como material funcional en sistemas cerámicos requiere la incorporación de dopantes específicos, los cuales desempeñan funciones críticas en la obtención de una microestructura controlada, barreras de potencial efectivas y una conductividad eléctrica óptima.

Diversos estudios han reportado la influencia de distintos dopantes sobre las propiedades estructurales y eléctricas del  $\text{SnO}_2$ . En particular, se ha demostrado que la adición de  $\text{CoO}$  favorece una alta densificación del sistema, mientras que la incorporación de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  contribuye de manera significativa a la mejora de las propiedades eléctricas del varistor [27]. De forma similar, otros trabajos han señalado que la adición de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{MnO}_2$  incrementa la densidad del material y mejora su comportamiento no lineal, efecto que se asocia principalmente a modificaciones en la microestructura [28].

##### 2.1.3.1 Clasificación funcional de los dopantes

Los dopantes adicionados en un sistema cerámico basado en  $\text{SnO}_2$  se pueden clasificar, de manera general, en tres categorías funcionales: dopantes promotores de sinterización, dopantes tipo aceptor y dopantes tipo donante.

Dopantes promotores de sinterización: Entre los dopantes que mejoran el proceso de sinterización destaca el CoO. Durante el tratamiento térmico, el SnO<sub>2</sub> tiende a descomponerse y volatilizarse parcialmente, lo cual dificulta alcanzar una microestructura densa. Para contrarrestar este efecto, se ha establecido que la adición de 0.3 mol% de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permite obtener una densidad relativa cercana al 98% de la densidad teórica del SnO<sub>2</sub> [29]. Un análisis termogravimétrico muestra que el Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se descompone a 950 °C, generando CoO y liberando oxígeno de acuerdo con la siguiente reacción:



Debido a que el radio iónico de Co<sup>2+</sup> (0.074 nm) es muy similar al de Sn<sup>4+</sup> (0.071 nm), el ion de cobalto puede sustituir al estaño en la red, generando vacantes de oxígeno que favorecen la difusión iónica y el crecimiento de grano. Estas vacantes también contribuyen a la formación de barreras de potencial en los límites de grano, fenómeno clave en el comportamiento no lineal del material. Adicionalmente, se ha observado que, comparado con el MnO, el sistema dopado con CoO presenta una microestructura más homogénea [30].

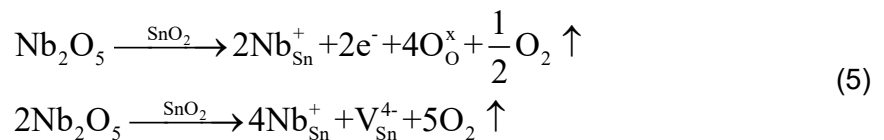
Dopantes tipo aceptor: Los óxidos semiconductores de tipo p, como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoO, actúan como dopantes aceptores, cuya función principal es incrementar la concentración de oxígeno en los límites de grano. Esta acumulación de especies oxidadas, como O<sup>-</sup> y O<sup>2-</sup>, favorece la formación de zonas de depleción y barreras Schottky más eficaces, lo cual resulta en valores más altos de coeficiente de no linealidad (α) y de campo eléctrico de ruptura (E<sub>B</sub>) [20, 27, 31].

Diversos estudios han analizado la influencia del contenido de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en sistemas varistores SnO<sub>2</sub>-(Co,Mn). En particular, se ha reportado que la incorporación de este dopante conduce a un incremento del campo eléctrico de ruptura (E<sub>B</sub>), mientras que la densidad relativa del material tiende a disminuir conforme aumenta la concentración de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Asimismo, se ha observado que el coeficiente de no linealidad (α) permanece prácticamente constante para contenidos intermedios del dopante, pero presenta una mejora significativa a

concentraciones más elevadas [32, 33]. Estos resultados evidencian que el efecto del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre el comportamiento eléctrico del varistor está fuertemente ligado a su concentración y a los cambios microestructurales inducidos en el sistema cerámico.

De manera complementaria, otros trabajos han señalado que la adición de hasta 0.05 mol% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  favorece la generación de sitios activos en los límites de grano, los cuales facilitan la adsorción de especies  $\text{O}'$  y  $\text{O}''$ . Dichas especies desempeñan un papel clave en la formación de barreras de potencial más eficientes, contribuyendo directamente al comportamiento no óhmico característico de los varistores basados en  $\text{SnO}_2$  [34].

**Dopantes tipo donante.** Entre los dopantes tipo donante más comúnmente empleados en sistemas varistores basados en  $\text{SnO}_2$  se encuentran óxidos de metales de alta valencia, como  $\text{Nb}^{5+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$ , cuyos radios iónicos son comparables al del ion  $\text{Sn}^{4+}$  ( $\text{Nb}^{5+} \approx 0.070$  nm;  $\text{Sn}^{4+} \approx 0.071$  nm). Esta similitud en el tamaño iónico favorece su incorporación sustitucional dentro del grano, donde el ion  $\text{Nb}^{5+}$  reemplaza al  $\text{Sn}^{4+}$  en la red cristalina, introduciendo electrones libres adicionales. Como resultado, se incrementa la conductividad eléctrica del material y se favorece el comportamiento no óhmico característico del varistor [35]. Estas reacciones de sustitución también originan vacantes de oxígeno y de estaño, cuyos efectos se ilustran mediante las siguientes ecuaciones representativas, parte del oxígeno liberado migra hacia el límite de grano, donde forma iones negativos capaces de atrapar electrones y generar zonas de carga negativa:



Mientras que para las vacantes de oxígeno y de estaño se puede considerar la siguiente ecuación:



Una parte del oxígeno liberado por esta reacción será atraída hacia el límite del grano.



Este tipo de oxígenos captura fácilmente electrones libres y se convierte en iones negativos.



El equilibrio entre dopantes donantes y aceptores permite diseñar materiales que presenten granos semiconductores con baja resistividad, junto con capas límite altamente resistivas, condición ideal para lograr varistores con barreras efectivas y excelente respuesta no lineal [13].

Se ha reportado que la adición de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en concentraciones entre 0.05 y 0.15 mol% al sistema  $\text{SnO}_2\text{--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$  favorece el crecimiento de grano, efecto que se asocia a la presencia de una fase líquida rica en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  durante el proceso de sinterización. Las cerámicas obtenidas presentan un comportamiento eléctrico no lineal adecuado para su aplicación en varistores de bajo voltaje [36].

#### 2.1.4 Aplicación de las reglas de Hume-Rothery en la síntesis de un varistor: Criterios de Solubilidad Sólida.

En la síntesis de materiales cerámicos destinados a la fabricación de varistores, una selección adecuada de los elementos dopantes que se incorporarán a la matriz base es fundamental para poder lograr las propiedades eléctricas deseadas. Para ello, uno de los enfoques más utilizados es el análisis basado en las reglas de Hume-Rothery, las cuales permiten predecir la posibilidad de formación de soluciones sólidas sustitucionales entre diferentes elementos químicos.

Estas reglas, que fueron originalmente formuladas para sistemas metálicos, también pueden aplicarse en sistemas cerámicos, como es el caso del  $\text{SnO}_2$

dopado con diferentes elementos. En estos sistemas, la sustitución de cationes en la red cristalina puede modificar significativamente la microestructura, la densificación y, por consiguiente, las propiedades funcionales del material, incluyendo su comportamiento no lineal [37-39] .

Las reglas de Hume-Rothery establecen que la formación de una solución sólida sustitucional está condicionada por ciertos criterios de compatibilidad estructural y química entre el ion huésped y el ion sustituyente [40, 41] En primer lugar, la diferencia entre los radios iónicos no debe exceder aproximadamente el 15 %, ya que discrepancias mayores pueden generar tensiones en la red cristalina y distorsiones estructurales que dificultan la incorporación estable del dopante. En segundo término, se requiere compatibilidad estructural, es decir, que los elementos involucrados presenten una estructura cristalina similar, ya que diferencias significativas pueden limitar la solubilidad y favorecer la formación de fases secundarias. Asimismo, la valencia del dopante debe ser igual o cercana a la del catión reemplazado, pues variaciones importantes pueden producir desequilibrios de carga y la consecuente generación de defectos compensatorios. Finalmente, electronegatividades comparables favorecen la formación de soluciones sólidas estables, mientras que diferencias marcadas incrementan la tendencia a la formación de compuestos o fases separadas en lugar de una verdadera solución sólida.

En el contexto de esta investigación, la aplicación de estas reglas resulta fundamental para evaluar la viabilidad de los elementos dopantes seleccionados para el sistema cerámico basado en  $\text{SnO}_2$ . El cumplimiento de estos criterios permite maximizar la incorporación efectiva del dopante a la red cristalina, evitando la aparición de fases secundarias perjudiciales, mejorando la homogeneidad microestructural, y garantizando un rendimiento eléctrico óptimo del varistor sintetizado.

Además, el uso racional de estas reglas en la etapa de diseño de materiales permite una mejor correlación entre la composición química, el procesamiento

cerámico y el desempeño final del dispositivo, lo cual es esencial en la ingeniería de materiales avanzados para aplicaciones electrónicas.

## 2.2. Películas delgadas

Las películas delgadas son capas de material con espesores que típicamente oscilan entre unos pocos nanómetros y varios micrómetros. Estas capas pueden estar constituidas por una composición homogénea con una fase cristalina bien definida, o bien presentar una estructura heterogénea o multicapa, en la que diferentes fases o materiales se combinan para obtener propiedades funcionales mejoradas. Gracias a esta versatilidad, las películas delgadas se han convertido en un componente clave dentro del campo de la ingeniería de superficies, ya que permiten modificar, ajustar o mejorar las propiedades físicas, químicas, eléctricas, ópticas y mecánicas de los sustratos sobre los que se depositan [42, 43].

Actualmente, las películas delgadas desempeñan un papel esencial en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas, incluyendo la fabricación de dispositivos electrónicos, ópticos, biomédicos, sensoriales y energéticos. El desempeño y la eficiencia de estos dispositivos dependen en gran medida de las propiedades intrínsecas de las películas, tales como: su composición química, la estructura cristalina o amorfa, el espesor y la uniformidad de la capa, la adherencia al sustrato, y su morfología superficial.

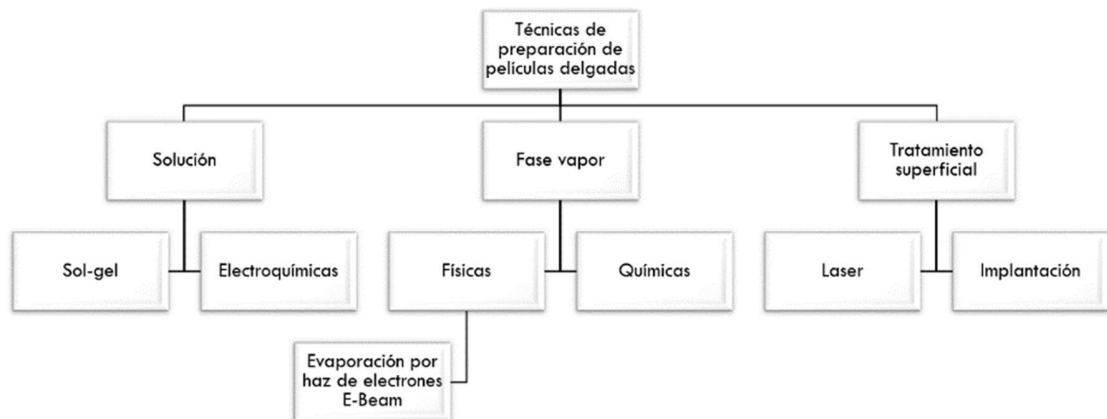
Estas propiedades, a su vez, están íntimamente relacionadas con el método de depósito empleado para su obtención. Entre las técnicas más utilizadas se encuentran: la deposición física de vapor (PVD), la deposición química de vapor (CVD), la evaporación térmica, y el Sputtering por magnetrón. Cada una de estas técnicas presenta ventajas y limitaciones en términos de control de composición, microestructura, costo, temperatura de proceso y escalabilidad industrial [43].

Por tanto, la selección adecuada de la técnica de depósito no solo es fundamental para la obtención de películas delgadas de alta calidad, sino que también tiene un impacto directo en el rendimiento funcional del dispositivo, su vida útil, y la viabilidad económica del proceso de fabricación, especialmente en aplicaciones tecnológicamente exigentes o a gran escala.

### 2.2.1. Técnicas de deposición de películas delgadas

La creciente demanda de dispositivos avanzados en las industrias óptica, electrónica, biomédica y energética ha impulsado un notable progreso en las tecnologías de deposición de películas delgadas. Este desarrollo ha permitido obtener recubrimientos con propiedades altamente controladas y con una calidad adecuada para aplicaciones exigentes, tanto a nivel funcional como estructural [44].

En los últimos años, el avance de estas tecnologías ha respondido a la necesidad de fabricar películas con espesores definidos, composición precisa, uniformidad superficial y adhesión optimizada sobre una amplia variedad de sustratos. La Figura 2.5 ilustra las principales técnicas de preparación de películas delgadas, que pueden clasificarse en tres categorías generales: procesos basados en solución, procesos en fase vapor y tratamientos superficiales.



**Figura 2.5.** Principales técnicas de preparación de películas delgadas (procesos en solución, en fase vapor y tratamientos superficiales), utilizadas para modificar propiedades estructurales y funcionales de los materiales.

Entre estas, las técnicas en fase vapor han cobrado una relevancia particular debido a su capacidad para producir películas densas, homogéneas y altamente reproducibles, incluso sobre sustratos complejos o de geometría irregular. Estas tecnologías no solo se han consolidado en diversos procesos industriales, sino que en ciertos contextos han reemplazado a métodos convencionales como la inmersión en caliente o el rociado por spray.

Las técnicas en fase vapor pueden dividirse en dos grandes grupos, dependiendo del principio físico o químico que las rige: Procesos físicos de deposición, como la evaporación térmica y el sputtering, donde los materiales son transportados desde una fuente sólida o líquida al sustrato mediante mecanismos físicos (bombardeo iónico, calentamiento, plasma, etc.). Procesos químicos de deposición, como la deposición química en fase vapor (CVD) o en fase líquida (sol-gel, electrodeposición), donde la reacción química de precursores genera el crecimiento del recubrimiento directamente sobre el sustrato [45, 46].

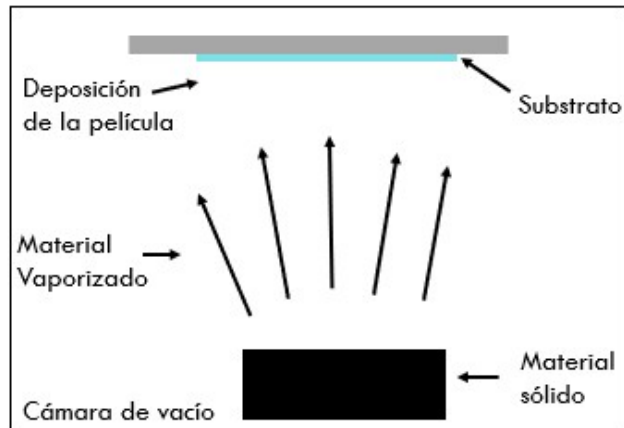
Cada una de estas técnicas ofrece ventajas específicas en términos de control de microestructura, velocidad de depósito, compatibilidad con distintos materiales, y costos de producción, por lo que su selección debe responder tanto a los requerimientos del dispositivo como a las condiciones del proceso.

### 2.2.2. Deposición de películas por fase física de vapor (PVD)

Las técnicas de deposición física en fase vapor (PVD, por sus siglas en inglés: *Physical Vapor Deposition*) se basan en la generación de un vapor a partir del material que se desea depositar, el cual posteriormente se condensa sobre la superficie del sustrato, formando así una película delgada sólida. Este proceso se realiza en condiciones de alto vacío, con el objetivo de evitar interacciones indeseadas entre el vapor del material y los gases de la atmósfera, lo que podría comprometer la pureza, uniformidad o adherencia del recubrimiento final.

Las primeras aplicaciones sistemáticas de la PVD datan de la década de 1960, y desde entonces, la técnica ha evolucionado hasta convertirse en un pilar fundamental de la ingeniería de superficies. Incluye todos aquellos métodos en los que el transporte de material se realiza mediante mecanismos físicos, sin participación de reacciones químicas directas. Este grupo abarca técnicas como la evaporación térmica, el arco catódico, el láser pulsado y, especialmente, el Sputtering asistido por magnetrón.

La Figura 2.6 muestra esquemáticamente el principio general de la deposición física en fase vapor. En este tipo de configuración, el material fuente (target) se sitúa en la parte inferior de la cámara de vacío, mientras que el sustrato se coloca en la parte superior. Una vez generado el vapor, este se propaga en línea recta hasta depositarse uniformemente sobre el sustrato, formando la película delgada.



**Figura 2.6.** Esquema del proceso de deposición física en fase vapor (PVD), ilustrando el transporte del material evaporado hacia el sustrato.

Las aplicaciones de la PVD son sumamente diversas. Se utiliza comúnmente en la fabricación de: películas conductoras o semiconductoras para dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos antirreflectantes o dieléctricos, capas protectoras resistentes a la corrosión o al desgaste mecánico. Su versatilidad radica en la posibilidad de ajustar el espesor, la composición y la microestructura de la película, así como en su compatibilidad con una amplia gama de materiales y geometrías de sustrato [45, 47, 48].

En el presente trabajo de investigación, se emplea la técnica de pulverización catódica asistida por magnetrón (*Magnetron Sputtering*) para la obtención de películas delgadas con propiedades eléctricas no óhmicas, adecuadas para su uso en dispositivos tipo varistor. Las películas están basadas en un sistema cerámico de  $\text{SnO}_2$  (óxido de estaño) dopado con:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (óxido de cobalto) y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (óxido de cromo), utilizados para mejorar la densificación y estabilidad microestructural del sistema. Pentóxidos de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) o tantalio ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), seleccionados por su capacidad para inducir el comportamiento no lineal característico de los materiales varistores.

La técnica de magnetron sputtering se basa en el fenómeno físico de sputtering, el cual ocurre cuando una superficie sólida (el target) es bombardeada por iones energéticos, generalmente de un gas inerte como el argón (Ar). Estos iones, al

impactar la superficie, transfieren su energía cinética y provocan la eyección de átomos o moléculas del material. Los átomos liberados viajan a través del vacío y se depositan sobre el sustrato, formando así una capa delgada y adherente.

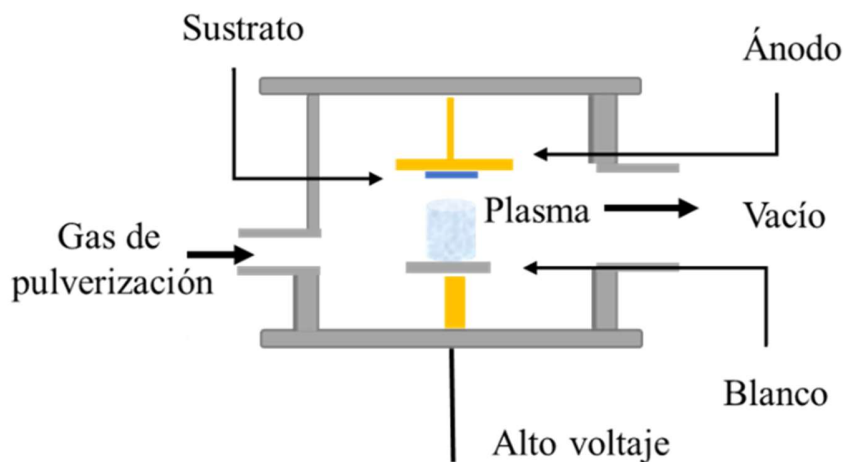
La incorporación de un campo magnético en este proceso permite confinar los electrones cerca de la superficie del target, incrementando la ionización del gas y, por tanto, la eficiencia del proceso. Esta mejora se traduce en una mayor tasa de deposición, mejor control de la microestructura y mayor densidad de la película, lo que hace del sputtering asistido por magnetrón una técnica especialmente adecuada para la fabricación de películas funcionales en aplicaciones electrónicas avanzadas.

### 2.2.3. Deposición mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia

La pulverización catódica asistida por magnetrón de radiofrecuencia (RF Magnetron Sputtering) es una técnica avanzada de deposición física en fase vapor (PVD) ampliamente utilizada en el campo de la nanotecnología, así como en la fabricación de dispositivos semiconductores, recubrimientos ópticos, sensores funcionales y sistemas de almacenamiento de energía. Esta metodología permite obtener películas delgadas con composición controlada, alta pureza, excelente adherencia y propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas ajustables.

El proceso se basa en el principio físico del sputtering, un fenómeno que ocurre cuando una superficie sólida (target o blanco) es bombardeada por iones energéticos, típicamente provenientes de un gas inerte como el argón (Ar). Estos iones acelerados impactan la superficie del blanco, transfiriéndole energía cinética y provocando la expulsión (eyección) de átomos o moléculas. Estos átomos liberados se desplazan a través de la cámara de vacío y se depositan sobre un sustrato, formando así una película delgada uniforme.

La incorporación de un campo magnético en el sistema (mediante el uso de un magnetrón) permite confinar los electrones cerca del blanco, prolongando su tiempo de residencia y aumentando la probabilidad de ionización del gas de proceso. Este mecanismo incrementa significativamente la eficiencia de deposición y la calidad de la película.



**Figura 2.7.** Representación del proceso de pulverización catódica por magnetrón RF, donde la generación de plasma y el confinamiento magnético permiten mejorar la eficiencia de deposición.

Durante la deposición, se genera un plasma altamente energético en el interior de la cámara de vacío. Los electrones de alta energía, emitidos por el cátodo magnetrón, colisionan con los átomos del gas inerte, provocando su ionización. Los iones positivos generados son atraídos hacia el blanco, impactando su superficie y liberando átomos del material cerámico, los cuales se dispersan y se depositan sobre el sustrato (por ejemplo, AZO), formando una película delgada. La composición y las propiedades finales de la película depositada dependen directamente de la naturaleza del material del blanco (target) y de las condiciones operativas del proceso, tales como la potencia de radiofrecuencia (RF), la presión de trabajo y la composición del gas de depósito, parámetros que determinan la

energía de las especies incidentes y el régimen de crecimiento del recubrimiento[49, 50].

El sistema de pulverización catódica asistida por magnetrón de radiofrecuencia está constituido por varios componentes fundamentales que garantizan su funcionamiento eficiente. En primer lugar, el cátodo magnetrón consiste en un blanco (metálico, cerámico o compuesto) asociado a un sistema de imanes permanentes o bobinas electromagnéticas que generan un campo magnético perpendicular al campo eléctrico aplicado. Esta configuración produce un confinamiento electrónico cercano a la superficie del blanco, incrementando la densidad de ionización del gas y favoreciendo múltiples colisiones electrón-átomo que sostienen el plasma.

El campo magnético desempeña un papel crítico al prolongar la trayectoria efectiva de los electrones dentro de la descarga, aumentando la probabilidad de ionización del gas de trabajo y permitiendo operar a presiones relativamente bajas con una mayor eficiencia de sputtering. Por su parte, la excitación por radiofrecuencia resulta esencial cuando se emplean blancos aislantes o semiconductores, ya que el campo eléctrico alternante evita la acumulación de carga superficial en el blanco, fenómeno que de otro modo inhibiría la eyección sostenida del material. La oscilación del campo RF mantiene la estabilidad del plasma incluso en regímenes de presión del orden de  $10^{-3}$  mbar, posibilitando una deposición continua y homogénea.

La combinación sinérgica del confinamiento magnético y la excitación por radiofrecuencia permite alcanzar tasas de deposición elevadas, un control preciso de la estequiometría del material, microestructuras densas y uniformes, así como una mayor eficiencia en el aprovechamiento del blanco, características que hacen del RF magnetron sputtering una técnica ampliamente utilizada en la fabricación de películas delgadas funcionales

Estas características han posicionado a la pulverización catódica asistida por magnetron de radiofrecuencia como una técnica ampliamente empleada en la síntesis de películas delgadas cerámicas y multicomponentes, particularmente en aplicaciones que demandan un control preciso de las propiedades físicas, estructurales y eléctricas del recubrimiento, tal como se ha reportado en la literatura especializada [49, 51].

#### 2.2.4. Influencia de los parámetros de deposición en la pulverización catódica por magnetron de radiofrecuencia

El proceso de pulverización catódica asistida por magnetron de radiofrecuencia (RF magnetron sputtering) es altamente sensible a las condiciones de operación, las cuales influyen de manera directa en la microestructura, composición, morfología y propiedades funcionales de las películas delgadas depositadas. La selección y el ajuste adecuado de los parámetros de deposición permiten modular la energía de las especies incidentes, la movilidad superficial y el régimen de crecimiento del recubrimiento, factores determinantes en el desempeño final del material.

Entre los parámetros más relevantes se encuentra la presión del gas de proceso, típicamente argón (Ar), la cual regula la frecuencia de colisiones en el plasma y, en consecuencia, la energía cinética efectiva de los átomos que alcanzan el sustrato. A presiones bajas, la menor cantidad de colisiones favorece una mayor energía de llegada, promoviendo una mejor densificación y estructuras más compactas. En contraste, a presiones elevadas, el aumento en las colisiones reduce la energía de las especies depositadas, lo que puede inducir crecimiento columnar y mayor porosidad.

La potencia de radiofrecuencia aplicada al cátodo controla la densidad del plasma y la tasa de deposición. Potencias moderadas permiten un crecimiento controlado y una adecuada incorporación del material eyectado; sin embargo, valores

excesivamente altos pueden incrementar las tensiones internas del film y generar defectos morfológicos asociados a un mayor bombardeo energético.

Por su parte, la temperatura del sustrato desempeña un papel crítico al determinar la movilidad superficial de los átomos depositados. A temperaturas elevadas, la difusión superficial se incrementa exponencialmente, favoreciendo la coalescencia de núcleos, la reducción de vacíos intergranulares y el desarrollo de una microestructura más cristalina y densa. En contraste, a bajas temperaturas la movilidad atómica es limitada, lo que puede conducir a estructuras menos compactas o parcialmente amorfas.

Finalmente, la distancia entre el blanco y el sustrato influye en la distribución angular y energética del flujo de especies incidentes, afectando la uniformidad del espesor y la homogeneidad del recubrimiento.

La interacción sinérgica de estos parámetros permite ajustar de manera precisa la microestructura y las propiedades funcionales de las películas delgadas, tales como la resistividad eléctrica, la respuesta dieléctrica o el comportamiento no lineal característico de sistemas varistores. En el caso específico de películas basadas en SnO<sub>2</sub> dopado, el control riguroso del proceso de deposición resulta fundamental para promover la formación eficiente de barreras de potencial intergranulares y optimizar el desempeño eléctrico del dispositivo final, tal como se ha documentado en estudios previo [52, 53].

#### 2.2.5. Ventajas y desventajas de la deposición mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia

La técnica de pulverización catódica asistida por magnetrón de radiofrecuencia (RF Magnetron Sputtering) se ha consolidado como una herramienta clave en la deposición de películas delgadas funcionales en diversos campos, incluyendo la fabricación de dispositivos semiconductores, recubrimientos protectores, celdas solares y pantallas electrónicas. Su éxito se debe a su capacidad para ofrecer un control preciso sobre parámetros críticos como el espesor, la composición

estequiométrica, la microestructura y la uniformidad de la película depositada [54].

La pulverización catódica asistida por magnetrón presenta múltiples ventajas que han favorecido su amplia adopción en la síntesis de películas delgadas funcionales. Entre sus principales fortalezas se encuentra la alta versatilidad del proceso, que permite ajustar con precisión las propiedades estructurales y composicionales del recubrimiento, siendo aplicable a una amplia variedad de materiales, desde metales puros hasta compuestos complejos como óxidos y nitruros. Asimismo, la técnica es compatible con diversos tipos de sustratos — metálicos, semiconductores, cerámicos e incluso poliméricos— y favorece una buena adherencia del recubrimiento debido a la energía cinética de las especies depositadas, lo que contribuye a una mayor estabilidad mecánica. Otra ventaja relevante es la posibilidad de obtener películas con espesor y propiedades relativamente uniformes sobre áreas extensas, así como la capacidad de depositar materiales no volátiles o multicomponentes que resultan difíciles de procesar mediante técnicas de evaporación convencionales.

No obstante, esta técnica también presenta limitaciones que deben considerarse en el diseño del proceso. En comparación con métodos como la evaporación térmica o la deposición química en fase vapor (CVD), la tasa de deposición puede ser relativamente menor, lo que incrementa los tiempos de procesamiento cuando se requieren capas gruesas o grandes superficies. Además, la eficiencia en el uso del blanco no siempre es óptima, ya que una fracción del material eyectado puede depositarse en las paredes de la cámara de vacío en lugar del sustrato. El bombardeo energético característico del proceso también puede inducir tensiones internas, calentamiento localizado o defectos estructurales en el recubrimiento si los parámetros no se controlan adecuadamente. Finalmente, la operación del sistema requiere infraestructura especializada, control preciso del vacío y sistemas de enfriamiento apropiados, lo que implica una mayor complejidad técnica y costos operativos.

En consecuencia, la selección de la pulverización catódica como técnica de síntesis debe fundamentarse en un análisis cuidadoso de las propiedades del material a depositar y de los requerimientos específicos del dispositivo final, tal como se ha discutido en la literatura especializada [55, 56].

En resumen, este capítulo ha expuesto los fundamentos teóricos y tecnológicos que justifican la elección del  $\text{SnO}_2$  como matriz base para la fabricación de varistores cerámicos, así como la pertinencia del uso de la técnica de Sputtering para la deposición de películas delgadas con comportamiento eléctrico no lineal. La selección adecuada de dopantes, así como la preparación óptima del blanco cerámico, constituyen etapas críticas que incidirán directamente en el rendimiento funcional del dispositivo.

En el siguiente capítulo se detallarán los procedimientos de síntesis y deposición de las películas delgadas sobre sustratos AZO, proporcionando así una descripción completa del proceso de fabricación propuesto.

# Capítulo 3: Metodología

### 3. Metodología

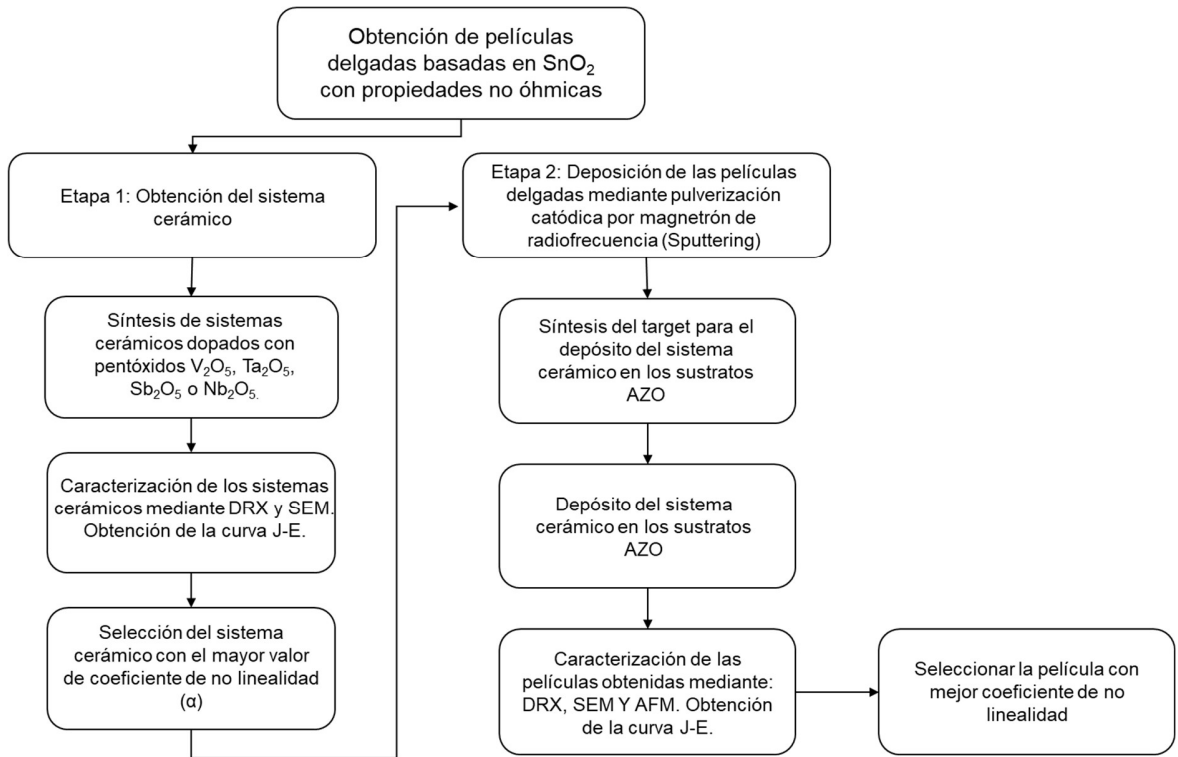
En este capítulo se describe detalladamente la metodología experimental utilizada para alcanzar el objetivo principal de esta investigación: el desarrollo de películas delgadas cerámicas mediante la técnica de pulverización catódica asistida por magnetrón, a partir del sistema base 98.9% SnO<sub>2</sub> – 1% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – 0.05% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.05% MO<sub>5</sub>, donde M representa uno de los siguientes óxidos: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El propósito es obtener películas cuyo coeficiente de no linealidad sea comparable al del sistema cerámico utilizado como referencia.

Para cumplir este objetivo, la metodología fue estructurada en dos etapas principales:

- Etapa 1. Selección del sistema cerámico fuente: Se realizaron pruebas preliminares con el fin de identificar el sistema cerámico más adecuado para ser empleado como blanco o target en el proceso de deposición. Esta etapa implicó una evaluación sistemática de diferentes composiciones, considerando tanto sus propiedades eléctricas (como el coeficiente de no linealidad y el campo eléctrico de ruptura) como estructurales (densificación), a fin de determinar la formulación óptima.
- Etapa 2. Deposición de películas delgadas: Una vez definido el sistema cerámico fuente, se procedió a la síntesis de películas delgadas utilizando la técnica de Sputtering asistido por magnetrón. Esta técnica fue seleccionada por su reconocida eficacia en la fabricación de recubrimientos funcionales para dispositivos electrónicos, debido a su capacidad para controlar con precisión la composición, morfología y adherencia de las películas depositadas.

La integración de estas dos etapas permitió establecer una ruta experimental robusta para la obtención de películas delgadas con propiedades no óhmicas, adecuadas para su aplicación en varistores de bajo voltaje. En la Figura 3.1 se

presenta un diagrama general que resume el flujo metodológico seguido en esta investigación para la obtención y evaluación de las películas cerámicas.



**Figura 3.1.** Diagrama general de la metodología experimental empleada para la obtención de películas delgadas, destacando las dos etapas principales: selección del sistema cerámico fuente y deposición mediante sputtering.

### 3.1. Obtención del sistema cerámico

Para definir el sistema cerámico más adecuado para la fabricación de películas delgadas varistoras, fue necesario llevar a cabo una evaluación preliminar rigurosa orientada a la selección del dopante pentavalente óptimo. Estos dopantes, en forma de pentóxidos metálicos, se incorporan con el objetivo de mejorar las propiedades eléctricas del sistema, en particular el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ), parámetro clave en el comportamiento de materiales tipo varistor.

Los pentóxidos seleccionados para el análisis comparativo fueron:  $V_2O_5$  (óxido de vanadio),  $Nb_2O_5$  (óxido de niobio),  $Sb_2O_5$  (óxido de antimonio),  $Ta_2O_5$  (óxido de tantalio).

Estos dopantes fueron evaluados dentro de una matriz base compuesta por  $SnO_2$ , con aditivos estabilizantes  $Cr_2O_3$  y  $Co_3O_4$ . El objetivo fue determinar el efecto de cada pentóxido sobre la microestructura, morfología y propiedades eléctricas del sistema cerámico, a fin de seleccionar el dopante que ofreciera el desempeño más favorable para aplicaciones de protección contra sobretensiones.

Para la síntesis de los sistemas cerámicos, se emplearon polvos de alta pureza y calidad analítica. Los materiales utilizados fueron:  $SnO_2$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$  (todos, marca Aldrich) y  $V_2O_5$  (marca Alfa Aesar).

La composición molar objetivo para cada sistema experimental fue cuidadosamente diseñada como sigue: 98.9% mol de  $SnO_2$ , 1.0% mol de  $Co_3O_4$ , 0.05% mol de  $Cr_2O_3$ , 0.05% mol del pentóxido X (siendo X uno de los siguientes:  $Nb_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$  o  $Ta_2O_5$ )

Adicionalmente, se preparó una muestra de referencia sin pentóxidos, con la siguiente formulación: 98.95% mol de  $SnO_2$ , 1.0% mol de  $Co_3O_4$ , 0.05% mol de  $Cr_2O_3$ .

Para lograr estas proporciones molares, se realizaron cálculos estequiométricos precisos con el fin de obtener una masa total de 5 gramos por sistema. Las cantidades correspondientes de cada reactivo fueron pesadas con una balanza analítica de alta precisión (Ohaus Voyager Pro), la cual se muestra en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Balanza analítica Ohaus utilizada para el pesaje preciso de los reactivos del sistema cerámico, asegurando la correcta formulación de la composición diseñada.

#### 3.1.1. Homogenización de la mezcla en húmedo

Una vez pesados con precisión los reactivos correspondientes a cada sistema cerámico, estos fueron colocados en un vial de molienda, junto con seis esferas de ágata como medio de trituración. Posteriormente, se añadieron 6 mL de agua destilada para facilitar la dispersión de los componentes y permitir una mezcla homogénea en medio húmedo.

La homogenización se llevó a cabo utilizando un molino de bolas planetario (Figura 3.3) modelo Pulverisette 7 (Classic Line), bajo condiciones controladas de operación. El procedimiento consistió en una molienda a 300 revoluciones por minuto (rpm), durante un período total de 60 minutos. Este tiempo se distribuyó en 11 ciclos de 5 minutos, alternando el sentido de rotación al final de cada ciclo, con el fin de garantizar una molienda uniforme y evitar la aglomeración de partículas.

Esta metodología permitió lograr una dispersión homogénea de todos los compuestos dentro de la matriz cerámica, condición esencial para asegurar la reproducibilidad de las propiedades físicas y eléctricas en las etapas posteriores de conformado y sinterización.



**Figura 3.3.** Molino planetario Pulverisette 7 empleado en la homogenización en húmedo de la mezcla cerámica; este proceso garantiza la dispersión uniforme de los polvos y la coherencia en las propiedades finales del material

### 3.1.2. Secado de la mezcla homogenizada

Tras completar la etapa de homogenización en medio húmedo, se procedió al secado del sistema cerámico con el objetivo de eliminar completamente la humedad. Para ello, la mezcla contenida en los viales fue cuidadosamente transferida a un vaso de precipitado, el cual se colocó en un horno de aire forzado, como se muestra en la Figura 3.4.

El proceso de secado se realizó a una temperatura constante de 150 °C durante un periodo de 300 minutos (5 horas). Esta condición térmica fue seleccionada para garantizar la evaporación completa del solvente (agua) sin comprometer la estabilidad térmica ni inducir transformaciones indeseadas en los componentes cerámicos.

Una vez finalizado el secado, el material sólido resultante fue triturado manualmente en un mortero de ágata, con el fin de desaglomerar partículas y restaurar una distribución uniforme de los componentes. Esta molienda en seco

posterior al secado es fundamental para asegurar que la mezcla conserve su homogeneidad química y física, condición indispensable para lograr resultados reproducibles durante las siguientes etapas de conformado y sinterización.



**Figura 3.4.** Horno de aire forzado utilizado para el secado de las mezclas homogenizadas, etapa crítica para eliminar la humedad residual y evitar defectos en las muestras.

### 3.1.3. Conglomerados de polvos

Con el fin de mejorar la cohesión mecánica de los polvos cerámicos durante la etapa de conformado, se empleó alcohol de polivinilo (PVA) como agente aglutinante. Este aditivo orgánico actúa como ligante temporal, reduciendo la fragilidad de las pastillas en verde y proporcionando integridad estructural previa al tratamiento térmico de sinterización.

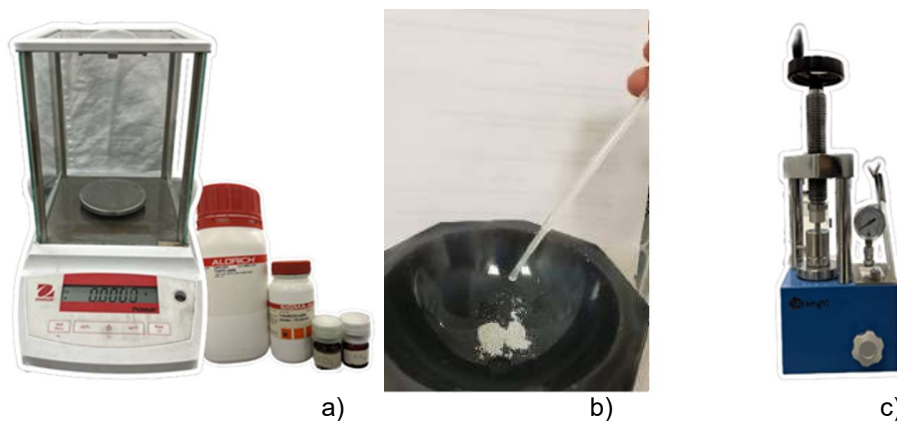
Para la preparación de las muestras, se pesaron 0.4000 g de la mezcla cerámica utilizando una balanza analítica de alta precisión. Posteriormente, los polvos fueron transferidos a un mortero de ágata, donde se añadió una gota de solución de PVA y se realizó una molienda manual cuidadosa hasta lograr una distribución homogénea del aglutinante entre las partículas.

La mezcla resultante fue sometida a compactación uniaxial en un dado metálico mediante una prensa hidráulica, aplicando una carga de 2.5 toneladas durante

un tiempo de un minuto. Este proceso permitió obtener pastillas con adecuada consistencia mecánica y dimensiones reproducibles.

Las pastillas compactadas fueron colocadas en un crisol previamente recubierto con óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), con el propósito de evitar contaminación química o reacciones indeseadas durante la etapa de sinterización. El procedimiento fue repetido hasta obtener la cantidad requerida de muestras, manteniendo condiciones constantes para asegurar la reproducibilidad en masa y geometría. La secuencia del proceso de preparación y conformado de los cuerpos cerámicos se muestra en la Figura 3.5

Una vez obtenida la mezcla cerámica completamente homogeneizada y libre de humedad residual, se procedió a la conformación de cuerpos compactos en forma de pastillas mediante compactación mecánica. Esta etapa resulta fundamental, ya que permite transformar el sistema particulado en cuerpos en verde con suficiente integridad mecánica y cohesión estructural para soportar el proceso posterior de sinterización sin desintegrarse ni presentar defectos macroscópicos.



**Figura 3.5.** Secuencia de pasos en la formación de conglomerados cerámicos: (a) pesaje de la mezcla, (b) adición del ligante (PVA) y (c) compactación del polvo; cada paso es clave para asegurar la integridad de las pastillas antes de la sinterización.

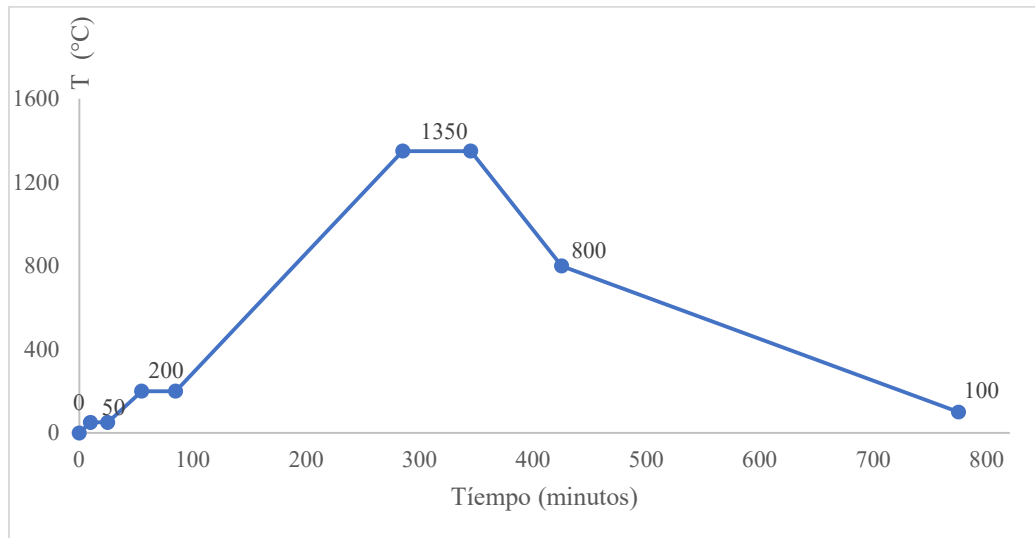
#### 3.1.4. Sinterización de las pastillas

La etapa de sinterización se llevó a cabo con el objetivo de consolidar las pastillas cerámicas obtenidas previamente, promoviendo la densificación del material y el desarrollo de sus propiedades funcionales. Este proceso fue realizado en un horno tubular de alta temperatura, como se muestra en la Figura 3.6.



**Figura 3.6.** Horno tubular empleado en el proceso de sinterización, donde las pastillas experimentan transformaciones estructurales que consolidan el material cerámico.

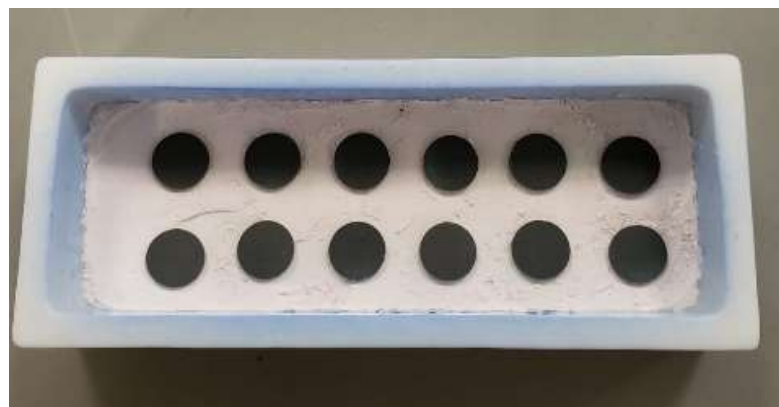
Las condiciones térmicas específicas del ciclo de sinterización —incluyendo la rampa de calentamiento, el tiempo de mantenimiento y la tasa de enfriamiento— se encuentran representadas en la Figura 3.7. Estos parámetros fueron seleccionados cuidadosamente para favorecer la coalescencia de los granos, minimizar la porosidad y evitar la formación de fases secundarias no deseadas.



**Figura 3.7.** Curva térmica aplicada durante el ciclo de sinterización, mostrando las etapas de calentamiento, mantenimiento y enfriamiento que determinan la densificación final del sistema.

Durante la sinterización, las pastillas experimentaron una transformación estructural clave, consolidándose en cuerpos cerámicos densos, mecánicamente estables y con la microestructura adecuada para su posterior caracterización eléctrica y morfológica.

Una vez completado el ciclo térmico, las pastillas sinterizadas fueron extraídas y se muestran en la Figura 3.8, listas para su evaluación estructural, microestructural y funcional.



**Figura 3.8.** Pastillas sinterizadas del sistema cerámico después del ciclo térmico, listas para su caracterización estructural, morfológica y eléctrica.

### 3.2. Deposición de las películas delgadas mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia (Sputtering)

En esta sección se describe el procedimiento seguido para llevar a cabo la deposición de películas delgadas con propiedades varistoras, empleando la técnica de pulverización catódica asistida por magnetrón de radiofrecuencia (RF Magnetron Sputtering). Este método fue seleccionado por su capacidad para producir recubrimientos uniformes, con alta adherencia y control sobre el espesor y la microestructura. El proceso se dividió en dos etapas principales: la síntesis y conformado del target cerámico, y la posterior deposición del material sobre sustratos conductores de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), optimizando las condiciones para garantizar la calidad estructural y funcional de las películas obtenidas.

#### 3.2.1. Síntesis del target

Para la obtención de películas delgadas con propiedades varistoras, mediante la técnica de pulverización catódica asistida por magnetrón de radiofrecuencia (RF Magnetron Sputtering), es fundamental iniciar con la preparación adecuada del blanco cerámico (target). Este componente es el responsable de suministrar el material que será depositado sobre el sustrato durante el proceso de sputtering.

El target fue fabricado utilizando como base el sistema cerámico previamente seleccionado durante la etapa 3.1 (Obtención del sistema cerámico). Para alojar dicho sistema, se optó por un contenedor metálico fabricado en acero inoxidable tipo 316, debido a su resistencia mecánica, estabilidad térmica y compatibilidad con ambientes de vacío.

El acero fue maquinado en un torno convencional, obteniéndose un cilindro con un diámetro de 2 pulgadas y una profundidad de 5 mm. La Figura 3.9 presenta una vista esquemática del proceso de elaboración del soporte metálico del target.



**Figura 3.9.** Proceso de elaboración del soporte metálico, diseñado para albergar el sistema cerámico y permitir su posterior deposición sobre sustratos.

Tras el mecanizado, el cilindro se llenó con la mezcla de polvos cerámicos previamente formulada y seleccionada, siguiendo los procedimientos descritos en las secciones 3.1, 3.1.1 y 3.1.2. La compactación de los polvos dentro del target se realizó aplicando una presión de 2.5 toneladas durante un minuto mediante una prensa hidráulica.

Una vez compactado, el target fue sometido a un tratamiento térmico en un horno marca Across International, a 600 °C durante dos horas, con el objetivo de otorgar cohesión mecánica a la pastilla cerámica, mejorar su resistencia estructural y facilitar su manipulación durante la etapa de deposición. La Figura 3.10 muestra una representación visual de las etapas de compactación y tratamiento térmico en la elaboración del target a partir del sistema cerámico.

Este tratamiento térmico al que se sometió el target no solo facilita su manipulación, sino que mejora la estabilidad y eficiencia del proceso de sputtering, al evitar desprendimientos de material suelto durante la generación del plasma.



**Figura 3.10.** Etapas de preparación del *target* cerámico para sputtering, incluyendo llenado con el material fuente, compactación y tratamiento térmico para otorgar cohesión a los polvos.

### 3.2.2. Depósito del sistema cerámico en sustratos AZO

Una vez obtenido el *target* mediante la compactación del sistema cerámico seleccionado (ver sección 3.2.1), se procedió al proceso de deposición del material sobre sustratos conductores de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO). Esta etapa fue fundamental para la formación de películas delgadas con propiedades varistoras.

El procedimiento comenzó con la preparación y limpieza del equipo de deposición, una etapa crítica para garantizar condiciones libres de contaminantes y asegurar la calidad del recubrimiento. Seguidamente, se colocaron los sustratos AZO en la parte superior de la cámara de vacío, mientras que el *target* cerámico fue fijado en la parte inferior, en la posición correspondiente al cátodo del sistema de sputtering, tal como se muestra en la Figura 3.11.



**Figura 3.11.** Montaje del sistema de sputtering: disposición de los sustratos de AZO en la parte superior y del *target* cerámico en el cátodo de la cámara de vacío, paso inicial para el proceso de deposición.

Una vez montados los componentes, se cerró herméticamente la cámara y se inició con la etapa de estabilización, la cual comprendió el bombeo de vacío y el acondicionamiento del sistema hasta alcanzar las condiciones óptimas para la deposición.

Las condiciones de deposición fueron optimizadas cuidadosamente para garantizar una adecuada adherencia, uniformidad morfológica y calidad estructural de las películas cerámicas. Los parámetros específicos utilizados durante el proceso de pulverización catódica se detallan en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Condiciones de operación del equipo durante el depósito de las películas sobre sustratos de AZO.

Muestra	Presión (Torr)	Temperatura Sustrato °C	Potencia (W)
M1	$3 \times 10^{-2}$	250	120
M2	$3 \times 10^{-2}$	25	120
M3	$3 \times 10^{-2}$	250	100
M4	$1 \times 10^{-2}$	250	120
M5	$1 \times 10^{-2}$	25	120
M6	$1 \times 10^{-2}$	250	100
M7	$1 \times 10^{-2}$	25	100
M8	$3 \times 10^{-2}$	25	100

En todos los casos, el tiempo de deposición se mantuvo constante en 90 minutos, con el fin de asegurar una morfología homogénea y una reproducibilidad adecuada. Una vez concluido el proceso, las películas cerámicas depositadas sobre sustratos de AZO fueron sometidas a una caracterización estructural,

morfológica y eléctrica, con el propósito de evaluar su desempeño como materiales varistores.

Durante todo el proceso de recubrimiento se realizó un monitoreo continuo y un control preciso de las variables de operación, dado que estas determinan de manera directa la calidad estructural y funcional de las películas delgadas obtenidas. Entre los parámetros críticos controlados se encuentran la temperatura del sustrato de AZO, la presión de trabajo dentro de la cámara de vacío y la potencia de radiofrecuencia aplicada al cátodo.

La temperatura del sustrato se reguló con el propósito de favorecer la movilidad superficial de las especies depositadas, promoviendo una microestructura adecuada y una buena adherencia del recubrimiento. Por su parte, la presión de trabajo (Torr) se controló rigurosamente, ya que influye en la frecuencia de colisiones dentro del plasma y, por tanto, en la energía cinética efectiva de las especies que alcanzan la superficie del sustrato. Asimismo, la potencia de deposición (W) determinó la densidad del plasma y la tasa de sputtering, impactando directamente en la velocidad de crecimiento y en las propiedades físicas de la película.

El mantenimiento estable del plasma durante las etapas de estabilización y deposición fue esencial, ya que este constituye el medio ionizante que permite el bombardeo energético del blanco cerámico y la subsecuente eyección de especies que se depositan sobre los sustratos de AZO. El control riguroso de estas condiciones operativas permitió obtener películas delgadas uniformes, con adecuada adherencia y propiedades eléctricas compatibles con el comportamiento no lineal requerido para aplicaciones varistoras basadas en SnO<sub>2</sub>.

#### 3.2.2.1. Tratamiento térmico de las películas obtenidas

Una vez finalizado el proceso de deposición, las películas delgadas fueron sometidas a un tratamiento térmico posterior, con el propósito de evaluar su impacto sobre las propiedades eléctricas del material depositado. Este paso

adicional no solo complementa la metodología experimental, sino que también desempeña un papel crucial en la modificación de la microestructura y la mejora de la conductividad de las películas.

El tratamiento se llevó a cabo en un horno tubular convencional, a una temperatura de 400 °C durante una hora. Esta condición térmica fue seleccionada con base en antecedentes bibliográficos relacionados con materiales similares, y tiene como finalidad favorecer la reorganización estructural, eliminar defectos superficiales, mejorar la cristalinidad y activar posibles mecanismos de transporte eléctrico en las películas a base de SnO<sub>2</sub> dopado.

El análisis comparativo entre películas tratadas y no tratadas térmicamente permitirá evaluar los cambios estructurales y eléctricos inducidos por la temperatura, lo cual es esencial para la optimización de su comportamiento no óhmico en aplicaciones varistoras.

En este capítulo se ha presentado de manera detallada la metodología experimental desarrollada para la síntesis de películas delgadas con propiedades eléctricas no lineales. Se abordaron dos fases fundamentales del trabajo: la primera, centrada en la síntesis y caracterización de sistemas cerámicos dopados, y la segunda, dedicada a la preparación del *target*, la deposición mediante sputtering y el tratamiento térmico posterior.

Cada una de las etapas fue cuidadosamente diseñada para asegurar la calidad del material obtenido, desde las pruebas preliminares para la selección del sistema cerámico, hasta la deposición y modificación térmica de las películas. La metodología adoptada permitió establecer condiciones experimentales reproducibles, con alto potencial para el desarrollo de varistores de bajo voltaje en forma de película delgada.

En el siguiente capítulo, se presentarán las técnicas de caracterización estructural, morfológica y eléctrica aplicadas tanto a las pastillas sinterizadas

como a las películas obtenidas. Estas técnicas permitirán una evaluación precisa de las propiedades funcionales de los materiales y su correlación con las condiciones de síntesis empleadas.

# Capítulo 4:

## Técnicas de caracterización

## 4. Técnicas de caracterización

En este capítulo se describen detalladamente las técnicas utilizadas para la caracterización tanto del sistema cerámico como de las películas delgadas obtenidas mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia (Sputtering). La caracterización del sistema cerámico resultó fundamental, ya que este material funcionó como fuente en el proceso de deposición. Su análisis permitió comprender aspectos clave como la composición química, la estructura cristalina, la morfología de las partículas y las propiedades eléctricas, todos ellos determinantes para evaluar su viabilidad como material varistor.

Para este propósito, se emplearon técnicas como la difracción de rayos X (XRD) para la identificación de fases cristalinas, la microscopía electrónica de barrido (SEM) para el análisis morfológico, y la medición de la curva voltaje-corriente (J-E) para determinar el comportamiento eléctrico no lineal del sistema.

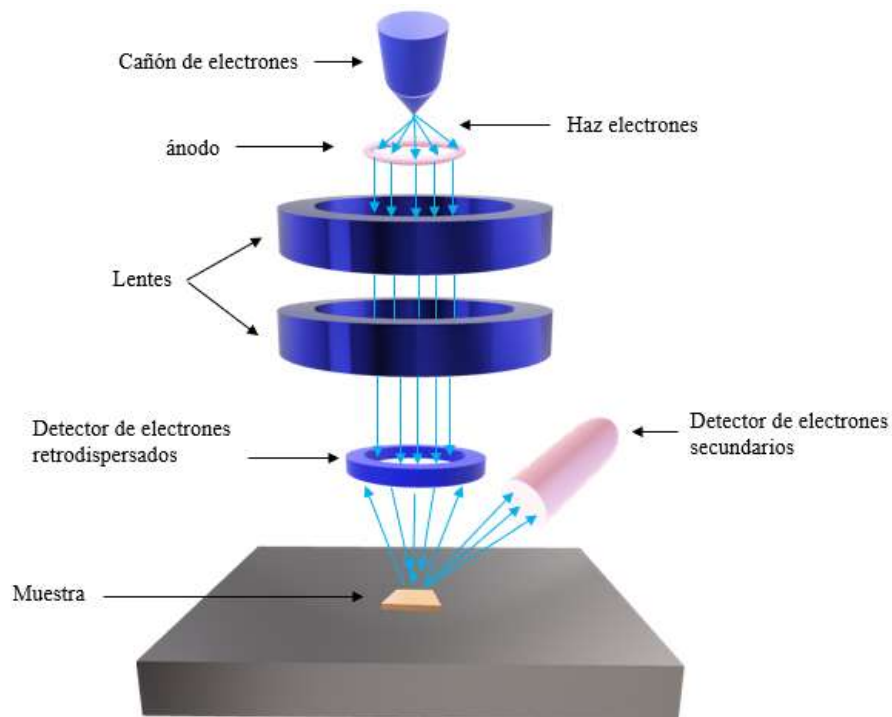
Adicionalmente, se presenta la caracterización de las películas delgadas depositadas, con el objetivo de evaluar su calidad estructural y funcional. Se analizaron propiedades como la uniformidad, el espesor, la microestructura superficial y la respuesta eléctrica, las cuales son críticas para aplicaciones en dispositivos de protección contra sobrevoltajes. Para ello, se utilizaron técnicas como la espectroscopía UV-Vis, la microscopía de fuerza atómica (AFM) y la caracterización eléctrica en configuraciones de película delgada.

Este conjunto de técnicas permitió establecer la correlación entre las condiciones de síntesis, las características estructurales y morfológicas, y el desempeño funcional del sistema cerámico y de las películas resultantes.

### 4.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB), conocida comúnmente como SEM (por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*), es una técnica analítica

ampliamente utilizada para la caracterización morfológica y composicional de materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, independientemente de su grado de homogeneidad. Su capacidad para generar imágenes con gran profundidad de campo y alta resolución la convierte en una herramienta indispensable en diversas disciplinas científicas y tecnológicas, especialmente en ciencia de materiales, nanotecnología y electrónica.



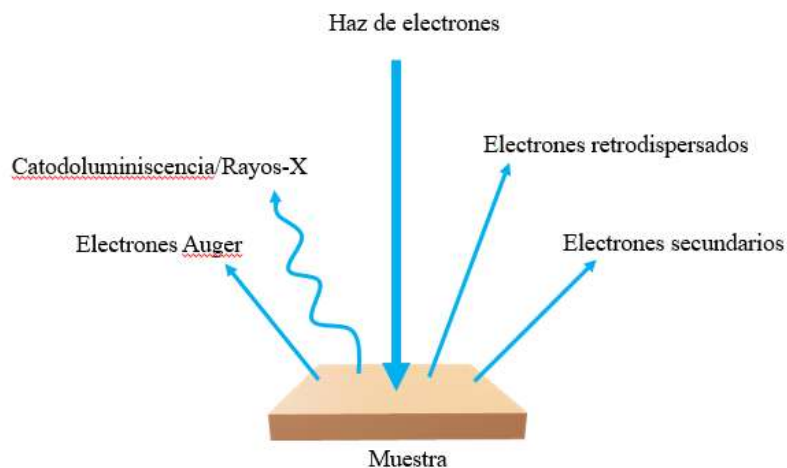
**Figura 4.1.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB), donde se muestran los componentes principales que permiten generar y dirigir el haz de electrones hacia la muestra.

El principio de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido se basa en la interacción de un haz de electrones focalizado con la superficie de la muestra. Este haz es generado por un cañón de electrones ubicado en la parte superior de la columna del microscopio, tal como se ilustra en la Figura 4.1. El cañón puede emplear diferentes tipos de filamentos, como tungsteno, hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ), o fuentes más avanzadas como emisores de campo (frío o

Schottky), que ofrecen mejor resolución, mayor estabilidad y una vida útil prolongada.

El sistema opera en condiciones de alto vacío ( $\sim 10^{-7}$  Torr), lo que permite que el haz de electrones se desplace sin dispersarse hasta alcanzar la muestra. Inicialmente, el haz tiene un diámetro relativamente amplio, por lo que se utilizan lentes electromagnéticas para colimarlo y enfocar los electrones en una sonda fina. Esta sonda es guiada sobre la superficie del espécimen mediante un conjunto de bobinas de escaneo que permiten recorrer la muestra de forma rasterizada.

Durante el escaneo, el haz interactúa con los átomos de la muestra, generando una variedad de señales que son recolectadas por diferentes detectores. Entre las señales más relevantes se encuentran los electrones secundarios, los electrones retrodispersados, los electrones Auger, la emisión de rayos X y la catodoluminiscencia. Estas señales permiten obtener imágenes e información detallada sobre la topografía superficial, la composición química y las características estructurales del material.



**Figura 4.2.** Señales emitidas durante la interacción del haz de electrones con la muestra, destacando electrones secundarios, retrodispersados y rayos X, fundamentales para obtener imágenes y análisis composicionales.

Los electrones secundarios son emitidos por los átomos de la muestra al ser excitados por el haz incidente. Al poseer energías bajas ( $\leq 50$  eV), solo provienen de la superficie o regiones muy cercanas a ella. Estos electrones son esenciales para generar imágenes topográficas, ya que permiten observar detalles morfológicos finos como textura, rugosidad y distribución de partículas.

Por su parte, los electrones retrodispersados resultan de colisiones elásticas entre los electrones incidentes y los núcleos atómicos de la muestra. Estos electrones se desvían en dirección opuesta al haz primario y su intensidad es proporcional al número atómico del material. Por ello, se utilizan para obtener imágenes con contraste composicional, donde las zonas más claras suelen corresponder a elementos de mayor número atómico.

Los electrones Auger se originan cuando un electrón de una capa interna es expulsado y otro electrón del mismo átomo llena la vacante, liberando energía que a su vez expulsa a un tercer electrón. Esta señal es especialmente útil en espectroscopía electrónica para análisis composicional a nivel superficial.

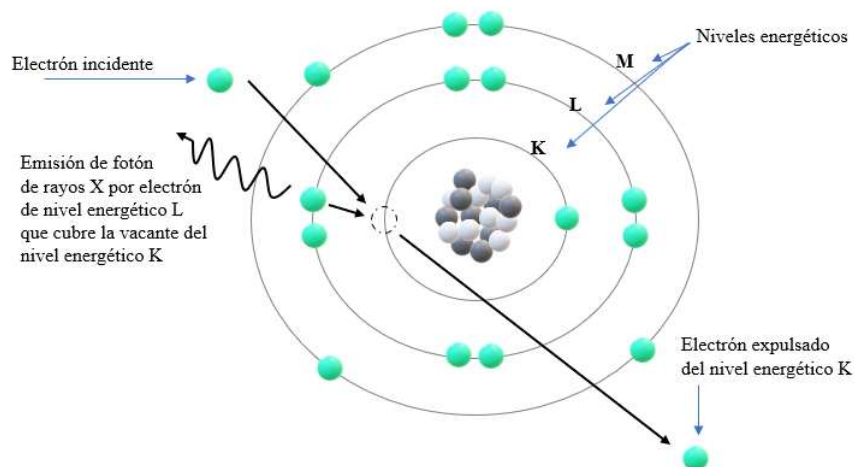
Gracias a esta diversidad de señales, el MEB permite distinguir elementos incluso entre aquellos con números atómicos adyacentes y visualizar simultáneamente variaciones en la composición química y la morfología superficial. Esta capacidad lo convierte en una herramienta fundamental para el análisis detallado de materiales cerámicos, como los estudiados en este trabajo [57, 58].

#### 4.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización no destructiva ampliamente utilizada para el análisis de materiales cristalinos. Esta herramienta permite identificar y cuantificar fases, determinar el grado de cristalinidad, identificar la orientación preferencial de los cristales y estimar esfuerzos residuales. Su versatilidad y precisión la convierten en un recurso esencial en estudios de materiales, tanto en estado policristalino como en películas delgadas.

## Principio de generación de rayos X

Los rayos X utilizados en DRX son generados en un tubo de rayos X, cuya estructura básica incluye un cátodo (filamento metálico) y un ánodo (blanco metálico). Mediante un proceso denominado emisión termoiónica, el cátodo genera una nube de electrones que es acelerada por la aplicación de un alto voltaje hacia el ánodo. Cuando estos electrones colisionan con átomos del blanco metálico, expulsan electrones de las capas internas (por ejemplo, la capa K), generando vacantes que son ocupadas por electrones de capas superiores (como la capa L). Esta transición libera energía en forma de fotones, los cuales constituyen los rayos X característicos del material del blanco, como se muestra en la *Figura 4.3*.



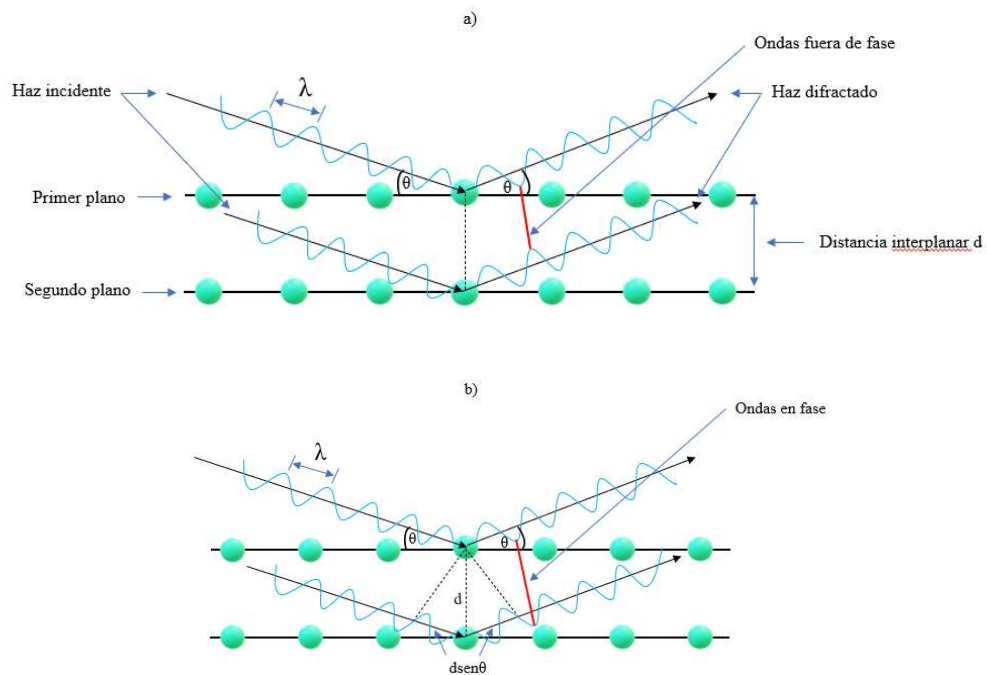
**Figura 4.3.** Representación esquemática del proceso de generación de rayos X en un tubo, mostrando la interacción de electrones acelerados con el ánodo metálico.

La difracción de rayos X ocurre cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un material cristalino. En estos materiales, los átomos están dispuestos de forma periódica en planos cristalográficos, separados por distancias interplanares bien definidas. Cuando los rayos X interactúan con estos planos, parte del haz se dispersa.

Para que se produzca difracción, las ondas dispersadas deben interferir constructivamente, es decir, deben estar en fase. Si se encuentran fuera de fase, ocurre una interferencia destructiva y no se observa señal de difracción. Esta condición de interferencia constructiva está descrita por la Ley de Bragg, que se expresa como:

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

donde  $n$  es un número entero, llamado orden de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d$  es la distancia entre los planos de primer y segundo orden y  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el plano de dispersión.



**Figura 4.4.** Ejemplo del principio de interferencia de ondas en difracción de rayos X: (a) interferencia destructiva y (b) interferencia constructiva que cumple con la Ley de Bragg.

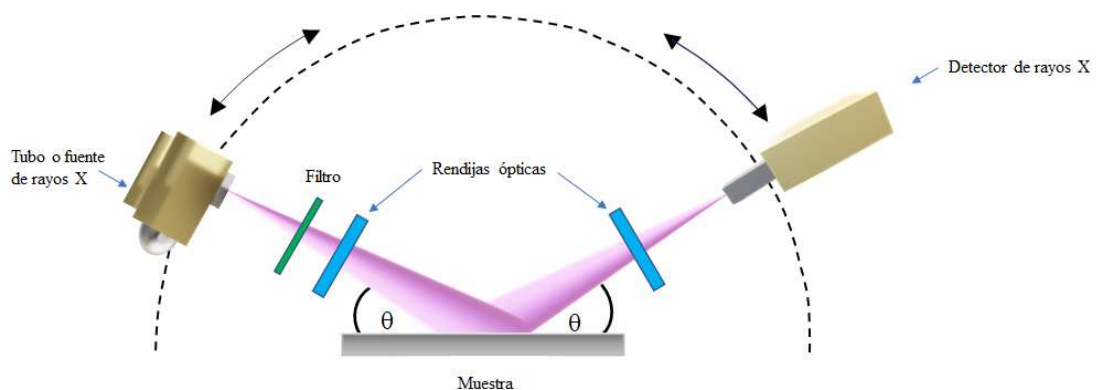
La interpretación de los patrones de difracción se basa en la comparación del espectro experimental con bases de datos cristalográficas internacionales, como la ICDD (International Centre for Diffraction Data), que contiene más de 500,000

patrones de referencia.

### Instrumentación y componentes del difractómetro

Un sistema típico de DRX está constituido por un difractómetro, cuyos elementos principales se ilustran en la *Figura 4.5*. Incluye:

- Fuente de rayos X: genera el haz incidente, usualmente utilizando un ánodo de cobre (Cu) o molibdeno (Mo) como blanco.
- Filtros de rayos X: permiten obtener un haz monocromático eliminando componentes no deseadas del espectro.
- Rendijas ópticas: enfocan y direccionan el haz hacia la muestra.
- Goniómetro: permite ajustar con precisión los ángulos de incidencia y detección ( $\theta$  y  $2\theta$ ) mediante el movimiento coordinado del tubo y el detector.
- Detector: registra la intensidad de los rayos X difractados, generando el patrón de difracción.



**Figura 4.5.** Componentes principales de un difractómetro de rayos X, incluyendo la fuente, el goniómetro y el detector, empleados en la obtención de patrones cristalográficos.

La posición (ángulo  $2\theta$ ) y la intensidad de los picos difractados proporcionan información cuantitativa y cualitativa sobre las fases presentes, el tamaño de cristal (por medio de la ecuación de Scherrer), tensiones internas y desorden estructural [59, 60].

#### 4.2.1. Refinamiento Rietveld

El método de refinamiento de Rietveld es una técnica computacional basada en el ajuste por mínimos cuadrados, la cual permite modelar con alta precisión los patrones de difracción de rayos X obtenidos experimentalmente. Su objetivo principal es minimizar la diferencia entre el patrón experimental y el patrón calculado a partir de un modelo estructural inicial. Este método es especialmente útil cuando se cuenta con información previa de la celda unitaria, la simetría del sistema y la posición aproximada de los átomos en la estructura cristalina.

El análisis se realiza ajustando una serie de parámetros estructurales y experimentales, tales como:

- Factor de escala, que ajusta la intensidad global del patrón calculado al experimental.
- Fondo (background), que corrige la línea base del patrón de difracción.
- Cambio del punto cero, para alinear correctamente la posición angular de los picos.
- Parámetros de red, que definen las dimensiones y forma de la celda unitaria.
- Orientación preferencial, que corrige anisotropías en la intensidad debido al alineamiento parcial de los cristales.
- Ancho y forma de pico, ajustados mediante los parámetros U, V y W, así como funciones de perfil tipo pseudo-Voigt, que combinan características de distribuciones Lorentzianas y Gaussianas.

- Parámetro de asimetría, que corrige la distorsión de los picos difractados, especialmente en ángulos bajos.

La técnica no solo permite identificar y cuantificar las fases cristalinas presentes en una muestra multiphásica, sino también determinar con precisión parámetros estructurales como los parámetros de red, el tamaño de cristalita y las microdeformaciones de la red.

El refinamiento se considera satisfactorio cuando los índices estadísticos de ajuste (como  $R_{wp}$ ,  $R_p$  y  $\chi^2$ ) alcanzan valores aceptables, indicando una buena concordancia entre el patrón calculado y el experimental. Esta metodología se ha consolidado como una herramienta fundamental en la caracterización estructural de materiales cerámicos complejos y películas delgadas, especialmente en contextos donde se requiere una descripción precisa del orden cristalino y de la presencia de fases secundarias [61].

#### 4.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA)

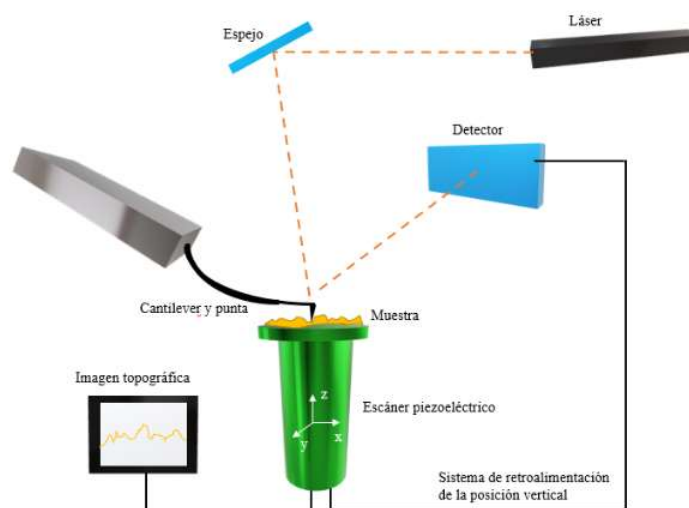
La microscopía de fuerza atómica (MFA), conocida internacionalmente como AFM (por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*), es una técnica de caracterización de alta resolución que permite analizar la topografía superficial de una muestra con precisión nanométrica. Esta herramienta es particularmente útil para el estudio de superficies de materiales depositados, como las películas delgadas obtenidas mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia, debido a su capacidad para revelar detalles morfológicos, rugosidad, distribución de granos y defectos superficiales.

Una de las principales ventajas del AFM es su versatilidad, ya que permite caracterizar una amplia gama de materiales, incluidos aislantes, semiconductores y conductores eléctricos, sin requerir recubrimientos metálicos o ambientes especiales.

El principio de funcionamiento del AFM se basa en la interacción entre la superficie de la muestra y una punta extremadamente afilada ubicada al extremo

de un cantiléver (palanca elástica). A medida que la punta escanea la superficie de la muestra línea por línea, el cantiléver experimenta deflexiones causadas por fuerzas interatómicas de repulsión o atracción. Para monitorear estas deflexiones, se utiliza un rayo láser dirigido hacia la parte posterior del cantiléver, el cual refleja el haz hacia un fotodetector dividido en cuadrantes. Las variaciones en la señal reflejada permiten reconstruir con gran precisión la topografía tridimensional (3D) de la superficie escaneada.

Como se ilustra en la Figura 4.6, el sistema cuenta con un piezoeléctrico que mueve la muestra en los ejes X, Y y Z, asegurando un escaneo completo y estable en las tres dimensiones. Este sistema, conectado a un software especializado, transforma las señales eléctricas obtenidas en imágenes 3D detalladas de la superficie.



**Figura 4.6.** Esquema de funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica (AFM), mostrando la interacción entre el cantiléver, el láser y el detector durante el escaneo de la muestra.

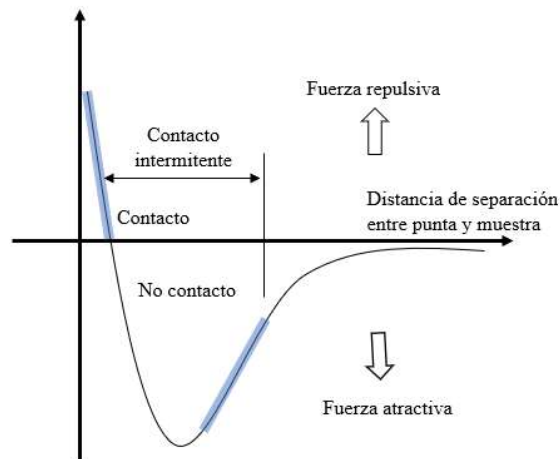
El funcionamiento del AFM puede realizarse en diferentes modos, principalmente el modo de contacto y el modo de no contacto, según la naturaleza de la muestra y la información que se desea obtener:

- En el modo de contacto, la punta se encuentra en contacto físico con la

superficie de la muestra, generando fuerzas de repulsión del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  N. Este modo proporciona alta resolución, pero puede causar desgaste en muestras suaves.

- En el modo de no contacto, el cantiléver se mantiene a distancias entre 10 y 100 Å de la superficie, detectando fuerzas de atracción mucho menores, entre  $10^{-9}$  y  $10^{-12}$  N. Este modo es menos invasivo y más adecuado para superficies delicadas o blandas.

Estos modos operativos se ilustran esquemáticamente en la Figura 4.7, la cual representa la curva típica de interacción fuerza–distancia entre la punta del cantiléver y la muestra, diferenciando claramente las regiones de contacto y no contacto.



**Figura 4.7.** Curva de fuerza interatómica en función de la distancia, ilustrando las diferencias entre el modo de contacto y el modo de no-contacto en AFM.

El uso de la MFA ha demostrado ser una herramienta poderosa para el análisis de películas delgadas, permitiendo evaluar la rugosidad superficial, la homogeneidad del depósito y la presencia de nanodefectos que pueden influir directamente en las propiedades eléctricas y funcionales del material depositado [62-65].

#### 4.4. Obtención de la curva J-E (propiedades eléctricas)

La caracterización eléctrica es una técnica fundamental para determinar el comportamiento de un material frente al flujo de corriente eléctrica, permitiendo identificar si se comporta como aislante, conductor o semiconductor. Estas mediciones pueden realizarse utilizando corriente continua (DC) o corriente alterna (AC), dependiendo del tipo de análisis requerido.

En el caso específico de materiales con propiedades varistivas, como los evaluados en esta investigación, la relación corriente–voltaje (I–V) proporciona información crucial sobre la no linealidad en su respuesta eléctrica. Esta no linealidad es precisamente lo que distingue a un varistor de un material óhmico convencional, y es clave para su funcionamiento como dispositivo de protección contra sobretensiones.

La caracterización eléctrica de los varistores cerámicos se realizó mediante la medición de la curva I–V, la cual fue posteriormente expresada en términos de campo eléctrico (E) y densidad de corriente (J), obteniendo así la curva J–E, que permite una evaluación más precisa de sus propiedades eléctricas fundamentales.

Para esta caracterización se utilizó una unidad fuente y de medición de alto voltaje KEITHLEY modelo 2657A, controlada por computadora, la cual permite inducir corrientes controladas sobre la muestra y medir la diferencia de potencial resultante con alta precisión. En la Figura 4.8 se muestra el equipo utilizado en este proceso.



**Figura 4.8.** Equipo KEITHLEY modelo 2657A utilizado para medir propiedades eléctricas de los varistores, incluyendo curvas de corriente–voltaje (I–V) y comportamiento no lineal.

Las curvas J–E obtenidas permiten evaluar los siguientes parámetros eléctricos relevantes para el desempeño de un varistor:

Campo eléctrico (E):

$$E = \frac{V}{d} \quad (4.2)$$

Densidad de corriente (J):

$$J = \frac{I}{S} \quad (4.3)$$

donde V es el voltaje aplicado, d es el espesor de la muestra, I es la corriente medida, y S representa el área superficial del electrodo en contacto con la muestra.

A partir de la curva J–E, se calcularon dos parámetros críticos:

- El coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ), mediante la Ecuación (2) presentada previamente en el capítulo correspondiente.
- El campo eléctrico de ruptura ( $E_B$ ), identificado como el punto en que la curva J–E transiciona de la región lineal a la región no lineal, indicando el inicio del comportamiento varistor.

Adicionalmente, se determinó la corriente de fuga ( $L_k$ ), definida como el valor de densidad de corriente J correspondiente al 80% del campo eléctrico de ruptura ( $0.8 \times E_B$ ). Este parámetro es esencial para evaluar el nivel de corriente que puede circular en condiciones de preconducción sin comprometer la integridad del dispositivo.

#### 4.5. Análisis de densidad por el Método de Arquímedes

La determinación de la densidad de los varistores sinterizados se llevó a cabo utilizando el principio de Arquímedes, una técnica ampliamente utilizada para materiales cerámicos, ya que permite obtener la densidad aparente mediante la

medición de la masa de la muestra en aire y sumergida en un líquido de referencia, generalmente agua destilada.

Este valor experimental de densidad se comparó con la densidad teórica del SnO<sub>2</sub> para evaluar el grado de compactación del sistema cerámico. A partir de esta comparación, se calculó la contracción lineal ( $\gamma$ ), la cual es un parámetro importante para analizar el efecto del proceso de sinterización sobre las dimensiones físicas de las pastillas. El cálculo de la contracción se realizó mediante la siguiente expresión:

$$\gamma = \frac{D_0 - D}{D_0} \quad (11)$$

donde:

- D<sub>0</sub> es el diámetro de las tabletas antes del proceso de sinterización,
- D es el diámetro final de las tabletas después de la sinterización.

Una mayor contracción lineal indica una mayor densificación del material, lo cual es deseable en la fabricación de varistores cerámicos, ya que contribuye a una mejor estabilidad estructural y desempeño eléctrico.

# Capítulo 5:

## Resultados y discusiones

## 5. Resultados y discusiones

En este capítulo se presenta un análisis integral y crítico de los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización aplicadas a las muestras fabricadas. El objetivo principal es establecer correlaciones claras y fundamentadas entre las condiciones de síntesis empleadas y las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de los materiales, tanto en forma de pastillas sinterizadas como en películas delgadas depositadas por pulverización catódica asistida por magnetrón de radiofrecuencia (RF sputtering).

Se llevó a cabo un estudio sistemático de las fases cristalinas mediante difracción de rayos X (DRX), incluyendo análisis por refinamiento Rietveld, complementado con micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y mapas químicos por espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Adicionalmente, se evaluaron parámetros superficiales mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), y se analizaron las propiedades eléctricas no óhmicas a través de curvas J–E (densidad de corriente vs. campo eléctrico), con especial énfasis en el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ), el campo de ruptura ( $E_B$ ) y la corriente de fuga ( $L_k$ ).

El análisis conjunto de estas técnicas permitió establecer vínculos directos entre la composición química, la distribución de dopantes, la evolución microestructural y el comportamiento eléctrico de los sistemas cerámicos estudiados. Esta discusión no solo permite validar el desempeño de los materiales obtenidos, sino que también aporta criterios fundamentales para el diseño y optimización de varistores de bajo voltaje basados en películas delgadas de SnO<sub>2</sub> dopado.

### 5.1. Selección de dopantes

Como parte fundamental de la primera fase de esta investigación, y en correspondencia directa con el primer objetivo planteado en esta tesis, se llevó a cabo un estudio comparativo y sistemático enfocado en analizar el efecto de

diferentes pentóxidos metálicos —específicamente  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$ — como agentes dopantes en sistemas cerámicos a base de  $SnO_2$ . La motivación principal detrás de esta etapa fue evaluar el impacto de cada dopante sobre las propiedades estructurales, microestructurales y eléctricas del sistema, con el fin de identificar cuál de ellos resultaba más adecuado para su posterior implementación en la configuración de película delgada mediante técnicas de deposición.

Para garantizar una evaluación integral de las modificaciones inducidas por cada dopante, se aplicaron técnicas de caracterización de alta resolución. La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió estudiar la morfología superficial de las pastillas sinterizadas, identificando variaciones en la distribución y tamaño de grano, así como en el grado de densificación del sistema. A través de la difracción de rayos X (XRD) se evaluó la estructura cristalina, identificando la presencia de fases secundarias, posibles segregaciones de dopantes y su efecto sobre la estabilidad del sistema. Además, se realizaron análisis de refinamiento Rietveld para determinar parámetros de red y evaluar con mayor precisión los efectos estructurales del dopaje.

Complementariamente, se llevó a cabo una caracterización eléctrica mediante mediciones de corriente versus voltaje (curvas I–V), las cuales fueron posteriormente convertidas en curvas J–E (densidad de corriente versus campo eléctrico). Esta técnica permitió evaluar el comportamiento no lineal de las muestras, determinando parámetros clave como el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ), el campo de ruptura ( $E_B$ ) y la corriente de fuga ( $L_k$ ).

Los resultados obtenidos revelaron diferencias significativas en la respuesta eléctrica dependiendo del tipo de dopante incorporado. Algunos pentóxidos, como  $Nb_2O_5$  y  $Sb_2O_5$ , demostraron una notable capacidad para mejorar el valor de  $\alpha$ , al mismo tiempo que redujeron significativamente la corriente de fuga, evidenciando un comportamiento más eficiente como barrera de potencial en los límites de grano. En cambio, otros dopantes mostraron una menor efectividad, ya

sea por su débil interacción con la matriz de SnO<sub>2</sub> o por inducir fases secundarias que afectaron negativamente la homogeneidad del sistema.

Con base en esta evaluación, se seleccionó el dopante que proporcionó el mejor balance entre densificación, estabilidad estructural y propiedades eléctricas no óhmicas. Esta selección permitió establecer la composición óptima del sistema cerámico, la cual fue empleada como base en la formulación del target para la deposición de películas delgadas mediante pulverización catódica asistida por magnetrón de radiofrecuencia.

#### 5.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 5.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X (XRD) correspondientes a las muestras cerámicas sinterizadas, dopadas con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estos difractogramas fueron obtenidos con el objetivo de evaluar el impacto de dichos aditivos sobre la estructura cristalina del SnO<sub>2</sub>, así como para identificar la posible formación de fases secundarias o compuestos derivados de la reacción entre los dopantes y la matriz.

El análisis de los patrones revela que todas las reflexiones presentes son atribuibles a la fase tetragonal tipo casiterita (rutile) del SnO<sub>2</sub>, correspondiente al archivo ICDD PDF 01-075-2893. Las posiciones de los picos y sus respectivas intensidades coinciden con las del patrón estándar, lo cual indica que la estructura cristalina principal del SnO<sub>2</sub> se conserva tras la incorporación de los dopantes.

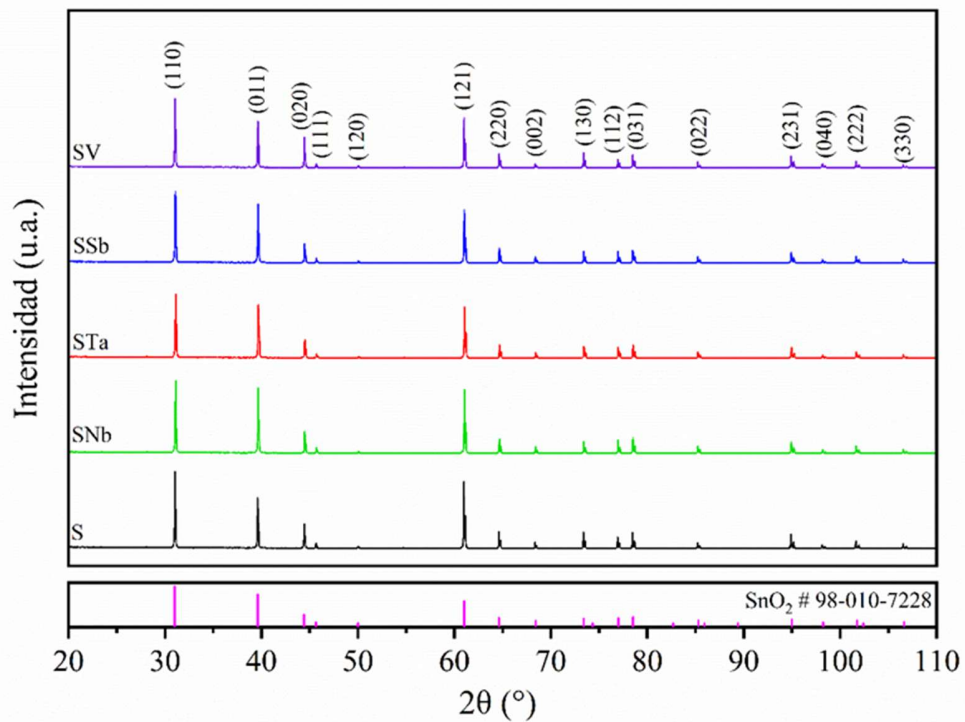
Importante es destacar que no se detectaron picos adicionales atribuibles a fases secundarias cristalinas, dentro del límite de sensibilidad del equipo de difracción. Esta ausencia puede explicarse por la baja concentración molar de los pentóxidos utilizados (0.05 mol%), lo cual sugiere que los dopantes se incorporan de forma efectiva en la red cristalina del SnO<sub>2</sub>, sin generar compuestos segregados detectables mediante DRX convencional.

Este comportamiento es consistente con otros estudios de sistemas cerámicos dopados, donde se ha demostrado que la incorporación de pequeñas cantidades de elementos traza no altera significativamente la estructura cristalina global, pero sí puede modificar la estructura local mediante la generación de defectos puntuales, tensiones internas o distorsiones en la celda unitaria.

Desde el punto de vista estructural, la interpretación más aceptada sugiere que los cationes dopantes ( $V^{5+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  y  $Ta^{5+}$ ) sustituyen de manera isovalente o heterovalente al ion  $Sn^{4+}$  en la red cristalina, lo cual da lugar a la formación de una solución sólida. Esta sustitución heterovalente puede inducir distorsiones en los parámetros de red, especialmente si existe una diferencia significativa entre los radios iónicos del dopante y del catión sustituido. Por ejemplo:

- $Sn^{4+}$ : 0.69 Å (coordinación octaédrica)
- $Nb^{5+}$ : 0.64 Å
- $Ta^{5+}$ : 0.64 Å
- $V^{5+}$ : 0.59 Å
- $Sb^{5+}$ : 0.60 Å

Estas diferencias, aunque sutiles, pueden inducir microtensiones, expandir o contraer ligeramente la red, o afectar la densidad de defectos, lo que impacta indirectamente las propiedades electrónicas del material, tales como la densidad de portadores o la formación de barreras potenciales en los límites de grano.



**Figura 5.1.** Difractogramas de rayos X de las muestras sinterizadas con  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$ , comparados con la fase estándar de  $SnO_2$  (casiterita). Se confirma la ausencia de fases secundarias y la estabilidad de la matriz cerámica.

Este comportamiento sugiere que los dopantes se integran de forma eficiente en la red cristalina del  $SnO_2$ , probablemente mediante mecanismos de sustitución isovalente o heterovalente del catión  $Sn^{4+}$ , sin inducir la formación de fases secundarias. Esta incorporación puede generar distorsiones locales en la celda unitaria debido a diferencias en los radios iónicos, lo que influye en la concentración de defectos puntuales —como vacancias de oxígeno—, esenciales para el comportamiento no óhmico. La preservación de una única fase cristalina resulta particularmente favorable en el contexto del diseño de varistores, ya que garantiza la uniformidad estructural y electrónica del sistema, reduciendo las variaciones de comportamiento entre dispositivos. Asimismo, evita la aparición de zonas con conductividad anómala que puedan actuar como

puntos débiles frente a descargas eléctricas, mejorando así la confiabilidad del material en aplicaciones de protección eléctrica.

Los difractogramas de las muestras S, SV, SNb, SSb y STa concuerdan con la fase casiterita de SnO<sub>2</sub> sin fases secundarias detectables, lo cual coincide con reportes donde bajas fracciones molares de dopantes pentavalentes se incorporan sustitucionalmente sin alterar el diagrama de fases a la resolución de DRX. En sistemas SnO<sub>2</sub> con Ta<sup>5+</sup> y Nb<sup>5+</sup> se ha descrito este comportamiento sólido-solución y su impacto en propiedades eléctricas, siempre que la adición sea moderada y se acompañe de co-dopantes adecuados, como por ejemplo cobalto y cromo [66, 67].

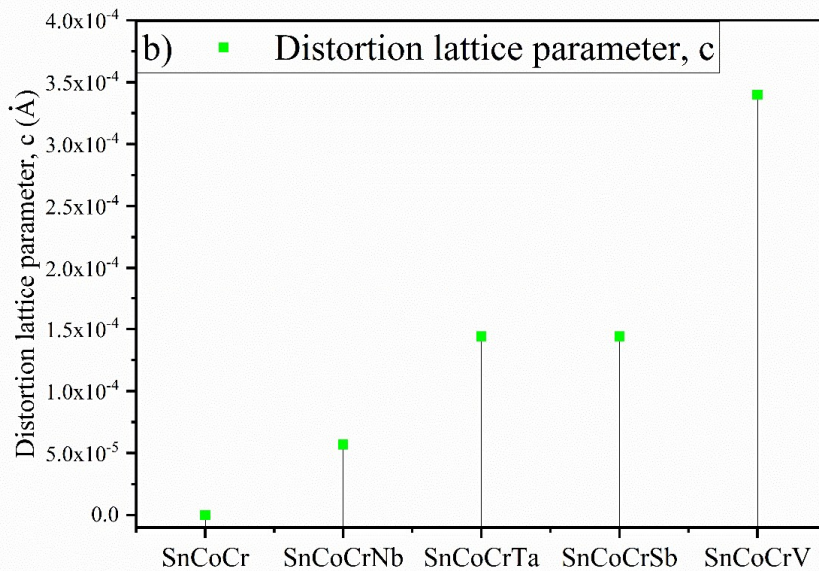
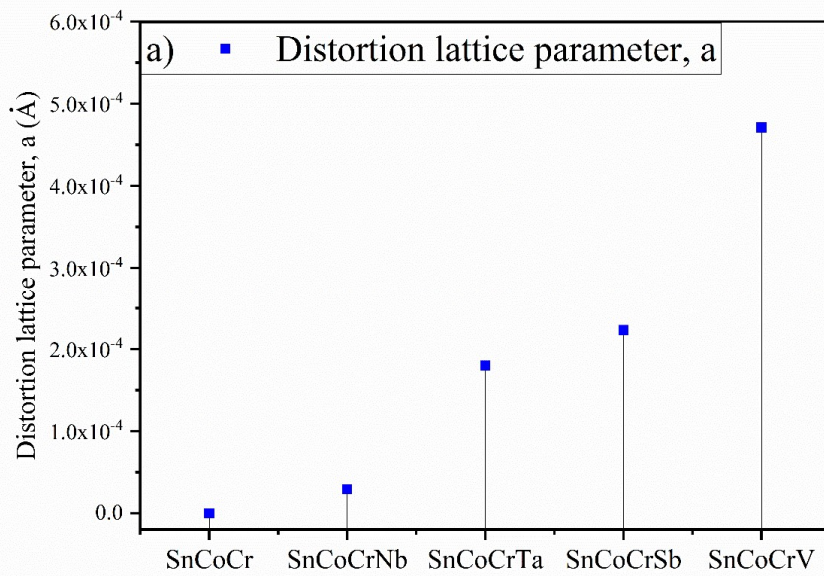
#### 5.1.2. Refinamiento Rietveld

La Tabla 5.1 resume los resultados obtenidos a partir del refinamiento estructural mediante el método de Rietveld, aplicado a los difractogramas de rayos X de las muestras sinterizadas dopadas con los óxidos pentavalentes V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Este análisis permite evaluar con alta precisión los parámetros de red del SnO<sub>2</sub>, así como la calidad del ajuste entre los datos experimentales y el modelo estructural propuesto. Se consideran indicadores clave como el factor de ajuste ponderado del perfil (Rwp), el valor esperado (Rexp), el residuo del refinamiento (Rp) y el parámetro de bondad de ajuste (GoF), representado por  $\chi^2$ . Estos parámetros permiten juzgar la fidelidad del modelo cristalográfico y la consistencia del refinamiento.

**Tabla 5.1.** Datos obtenidos del Refinamiento Rietveld aplicado a las muestras sinterizadas

Muestra	Parámetro de red (Å)				R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>exp</sub> (%)	R <sub>p</sub> (%)	χ <sup>2</sup>
	a	b	c	α=β=γ				
S	4.73729	4.73729	3.18675	90	12.36	5.05	8.26	2.47
SNb	4.73732	4.73732	3.18669	90	10.71	5.13	7.42	2.08
STa	4.73711	4.73711	3.18661	90	9.20	5.07	6.75	1.82
SSb	4.73707	4.73707	3.18661	90	9.55	5.05	6.99	1.89
SV	4.73682	4.73682	3.18641	90	11.34	5.16	7.71	2.19

El refinamiento evidenció variaciones sutiles pero significativas en los parámetros de red, lo que indica modificaciones estructurales atribuibles al dopaje. Estos cambios reflejan posibles procesos de sustitución iónica, donde los cationes pentavalentes (V<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup> y Ta<sup>5+</sup>) reemplazan al Sn<sup>4+</sup> en la red tetragonal de la casiterita, generando distorsiones en la celda unitaria. En la Figura 5.2 se ilustra gráficamente esta distorsión para los parámetros a y c.



**Figura 5.2.** Variaciones en los parámetros de red de la estructura cristalina del SnO<sub>2</sub> inducidas por la incorporación de aditivos. En (a) distorsión del parámetro de red a, (b) distorsión en el parámetro de red c.

El análisis comparativo revela que la muestra dopada con  $V_2O_5$  (SV) presenta la mayor desviación en ambos parámetros, lo cual se relaciona con el mayor contraste en radio iónico entre  $V^{5+}$  (0.54 Å) y  $Sn^{4+}$  (0.71 Å). Esta diferencia genera un mayor grado de tensión interna en la red cristalina, afectando no solo la periodicidad estructural, sino también las propiedades electrónicas del material.

Desde una perspectiva estructural y funcional, estas distorsiones pueden modificar la densidad de estados electrónicos y los mecanismos de transporte de carga. En el caso de  $V_2O_5$ , la fuerte distorsión podría traducirse en una distribución menos favorable de estados atrapados, impactando negativamente la no linealidad eléctrica observada en las curvas J–E. Por el contrario, el dopaje con  $Nb_2O_5$  y  $Ta_2O_5$  induce distorsiones más moderadas, lo cual puede favorecer la formación de fronteras de grano más efectivas como barreras de potencial.

No obstante, es importante destacar que las variaciones estructurales por sí solas no explican completamente el comportamiento eléctrico del material. La microestructura (tamaño y distribución de grano, densidad relativa y porosidad) juega un papel complementario esencial. Por ejemplo, un menor tamaño de grano puede incrementar la densidad de fronteras de grano, mientras que una mayor densificación puede reducir la porosidad, ambos factores clave en la formación de barreras y en la supresión de la corriente de fuga.

Las ligeras variaciones en los parámetros de red (a, c) frente a la muestra S apuntan a sustitución catiónica  $Sn^{4+} \rightarrow M^{5+}$  y son consistentes con las diferencias de radio iónico y electronegatividad: el caso más compatible estructuralmente es  $Nb^{5+}$ , seguido por  $Ta^{5+}$ , mientras que  $V^{5+}$  excede el umbral típico de 15% y tiende a inducir mayores distorsiones locales. Esta lectura está alineada con criterios tipo Hume-Rothery aplicados a óxidos y con estudios recientes en  $SnO_2:Ta$  y  $SnO_2:Nb$  donde se observan ajustes de red sutiles pero medibles [67, 68].

En resumen, el análisis Rietveld no solo validó la estabilidad de la estructura tetragonal del  $SnO_2$  tras el dopaje, sino que también aportó evidencia sobre las sutiles distorsiones inducidas por la incorporación de pentóxidos. Estas distorsiones son indicativas del grado de incorporación del dopante en la red y

están estrechamente ligadas al desempeño eléctrico observado en las etapas siguientes de caracterización.

### 5.1.3. Microestructura

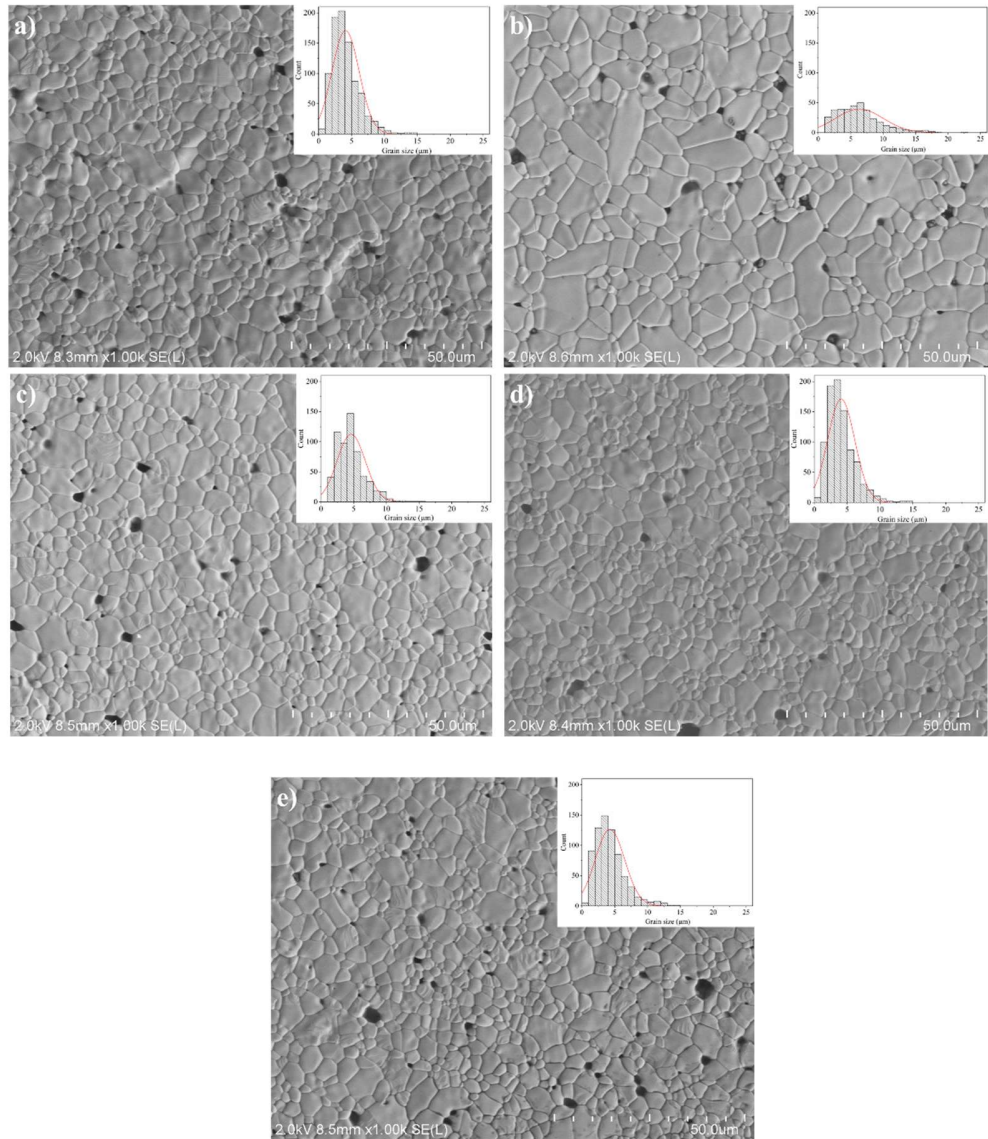
La Figura 5.3 muestra las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para las diferentes muestras sinterizadas del sistema SnO<sub>2</sub> dopado con óxidos pentavalentes. Estas imágenes revelan una microestructura heterogénea, caracterizada por una distribución variable en el tamaño y la forma de los granos cerámicos. Se observan tanto granos de gran tamaño como partículas más finas intergranulares, con morfologías que incluyen estructuras esféricas, elipsoidales, hexagonales y romboidales, lo que sugiere un proceso de crecimiento anisotrópico influenciado por la naturaleza del dopante incorporado.

Este tipo de heterogeneidad morfológica es común en sistemas dopados multicomponente, y puede estar relacionada con mecanismos competitivos de sinterización, redistribución superficial de los dopantes o la formación localizada de fases intergranulares no detectadas por DRX debido a su baja concentración.

Para complementar el análisis cualitativo, en la Tabla 5.2 se presentan los valores cuantitativos de los parámetros microestructurales obtenidos para cada muestra: tamaño promedio de grano ( $\bar{G}$ ), densidad absoluta ( $\rho$ ), densidad relativa ( $\rho_r$ ) y porosidad total ( $P$ ). Estos parámetros fueron determinados a partir de las micrografías SEM y mediante el método de Arquímedes.

**Tabla 5.2.** Tamaño de grano promedio ( $\bar{G}$ ), densidad medida ( $\rho$ ), densidad relativa (pre) y porosidad (P) de las muestras sinterizadas.

Muestra	$\bar{G}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$P_{re}$ (%)	P(%)
S	6.7	6.81±0.04	98.03±0.63	1.97
SV	9.4	6.76±0.02	97.39±0.27	2.61
SNb	6.7	6.81±0.09	98.17±0.95	1.84
SSb	5.6	6.76±0.07	97.48±0.94	2.52
STa	6.7	6.74±0.05	97.17±0.70	2.83



**Figure 5.3.** Micrográficas SEM de las muestras sinterizadas: (a) S, (b) SV, (c) SNb, (d) SSb y (e) STa. Se observa distribución heterogénea de tamaños de grano y diferencias en la densificación según el dopante.

De los resultados se desprenden las siguientes observaciones clave:

- La muestra SSb, dopada con  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , presenta el menor tamaño promedio de grano ( $5.6 \mu\text{m}$ ), lo que sugiere que este dopante actúa como inhibidor del crecimiento de grano durante la sinterización. Esta inhibición puede estar relacionada con la segregación superficial del antimonio, que limita la movilidad de los contornos de grano.
- La muestra SV, dopada con  $\text{V}_2\text{O}_5$ , exhibe el mayor tamaño de grano ( $9.4 \mu\text{m}$ ), indicando un efecto promotor del crecimiento granular. Este comportamiento sugiere una mayor movilidad de las especies en la matriz cerámica, posiblemente inducida por la difusión superficial facilitada por el vanadio.
- En términos de densificación, la muestra SNb se destaca al presentar la mayor densidad relativa (98.17%) y la menor porosidad (1.84%). Este resultado indica que el dopaje con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  favorece una microestructura más compacta, lo cual puede estar asociado con una mejora en la sinterización del  $\text{SnO}_2$  debido a la compatibilidad iónica y estructural del niobio con la red de la casiterita.
- Las variaciones en porosidad y densidad relativa entre muestras evidencian que los dopantes influyen de forma significativa no solo en la estructura cristalina (como se discutió en el apartado de refinamiento Rietveld), sino también en la eficiencia del proceso de sinterización y en la compacidad del material.

La microestructura obtenida juega un papel crítico en las propiedades funcionales del sistema cerámico. Un tamaño de grano reducido puede conducir a un mayor número de fronteras de grano activas, lo que resulta en un aumento

en la densidad de barreras para el transporte eléctrico —efecto deseable en materiales con comportamiento varistor. Por otro lado, una alta densidad relativa reduce la probabilidad de caminos de conducción no controlados a través de poros, minimizando la corriente de fuga.

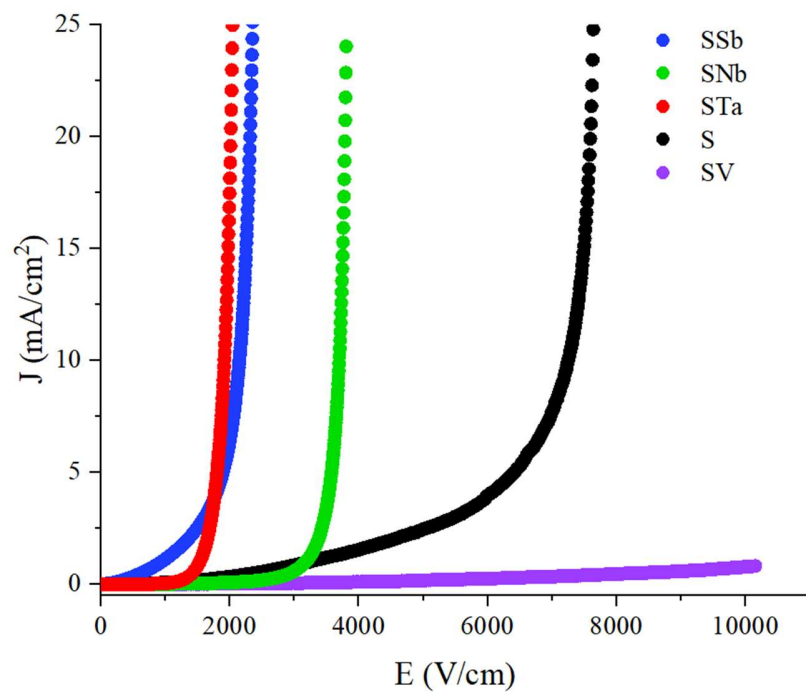
La menor porosidad y mayor  $\rho_{re}$  en SNb respecto de SV, SSb y STa sugiere una densificación más eficiente, compatible con el rol reportado de  $Nb_2O_5$  en favorecer el crecimiento de grano sin degradar la fase principal. Esta coincidencia con la literatura apoya que la respuesta eléctrica mejorada de SNb no solo proviene de los dopantes, sino también de una microestructura más compacta [69].

En resumen, el análisis microestructural sugiere que la incorporación de  $Nb_2O_5$  y  $Sb_2O_5$  produce efectos favorables en términos de compacidad y control de tamaño de grano, aspectos directamente relacionados con el desempeño eléctrico del sistema. La muestra dopada con  $V_2O_5$ , a pesar de mostrar mayor crecimiento granular, podría presentar una menor densidad de barreras de grano, lo que influye negativamente en su comportamiento no lineal, como se evaluará en secciones posteriores de esta tesis.

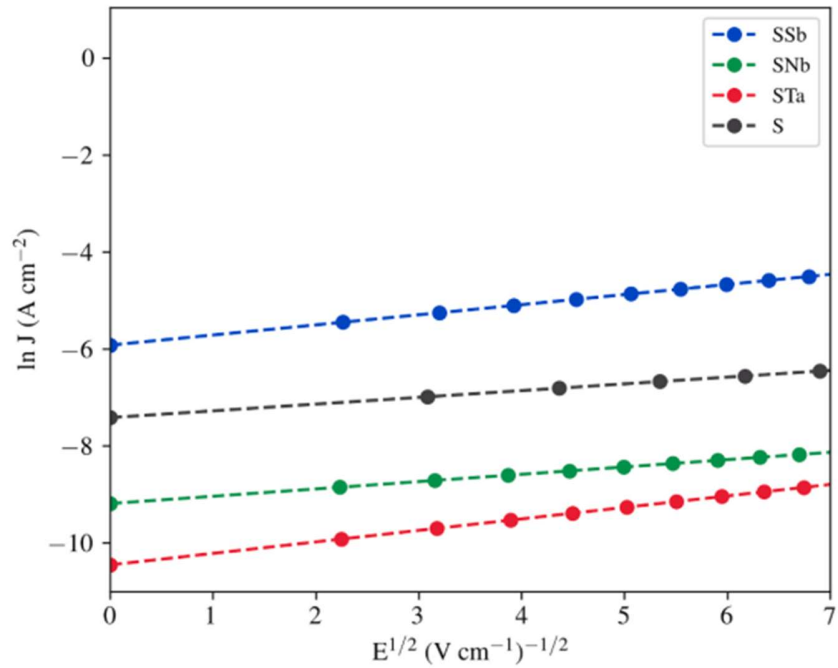
#### 5.1.4. Propiedades eléctricas

La Figura 5.4 muestra las curvas características J–E obtenidas a partir de la caracterización eléctrica de las muestras cerámicas sinterizadas dopadas con óxidos pentavalentes. Estas curvas permiten evaluar el comportamiento dieléctrico de cada sistema y establecer su aptitud para aplicaciones como varistores. Se observa que las muestras S, SNb, SSb y STa exhiben un marcado comportamiento no óhmico, lo que indica la presencia de barreras potenciales en los límites de grano, típicas de materiales con propiedades varistoras. En contraste, la muestra SV muestra una respuesta prácticamente lineal, lo que sugiere una ausencia o debilidad en la formación de barreras de potencial, posiblemente asociada a una menor segregación de cargas en los límites de

grano o a una estructura cristalina poco favorable para la generación de trampas de carga. Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura, donde se destaca al  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como uno de los dopantes más eficaces para inducir una alta no linealidad y baja corriente de fuga en varistores a base de  $\text{SnO}_2$  [70, 71].



**Figura 5.4.** Curvas características J-E de las muestras sinterizadas, donde se identifican comportamientos no óhmicos en S, SNb, SSb y STa, en contraste con la respuesta lineal de la muestra SV.



**Figura 5.5.** Linealización de las curvas E–J para las muestras dopadas con iones pentavalentes, utilizada para estimar altura y anchura de las barreras de potencial en los límites de grano.

Para comprender mejor estos fenómenos, se realizó una linealización de las curvas E–J, tal como se presenta en la Figura 5.5. Este procedimiento permitió estimar parámetros fundamentales relacionados con la naturaleza de las barreras de potencial, como su altura ( $\phi_B$ ) y anchura inversa ( $\beta^{-1}$ ). Estos parámetros, junto con el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ), el campo eléctrico de ruptura ( $E_B$ ) y la corriente de fuga ( $L_k$ ), se resumen en la Tabla 5.3

**Tabla 5.3.** Coeficiente no lineal ( $\alpha$ ), campo eléctrico de ruptura ( $E_B$ ), corriente de fuga ( $L_k$ ), y altura ( $\phi_B$ ) y anchura ( $\beta^{-1}$ ) de la barrera de potencial.

<i>Muestra</i>	$\alpha$	$E_B$ (V/cm)	$L_k$ (mA cm <sup>2</sup> )	$\phi_B$ (eV)	$\beta^{-1}(V^{1/2}$ / cm <sup>1/2</sup> eV)
S	2.85	3228.73	0.60	0.45	282.45
SV	-	-	-	-	-
SNb	15.16	3175.49	0.20	0.50	260.38
SSb	2.78	938.44	0.67	0.42	188.58
STa	10.33	1530.29	0.15	0.53	165.83

Del análisis de estos resultados, destaca la muestra SNb, que presentó el mayor valor de  $\alpha$  (15.16) y un  $E_B$  elevado (3175.49 V/cm), evidenciando una excelente capacidad de supresión de corriente en el régimen no lineal. Asimismo, se registró una baja corriente de fuga ( $L_k$ ), lo que sugiere una eficiente contención del paso de carga bajo campos bajos. Por otro lado, la muestra SSb mostró los valores más bajos de  $\alpha$  y  $E_B$ , reflejando una menor eficiencia como material varistor.

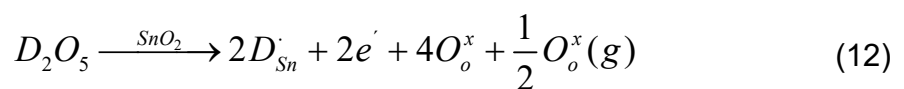
Los valores del coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ) mostraron correlación directa con la altura de la barrera potencial ( $\phi_B$ ), validando el modelo de conducción basado en barreras de Schottky en los límites de grano. Esta dependencia confirma que la modulación de las barreras por efecto del dopante es un factor determinante en la respuesta eléctrica de los materiales.

Las variaciones observadas entre los valores del coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ) obtenidos en el presente estudio y aquellos reportados en la literatura pueden atribuirse a diversos factores asociados tanto a la síntesis como al procesamiento del material. Entre los aspectos más relevantes se encuentran la pureza de los precursores, las condiciones de sinterización, las relaciones estequiométricas, el grado de cristalinidad y la concentración de defectos estructurales. Asimismo, la posible segregación de fases secundarias y la distribución del tamaño de grano pueden modificar la formación y estabilidad de las barreras de potencial en los

límites de grano, afectando de manera directa la respuesta no lineal del sistema [72-75].

En este contexto, la incorporación de dopantes en sistemas cerámicos basados en SnO<sub>2</sub> cumple distintas funciones en función de su naturaleza química. De manera general, estos aditivos pueden clasificarse en tres categorías principales: dopantes densificantes, los cuales favorecen la compactación y el proceso de sinterización del material; dopantes tipo aceptor, que inducen la formación de vacancias de oxígeno y modifican la conductividad eléctrica; y dopantes tipo donante, que introducen portadores de carga libres y promueven la conducción electrónica dentro de la matriz cerámica [76-79].

El presente estudio se centra en evaluar el impacto de los dopantes tipo donante en la optimización de las propiedades eléctricas del óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>). Estos dopantes, constituidos por iones pentavalentes, pueden incorporarse en la red cristalina del SnO<sub>2</sub> mediante mecanismos de sustitución catiónica, reemplazando al ion Sn<sup>4+</sup> en su sitio cristalográfico. Este proceso favorece la generación de portadores de carga libre (electrones), lo que incrementa la densidad electrónica y, en consecuencia, mejora la conductividad eléctrica del material. La incorporación de óxidos como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promueve este mecanismo de compensación de carga, el cual puede describirse esquemáticamente mediante la reacción mostrada en la ecuación (12), de acuerdo con lo reportado en la literatura [80, 81]:



No obstante, la eficiencia de este mecanismo no es uniforme para todos los dopantes evaluados. Las diferencias observadas en la respuesta eléctrica entre los distintos sistemas cerámicos están estrechamente relacionadas con la capacidad de los dopantes para formar una solución sólida sustitucional dentro de la estructura cristalina de la casiterita (SnO<sub>2</sub>). Para que esta incorporación sea estructuralmente estable y energéticamente favorable, deben cumplirse ciertos

criterios de compatibilidad cristalina, los cuales se resumen en las reglas de Hume-Rothery [40, 76, 82, 83]. Estas reglas establecen que:

(a) la diferencia entre los radios iónicos del ion anfitrión ( $\text{Sn}^{4+}$ ) y del dopante debe ser inferior al 15 %, con el fin de minimizar distorsiones excesivas en la red cristalina; (b) las electronegatividades de ambos elementos deben ser comparables, con diferencias preferentemente menores al 15 %, para asegurar una interacción química compatible; (c) la valencia del ion sustituyente debe ser igual o cercana a la del ion reemplazado, de modo que se favorezca la estabilidad estructural y la compensación adecuada de carga dentro del sistema.

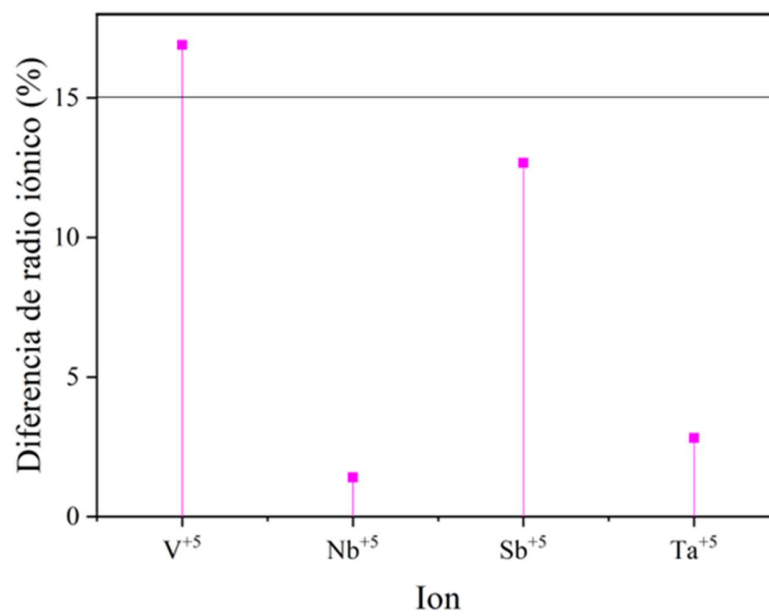
La Tabla 5.4 resume los parámetros estructurales y electrónicos de cada dopante considerado en este estudio. Se incluyen la valencia, el radio iónico, la diferencia relativa del radio iónico respecto al  $\text{Sn}^{4+}$ , así como las electronegatividades absolutas y relativas. Este análisis permite anticipar la capacidad de cada ion para integrarse en la red del  $\text{SnO}_2$  sin generar fases secundarias o defectos estructurales perjudiciales.

En conjunto, la evaluación de estos parámetros proporciona una base cuantitativa para correlacionar la viabilidad de la sustitución catiónica con el desempeño eléctrico observado en los varistores cerámicos. Como se discutirá en la sección siguiente, los resultados experimentales confirman que la dopación con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presenta la mayor compatibilidad estructural con el  $\text{SnO}_2$ , lo que se traduce en una notable mejora de la no linealidad y la estabilidad del sistema.

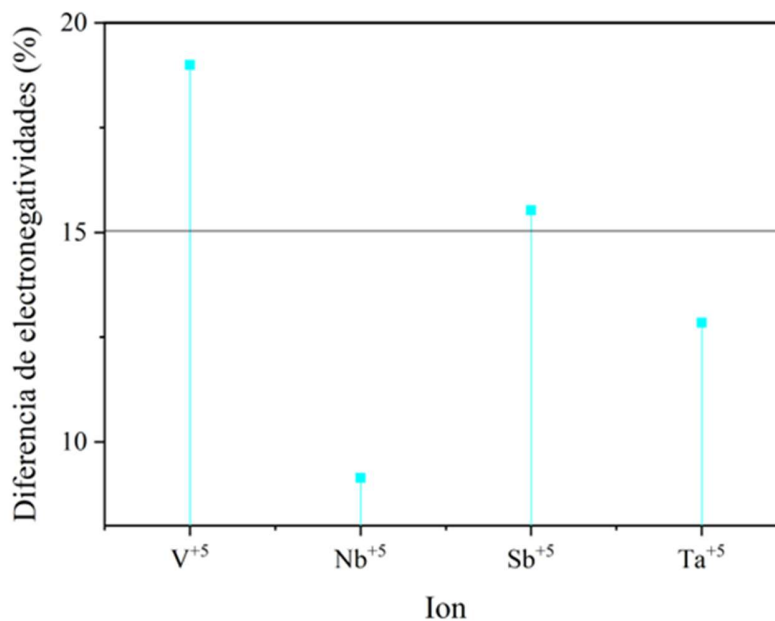
**Tabla 5.4.** Valencia, radios iónicos (Å), diferencia de radios con  $\text{Sn}^{4+}$  (%), electronegatividad y diferencia de electronegatividad con  $\text{Sn}^{4+}$  (%) de los elementos.

<i>ión</i>	<i>Radio iónico (Å)</i>	<i>Diferencia de radio con el <math>\text{Sn}^{4+}</math> (%)</i>	<i>Electronegatividad</i>	<i>Diferencia de electronegatividad con el <math>\text{Sn}^{4+}</math> (%)</i>
$\text{Sn}^{4+}$	0.71		1.706	
$\text{V}^{5+}$	0.59	16.90	2.030	18.99
$\text{Nb}^{5+}$	0.70	1.41	1.862	9.14
$\text{Sb}^{5+}$	0.62	12.68	1.971	15.53
$\text{Ta}^{5+}$	0.73	2.82	1.925	12.84

a)



b)



**Figura 5.6.** Comparación entre dopantes según criterios de Hume-Rothery: (a) diferencias de radios iónicos y (b) diferencias de electronegatividad respecto al Sn<sup>4+</sup>. Se destaca la mayor compatibilidad del Nb<sup>5+</sup>.

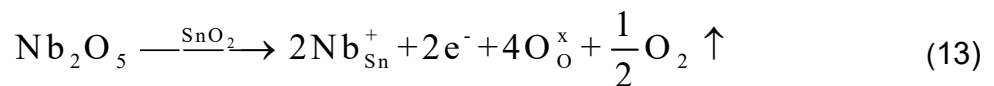
Los datos presentados en la Tabla 5.4, complementados con los gráficos de la Figura 5.6, permiten evaluar la viabilidad de la sustitución catiónica de Sn<sup>4+</sup> por iones pentavalentes en la red cristalina del SnO<sub>2</sub>, según los criterios establecidos por las reglas de Hume-Rothery. De acuerdo con este análisis comparativo, se observa que el ion V<sup>5+</sup> no cumple con ninguno de los requisitos fundamentales, ya que tanto su diferencia relativa de radio iónico (16.90 %) como la de electronegatividad (18.99 %) superan ampliamente el umbral del 15 %. Estas discrepancias sugieren una baja compatibilidad estructural, lo cual dificulta su incorporación homogénea en la matriz cerámica de SnO<sub>2</sub>, promoviendo en su lugar la formación de fases intergranulares o defectos desordenados que deterioran las propiedades eléctricas del material.

En contraste, el ion Sb<sup>5+</sup> cumple parcialmente con los criterios establecidos, al presentar una diferencia de radio iónico dentro del límite aceptable (12.68 %), pero con una diferencia de electronegatividad apenas por encima del umbral

(15.53 %). Esta situación sugiere que su incorporación estructural puede ser posible, aunque no completamente eficiente. Es probable que  $\text{Sb}^{5+}$  se incorpore en regiones específicas del material o genere cierta inestabilidad estructural que afecte la formación de barreras de potencial bien definidas.

Por su parte,  $\text{Ta}^{5+}$  y especialmente  $\text{Nb}^{5+}$  cumplen con ambos criterios, mostrando diferencias mínimas tanto en radio iónico como en electronegatividad con respecto al  $\text{Sn}^{4+}$ . En particular, el  $\text{Nb}^{5+}$  exhibe la mayor compatibilidad estructural, con solo 1.41 % de diferencia en el radio iónico y 9.14 % en electronegatividad, lo que facilita su incorporación directa en la red cristalina mediante sustitución catiónica isovalente o heterovalente. Esta integración estructural se traduce en una modificación efectiva del entorno electrónico del  $\text{SnO}_2$ , favoreciendo la formación de una solución sólida estable.

La similitud estructural entre  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{Nb}^{5+}$  permite la sustitución eficiente de cationes sin generar distorsiones significativas en la red. En consecuencia, se promueve la generación de portadores de carga (electrones) y vacancias de oxígeno, mecanismos representados por las siguientes reacciones de compensación de carga (Ecuaciones 13 y 14), que explican la mejora observada en la conductividad eléctrica

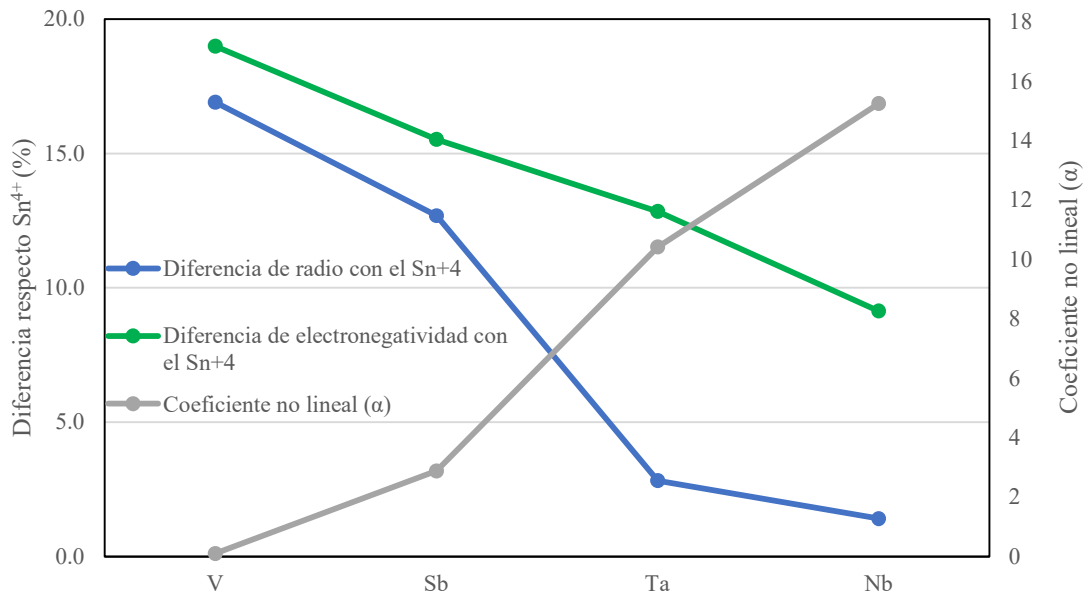


Estas reacciones indican que la incorporación de  $\text{Nb}^{5+}$  no solo incrementa la densidad de electrones libres en el grano, sino que también introduce defectos estructurales localizados en las fronteras de grano, los cuales son esenciales para la formación de barreras de potencial efectivas. Como resultado, se observa un incremento en el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ) y en el campo eléctrico de ruptura ( $E_B$ ), tal como se reporta en la Tabla 5.3, donde la muestra dopada con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (SNb) alcanzó un valor de  $\alpha = 15.16$  y un  $E_B = 3175.49$  V/cm, confirmando su superioridad frente a los otros sistemas analizados.

En el caso de la muestra dopada con  $V_2O_5$ , la considerable diferencia de radio y electronegatividad entre  $V^{5+}$  y  $Sn^{4+}$  restringe severamente la posibilidad de formación de una solución sólida. Esta incompatibilidad estructural conlleva a una incorporación parcial o superficial del dopante, y a la formación de fases segregadas que interrumpen la continuidad eléctrica entre los granos. Esto se refleja directamente en el comportamiento eléctrico de la muestra SV, la cual no exhibe carácter no óhmico, como se muestra en la Figura 5.4, confirmando que no se formaron barreras de potencial eficaces en los límites de grano.

Por último, del análisis de las muestras se desprende una tendencia clara: a menor diferencia entre el radio iónico y la electronegatividad del dopante respecto al  $Sn^{4+}$ , mayor será el valor del coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ). Este comportamiento sugiere una relación inversamente proporcional entre el desajuste estructural y la eficiencia en la formación de barreras de potencial.

La Figura 5.7 presenta la tendencia observada entre el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ) y las propiedades fisicoquímicas de los cationes dopantes utilizados en los sistemas cerámicos evaluados. En esta representación se evidencia claramente que a menor diferencia relativa de radio iónico y electronegatividad entre el dopante pentavalente y el ion  $Sn^{4+}$  de la matriz de  $SnO_2$ , mayor es el valor del coeficiente  $\alpha$ . Esta correlación sugiere que la compatibilidad estructural y electrónica entre el dopante y la red huésped es un factor clave para la eficiente formación de barreras de potencial en las fronteras de grano, lo cual favorece la respuesta no óhmica característica de los varistores.



**Figura 5.7.** Tendencia entre el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ) y las características de los cationes dopantes, mostrando que menores discrepancias en radio iónico y electronegatividad conducen a mayor  $\alpha$ .

De manera complementaria, los resultados microestructurales aportan información relevante sobre los efectos de los dopantes en los procesos de sinterización y consolidación del material. Como se muestra en la Tabla 5.2, las muestras SV, SSb y STa presentan un incremento en la porosidad y una disminución en la densidad relativa, lo que sugiere que la incorporación de estos dopantes no favoreció de manera eficiente los mecanismos de transporte de masa durante la sinterización. Este comportamiento puede estar asociado a una menor movilidad iónica derivada de posibles incompatibilidades estructurales, lo que conduce a regiones menos densificadas y con mayor concentración de vacíos o defectos cristalinos, tal como ha sido reportado en estudios previos [84].

Por otro lado, aunque las muestras S, SNb y STa presentan un tamaño de grano promedio ( $\bar{G}$ ) similar, determinado conforme a la norma ASTM E112, el análisis detallado de la distribución del tamaño de grano revela diferencias relevantes en la homogeneidad microestructural. En particular, la muestra SSb exhibe un

intervalo de distribución más estrecho (2–7  $\mu\text{m}$ ), en contraste con el rango más amplio (<1–16  $\mu\text{m}$ ) observado en las demás muestras. Este comportamiento, evidenciado en el histograma de la Figura 5.3(d), sugiere una microestructura más uniforme en la muestra SSb. No obstante, dicha homogeneidad no se traduce en una mejora de las propiedades eléctricas, lo que podría atribuirse a una menor eficacia del  $\text{Sb}^{5+}$  en la formación de barreras de potencial intergranulares.

En las muestras dopadas con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , la ausencia de un crecimiento significativo del tamaño de grano sugiere que los mecanismos de transporte de masa durante la sinterización podrían estar influenciados por la incorporación de estos iones en sitios sustitucionales de la red cristalina. Esta incorporación puede favorecer la generación localizada de defectos y estados electrónicos en los límites de grano, los cuales actúan como centros activos para la formación de barreras de potencial. Este comportamiento es consistente con los resultados eléctricos presentados en la Tabla 5.3, donde se observa que dichas muestras presentan los valores más altos del coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ), asociados a una mayor altura de barrera ( $\phi_B$ ) y a una menor anchura efectiva de barrera ( $\beta^{-1}$ ). Estas condiciones favorecen el confinamiento de portadores de carga y la activación de un régimen de conducción no lineal.

En el caso particular de la muestra STa, se identifica una combinación favorable de alta altura de barrera ( $\phi_B = 0.53 \text{ eV}$ ) y estrechamiento del canal de conducción ( $\beta^{-1} = 165.83 \text{ V}^{1/2} \text{ cm}^{-1/2} \text{ eV}^{-1}$ ), lo que sugiere una configuración intergranular eficiente para la supresión del flujo de corriente bajo campos eléctricos elevados. Asimismo, la disminución de la corriente de fuga ( $L_k$ ) respalda la hipótesis de un mayor confinamiento de portadores en los límites de grano, contribuyendo a la estabilidad eléctrica del sistema, en concordancia con lo reportado en la literatura [84].

En el caso de la muestra SNb, se observa un comportamiento similar al de STa, aunque con una anchura de barrera ligeramente superior. No obstante, esta composición alcanza el mayor valor del coeficiente de no linealidad ( $\alpha = 15.16$ )

entre todas las formulaciones evaluadas, lo que evidencia la elevada eficacia del  $\text{Nb}^{5+}$  como dopante tipo donante en el sistema estudiado. Esta mejora puede asociarse a una combinación sinérgica de factores, entre los que destacan una mayor compatibilidad estructural con la red de  $\text{SnO}_2$ , conforme a los criterios de Hume-Rothery, una densificación efectiva durante la sinterización y una distribución favorable de defectos en los límites de grano que promueve la formación de barreras de potencial estables.

En conjunto, los resultados obtenidos evidencian una fuerte correlación entre las características estructurales del dopante y la respuesta eléctrica del sistema, lo que respalda el enfoque adoptado en este trabajo para la selección racional de aditivos en varistores cerámicos basados en  $\text{SnO}_2$ . A partir del análisis comparativo realizado, se identifica que el sistema más eficiente para su posterior aplicación en películas delgadas varistoras es aquel que incorpora  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como dopante principal. La formulación óptima determinada corresponde a 98.90 mol%  $\text{SnO}_2$ , 1.00 mol%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 0.05 mol%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 0.05 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esta composición presenta un equilibrio favorable entre microestructura, desempeño eléctrico y estabilidad, lo que la posiciona como una candidata prometedora para el desarrollo de dispositivos protectores de sobrevoltaje de bajo voltaje.

## 5.2. Obtención de películas delgadas mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia (Sputtering)

Una vez seleccionado el sistema cerámico óptimo en la primera etapa del estudio, se procedió a su deposición sobre sustratos conductores de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) mediante la técnica de pulverización catódica asistida por magnetrón de radiofrecuencia (RF magnetron sputtering). Este método, ampliamente empleado en la síntesis de películas delgadas, permite un control preciso de parámetros tales como la composición, la morfología y el espesor del depósito, favoreciendo la reproducibilidad del proceso y la obtención de

recubrimientos con alta uniformidad y pureza, tal como se ha reportado en la literatura [85, 86].

En este procedimiento, el material cerámico conformado como *target* fue colocado en la parte inferior de la cámara de deposición, actuando como cátodo, mientras que los sustratos de AZO se posicionaron en la parte superior, en la región de condensación del material expulsado. El proceso se realizó dentro de una cámara de vacío fabricada en acero inoxidable, en la cual se estableció un flujo controlado de gas argón (Ar), empleado como gas de trabajo.

El argón es el gas más utilizado en procesos de sputtering debido a su naturaleza químicamente inerte, lo que minimiza reacciones indeseadas con el material objetivo o con la película en crecimiento, preservando la pureza composicional del recubrimiento. Asimismo, su masa atómica intermedia (39.95 u) favorece una transferencia de momento eficiente durante las colisiones con el *target*, facilitando la eyección de átomos del material fuente. Adicionalmente, su relativamente baja energía de ionización (15.76 eV) contribuye a la generación de un plasma estable bajo condiciones controladas de operación. Estas características, junto con su amplia disponibilidad y bajo costo, lo convierten en el gas de trabajo preferente tanto en aplicaciones de laboratorio como en procesos industriales de deposición de películas delgadas, como ha sido ampliamente reportado en la literatura [87, 88].

Posteriormente, se aplicó una potencia de radiofrecuencia (RF) controlada al cátodo, lo que dio lugar a la generación de un plasma luminoso dentro de la cámara de deposición. Los electrones acelerados colisionaron con los átomos de argón, produciendo iones  $\text{Ar}^+$ , los cuales fueron acelerados hacia la superficie del *target* cerámico debido al campo eléctrico establecido en la descarga. El impacto de estos iones indujo la eyección de átomos predominantemente neutros del material, que posteriormente se transportaron a través del medio gaseoso y se depositaron sobre los sustratos, formando de manera progresiva una película delgada con adecuada adherencia y uniformidad.

Durante el proceso de deposición, parámetros experimentales como la presión parcial del gas, la potencia aplicada al cátodo y la temperatura del sustrato fueron controlados cuidadosamente con el objetivo de asegurar una morfología homogénea, una adecuada adhesión y una estructura cristalina estable del recubrimiento. Las condiciones optimizadas de operación se resumen en la Tabla 5.5, donde se presentan las variaciones experimentales empleadas para evaluar la influencia de dichos parámetros en las propiedades finales de las películas depositadas.

**Tabla 5.5.** Condiciones de operación del equipo durante el depósito de las películas en sustrato de AZO.

<b>Muestra</b>	<b>Presión (Torr)</b>	<b>Temperatura Sustrato °C</b>	<b>Potencia (W)</b>
M1	$3 \times 10^{-2}$	250	120
M2	$3 \times 10^{-2}$	25	120
M3	$3 \times 10^{-2}$	250	100
M4	$1 \times 10^{-2}$	250	120
M5	$1 \times 10^{-2}$	25	120
M6	$1 \times 10^{-2}$	250	100
M7	$1 \times 10^{-2}$	25	100
M8	$3 \times 10^{-2}$	25	100

En todos los experimentos, el tiempo de deposición se mantuvo constante en 90 minutos, con el objetivo de garantizar condiciones comparables entre las muestras, así como una morfología homogénea, un espesor reproducible y una adecuada adherencia entre la película y el sustrato de AZO.

La variación controlada de los parámetros de presión, temperatura y potencia permitió evaluar su influencia en las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de las películas depositadas, estableciendo una base experimental sólida para la identificación de condiciones óptimas de operación.

Una vez concluido el proceso de deposición, las películas delgadas basadas en  $\text{SnO}_2$ , obtenidas sobre sustratos conductores de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), fueron caracterizadas mediante técnicas estructurales, morfológicas y eléctricas, con el propósito de correlacionar los parámetros de deposición con las propiedades resultantes del recubrimiento. Entre las técnicas

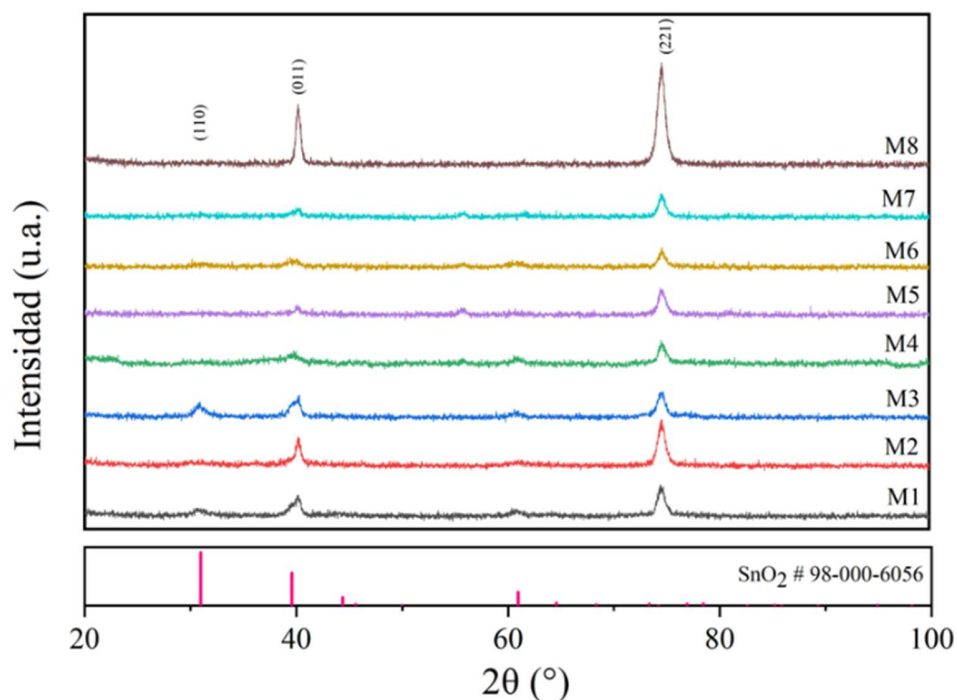
empleadas se incluyen la difracción de rayos X (DRX), la microscopía electrónica de barrido (MEB), la microscopía de fuerza atómica (MFA) y las mediciones eléctricas.

El análisis integrado de los resultados permitió establecer la relación entre las condiciones de deposición y las propiedades estructurales y eléctricas de las películas derivadas del sistema cerámico a base de  $\text{SnO}_2$ , lo que constituye un paso fundamental para optimizar su funcionalidad y desempeño en dispositivos electrónicos. Asimismo, este enfoque proporciona información relevante para el escalado del proceso y la eventual aplicación tecnológica de estos materiales en dispositivos avanzados, particularmente en sistemas de protección contra sobretensiones de bajo voltaje.

#### 5.3.1. Difracción de rayos X

Una vez sintetizadas las películas delgadas sobre los sustratos conductores de AZO, se procedió a su caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX) con el objetivo de evaluar la fase cristalina predominante, así como la textura preferencial inducida durante el proceso de deposición. Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la Figura 5.8, en los cuales se observan reflexiones características del dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) en su fase casiterita tetragonal, de acuerdo con el estándar de la base de datos ICDD PDF 98-000-6056.

Esta coincidencia confirma que el material depositado mantiene su estructura cristalina base aun después del proceso de sputtering, lo que evidencia una cristalización adecuada bajo las condiciones de deposición utilizadas. La preservación de la fase casiterita es de suma importancia, ya que esta fase es responsable de las propiedades semiconductoras y no lineales características del  $\text{SnO}_2$  utilizado en varistores.



**Figura 5.8.** Difractogramas de las películas delgadas depositadas sobre sustratos AZO, confirmando la presencia de la fase casiterita y evidenciando orientación preferencial en algunos planos cristalinos.

Adicionalmente, el análisis de los difractogramas evidenció la presencia de una orientación cristalina preferencial, manifestada por la intensificación relativa de determinados picos de difracción en comparación con un patrón policristalino isotrópico. Este comportamiento puede asociarse a las condiciones energéticas del proceso de pulverización catódica por magnetrón, en el cual el campo magnético aplicado confina los electrones cerca de la superficie del target, incrementando la densidad del plasma y modificando la energía y direccionalidad de las especies que alcanzan el sustrato. Dichas condiciones influyen directamente en el modo de crecimiento de las capas depositadas, tal como se ha reportado en la literatura especializada [89, 90].

La orientación preferencial de ciertos planos cristalinos puede originarse por diversos factores interrelacionados, entre los que destacan la energía de las especies incidentes sobre la superficie del sustrato, la temperatura del sustrato durante la deposición —la cual controla la movilidad superficial de los átomos—, la presión parcial del gas de trabajo (Ar), que determina el régimen de colisiones y la energía cinética de las especies depositadas, así como la interacción interfacial entre la película y el sustrato. En el caso de sustratos conductores como el AZO, dicha interacción puede favorecer mecanismos de crecimiento epitaxial o semiepitaxial, contribuyendo a la orientación cristalina observada.

Este tipo de orientación cristalográfica no constituye únicamente un rasgo estructural, sino que tiene implicaciones directas en el comportamiento funcional de las películas delgadas. La alineación preferencial de determinados planos puede influir en la movilidad de los portadores de carga, favorecer la conducción anisotrópica e incluso contribuir a una mayor estabilidad térmica y mecánica del recubrimiento, dependiendo de la naturaleza del sistema cristalino y de las condiciones de crecimiento.

Con el fin de comprender de manera más integral el impacto del proceso de deposición sobre la estructura cristalina, el análisis mediante difracción de rayos X (DRX) se complementó con técnicas de caracterización superficial. En particular, la microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió evaluar la morfología granular y determinar si la orientación preferencial se encuentra asociada a texturas de tipo columnar o equiaxial. Por su parte, la microscopía de fuerza atómica (MFA) facilitó la cuantificación de la rugosidad superficial y su correlación con la calidad del depósito y el grado de orientación cristalina.

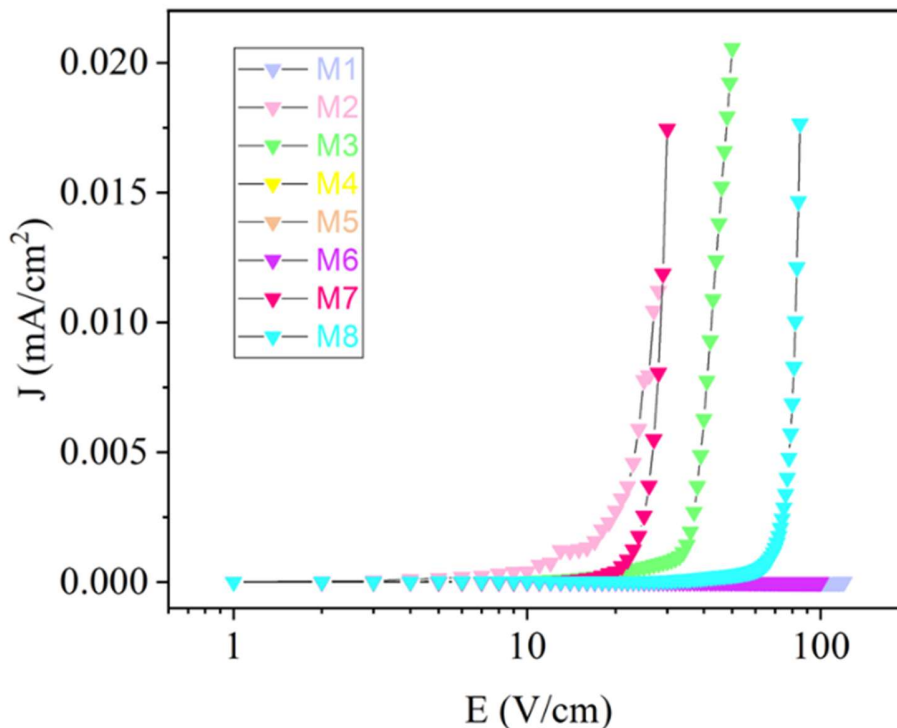
Este enfoque integral permite establecer relaciones directas entre la estructura cristalina, la morfología superficial y las propiedades eléctricas de las películas, lo que resulta fundamental para optimizar su desempeño en dispositivos

varistores y en otras aplicaciones microelectrónicas basadas en materiales cerámicos funcionales.

### 5.3.2. Propiedades eléctricas

Una vez analizada la estructura cristalina de las películas delgadas mediante difracción de rayos X (DRX), se procedió a la evaluación de sus propiedades eléctricas con el propósito de determinar su comportamiento de conducción y, particularmente, su respuesta no lineal bajo la aplicación de un campo eléctrico externo.

Los resultados experimentales se presentan en la Figura 5.9, donde se muestran las curvas características de densidad de corriente ( $J$ ) en función del campo eléctrico ( $E$ ) para cada una de las muestras depositadas. Estas curvas permiten identificar con precisión si el material presenta un comportamiento óhmico, caracterizado por una relación lineal entre  $J$  y  $E$ , o un comportamiento no óhmico, propio de dispositivos tipo varistor.



**Figura 5.9.** Curvas J–E de las películas depositadas, donde las muestras M2, M3, M7 y M8 exhiben comportamiento no lineal, mientras que las demás muestran respuesta óhmica.

Del análisis comparativo de las curvas J–E se identificó que las muestras M2, M3, M7 y M8 presentan una respuesta marcadamente no lineal, lo que sugiere la formación efectiva de barreras de potencial en los límites de grano y/o en las interfaces película–sustrato. Este tipo de comportamiento resulta particularmente deseable en materiales destinados a aplicaciones de protección contra sobretensiones, ya que permite una supresión eficiente de la corriente bajo condiciones de campo eléctrico elevado.

En contraste, las muestras M1, M4, M5 y M6 exhibieron un comportamiento predominantemente óhmico o débilmente no lineal, lo que indica una formación limitada de barreras de potencial o una menor efectividad en la activación de mecanismos de segregación y acumulación de carga en los límites de grano. Este resultado sugiere que, bajo las condiciones de síntesis y deposición

empleadas, no todas las configuraciones fueron igualmente eficientes para inducir una respuesta varistora significativa.

Las diferencias observadas entre las muestras pueden asociarse a variaciones en los parámetros de deposición, tales como la presión de trabajo y la temperatura del sustrato, que influyen en la movilidad superficial y en la microestructura resultante; a cambios en la energía de las especies incidentes durante el crecimiento; y a posibles diferencias en la densidad de defectos estructurales o en la composición química local de la película, factores que afectan directamente la formación y estabilidad de las barreras intergranulares.

A partir de las curvas J–E mostradas en la Figura 5.9, se determinaron los parámetros eléctricos fundamentales de aquellas muestras que exhibieron comportamiento no lineal, cuyos valores se resumen en la Tabla 5.6. Entre los parámetros evaluados se incluyen el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ), el campo eléctrico de ruptura ( $E_B$ ) y la corriente de fuga ( $L_K$ ), definida como la densidad de corriente que circula antes del inicio de la región no lineal y que constituye un indicador relevante de las pérdidas eléctricas del sistema.

El análisis cuantitativo de estos parámetros permite comparar el desempeño eléctrico de las distintas películas depositadas, lo cual resulta esencial para la selección de las condiciones óptimas de crecimiento en función del objetivo tecnológico planteado. En este contexto, los resultados obtenidos indican que las muestras M2 y M3 presentan un desempeño superior, caracterizado por valores elevados de  $\alpha$  y  $E_B$ , así como por una baja corriente de fuga, lo que las posiciona como candidatas prometedoras para aplicaciones en varistores de película delgada.

En la siguiente sección se establecerá la correlación entre este comportamiento eléctrico y las características microestructurales y topográficas de las películas, mediante el análisis complementario por microscopía de fuerza atómica (MFA) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Este enfoque permitirá identificar la relación entre la estructura superficial, la rugosidad y la eficiencia de las barreras

de potencial, parámetros críticos en el diseño y optimización de dispositivos cerámicos funcionales.

**Tabla 5.6.** Coeficiente no lineal ( $\alpha$ ), campo eléctrico de ruptura ( $E_B$ ) y corriente de fuga ( $L_k$ ) para las muestras M2, M3 M7 y M8.

Muestra	$\alpha$	$E_B$ (V/cm)	$L_k$ (mA cm <sup>-2</sup> )
M1	-	-	-
M2	4.18	12.16	0.00041
M3	6.96	31.02	0.00052
M4	-	-	-
M7	9.40	20.57	0.00013
M5	-	-	-
M6	-	-	-
M8	14.05	64.45	0.00032

El análisis cuantitativo de las curvas J–E evidencia un comportamiento eléctrico marcadamente no lineal en las muestras M2, M3, M7 y M8, mientras que las restantes no alcanzaron un nivel de respuesta suficientemente pronunciado para ser consideradas como materiales varistores funcionales.

Entre las composiciones evaluadas, la muestra M8 presenta el coeficiente de no linealidad más elevado ( $\alpha = 14.05$ ), acompañado de un campo eléctrico de ruptura ( $E_B = 64.45$  V/cm) y una corriente de fuga reducida ( $L_k = 3.2 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>). Estos valores son comparables con los reportados para películas delgadas basadas en SnO<sub>2</sub> obtenidas mediante rutas híbridas de fabricación, en las cuales se han documentado coeficientes de no linealidad del orden de  $\alpha \approx 15$  como valores óptimos para aplicaciones varistoras en capas delgadas [91]. En este sentido, la película desarrollada en el presente trabajo se sitúa dentro del rango de desempeño reportado en la literatura para sistemas varistores basados en SnO<sub>2</sub>.

Los parámetros eléctricos obtenidos reflejan una alta capacidad del material para restringir el flujo de corriente bajo condiciones de bajo campo eléctrico y permitir un incremento abrupto de la conducción una vez superado el umbral de ruptura. Este comportamiento constituye el principio de operación fundamental de los dispositivos de protección contra sobretensiones, al garantizar una respuesta rápida y eficiente frente a picos de voltaje.

En contraste, la muestra M2, aunque exhibe un comportamiento no óhmico, presentó el valor más bajo del coeficiente de no linealidad ( $\alpha = 4.18$ ) y un campo eléctrico de ruptura relativamente reducido ( $E_B = 12.16$  V/cm). Si bien estas características limitan su desempeño en aplicaciones de protección de alta exigencia, podrían resultar adecuadas en sistemas donde se requiera una respuesta moderadamente no lineal, como en dispositivos de acoplamiento o regulación de bajo voltaje.

Por su parte, las muestras M3 y M7 muestran desempeños intermedios. La muestra M3 presenta  $\alpha = 6.96$  y  $E_B = 31.02$  V/cm, mientras que M7, con  $\alpha = 9.40$  y  $E_B = 20.57$  V/cm, destaca por su baja corriente de fuga ( $1.3 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>), lo que indica una buena estabilidad eléctrica en estado de reposo. Esta característica resulta especialmente relevante en dispositivos donde se busca minimizar pérdidas energéticas durante la operación en régimen normal.

En conjunto, los resultados sugieren una correlación positiva entre el coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ) y el campo eléctrico de ruptura ( $E_B$ ), lo que apunta a una modulación efectiva de las barreras de potencial en las muestras con mayor rendimiento eléctrico. Asimismo, las bajas corrientes de fuga observadas en las películas con comportamiento no óhmico son consistentes con una adecuada formación de interfaces intergranulares capaces de retener carga y limitar la conducción no deseada bajo campos eléctricos bajos.

Este comportamiento puede estar relacionado con factores estructurales y de crecimiento, tales como el grado de cristalinidad y la orientación preferencial inducida durante la deposición, la homogeneidad microestructural del

recubrimiento, la energía de las especies incidentes durante el proceso de sputtering y el nivel de incorporación efectiva del dopante  $\text{Nb}^{5+}$  en la red cristalina del  $\text{SnO}_2$ .

El hecho de que únicamente cuatro de las ocho muestras exhibieran una respuesta varistora significativa evidencia la alta sensibilidad del proceso de deposición a parámetros tales como la temperatura del sustrato, la presión de trabajo y la potencia aplicada. Este resultado resalta la importancia de una optimización sistemática de dichas variables, con el fin de maximizar la incorporación efectiva del dopante y favorecer la formación de barreras intergranulares estables y eléctricamente eficientes.

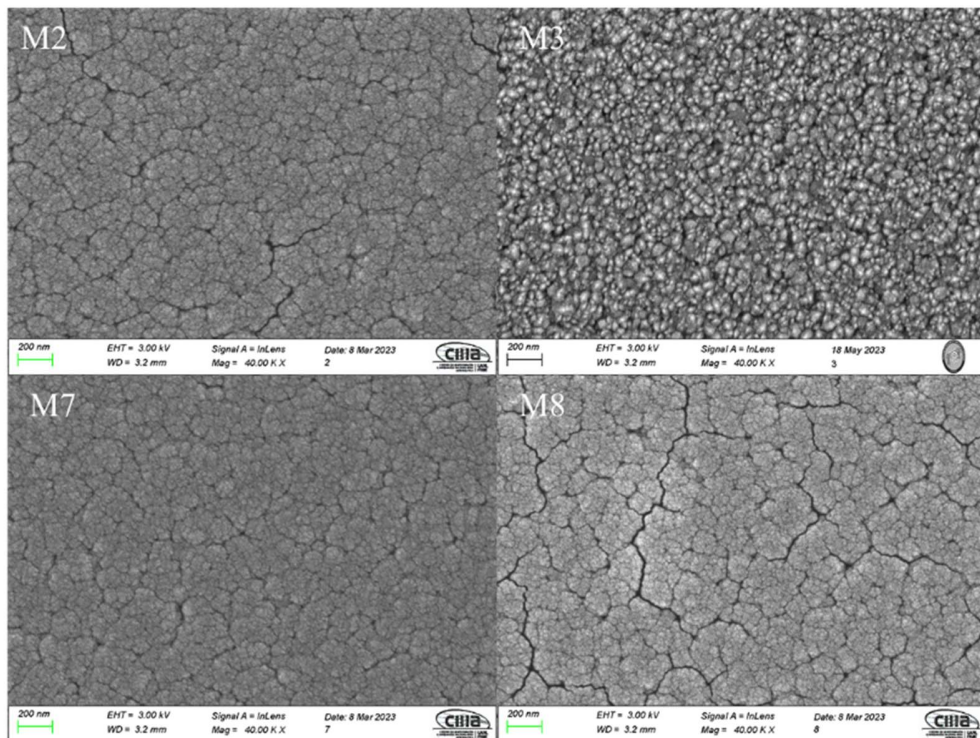
Entre las configuraciones estudiadas, la muestra M8 presentó el mejor desempeño eléctrico bajo las condiciones experimentales empleadas. Su combinación de un elevado coeficiente de no linealidad ( $\alpha$ ), un campo eléctrico de ruptura alto ( $E_B$ ) y una baja corriente de fuga ( $L_K$ ) la posiciona como la alternativa más prometedora para el desarrollo de películas delgadas cerámicas con funcionalidad varistora, potencialmente integrables en dispositivos electrónicos de protección o regulación de bajo voltaje.

### 5.3.3. Microestructura

La Figura 5.10 presenta las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondientes a las muestras M2, M3, M7 y M8, las cuales mostraron un comportamiento eléctrico no óhmico en las pruebas previas. Las imágenes revelan una distribución relativamente homogénea del material cerámico sobre los sustratos de AZO, lo que sugiere un proceso de deposición relativamente uniforme en términos de cobertura superficial.

No obstante, se observan grietas de morfología longitudinal y ramificada en determinadas regiones de la superficie. Estas fracturas pueden asociarse a la generación de tensiones residuales durante la etapa de enfriamiento posterior a

la deposición. Dichas tensiones suelen originarse por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la película cerámica, así como por mecanismos intrínsecos relacionados con el crecimiento bajo condiciones de pulverización catódica. Este fenómeno ha sido ampliamente documentado en estudios sobre películas delgadas sometidas a desajustes térmicos y esfuerzos internos generados durante el proceso de deposición [92-94]. La presencia de estos defectos puede comprometer la integridad mecánica del recubrimiento, afectar la reproducibilidad del comportamiento eléctrico e influir en la vida útil del dispositivo, por lo que su análisis detallado resulta fundamental para optimizar las condiciones del proceso de sputtering y mejorar la estabilidad estructural y funcional de las películas depositadas.

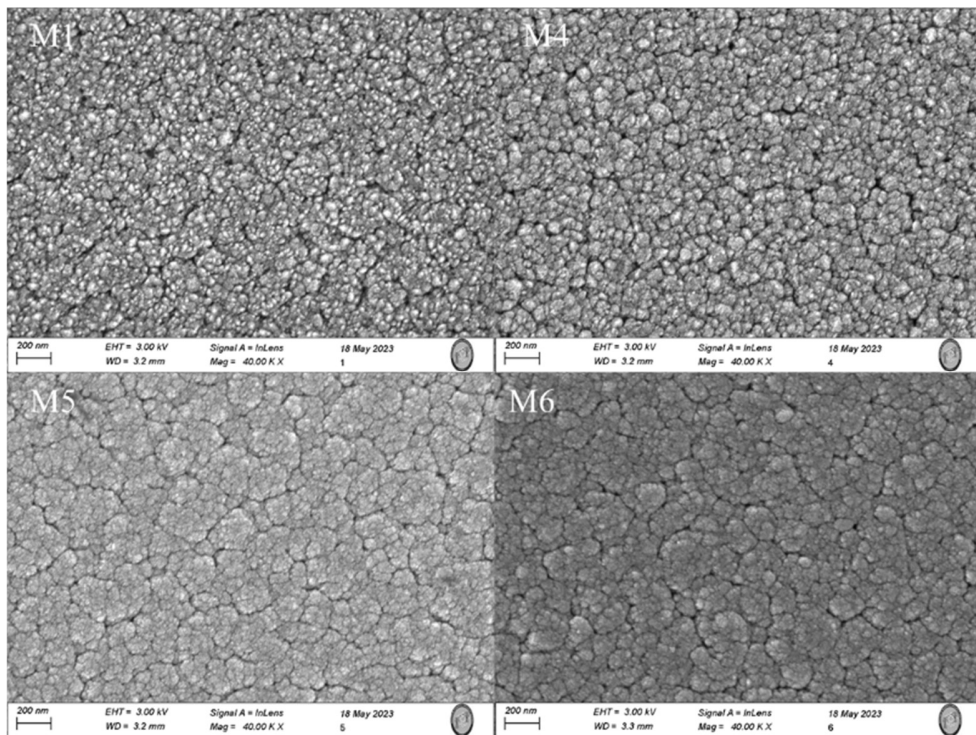


**Figura 5.10.** Micrograffías SEM de las películas M2, M3, M7 y M8, que presentaron propiedades no óhmicas, evidenciando superficies homogéneas, pero con microgrietas asociadas a tensiones residuales.

Por su parte, la Figura 5.11 presenta las micrograffías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) correspondientes a las muestras M1,

M4, M5 y M6, las cuales no exhibieron comportamiento eléctrico no lineal. En términos generales, se observa una cobertura adecuada del sustrato; sin embargo, se identifican diferencias relevantes en la morfología superficial, tales como menor densificación local, una distribución más dispersa de las partículas y una aparente reducción en la cohesión estructural del recubrimiento.

A diferencia de las muestras con respuesta varistora, estas películas no presentan grietas marcadamente visibles, pero exhiben una microestructura menos compacta. Esta característica podría estar relacionada con una menor eficiencia en la transferencia de energía hacia la superficie del sustrato durante el proceso de sputtering, posiblemente influenciada por variaciones en parámetros como la temperatura del sustrato, la presión parcial del gas de trabajo o la potencia aplicada al cátodo. Tales factores inciden directamente en la movilidad superficial de las especies depositadas y, por consiguiente, en el grado de compactación y consolidación de la película



**Figura 5.11.** Micrográficas SEM de las películas M1, M4, M5 y M6, que no presentaron propiedades no lineales, mostrando superficies uniformes, pero con diferencias microestructurales respecto a las muestras activas.

La comparación de ambas series de imágenes permite establecer relaciones significativas entre la microestructura superficial y el comportamiento eléctrico de las películas delgadas. Las muestras con respuesta no óhmica tienden a exhibir mayor continuidad del recubrimiento, lo que sugiere una mejor formación de barreras de potencial entre los granos, facilitando la generación de la no linealidad eléctrica característica de los materiales varistores.

En contraste, en las muestras sin comportamiento no óhmico, la presencia de irregularidades morfológicas, menor densificación y posible presencia de vacíos intergranulares podría estar inhibiendo la formación de dichas barreras, lo que se traduce en un comportamiento eléctrico lineal.

La presencia de grietas en películas funcionales (M2–M8) no necesariamente implica una degradación inmediata del rendimiento, pero sí puede comprometer la estabilidad del material a largo plazo o bajo condiciones de operación exigentes. Estas grietas podrían además actuar como sitios de acumulación de carga o inducir gradientes locales de campo eléctrico, lo cual altera la uniformidad del desempeño eléctrico.

Por tanto, una optimización de parámetros como la velocidad de enfriamiento, temperatura del sustrato, presión de trabajo y potencia de deposición es esencial para minimizar defectos mecánicos sin comprometer la orientación cristalina ni las propiedades funcionales del material.

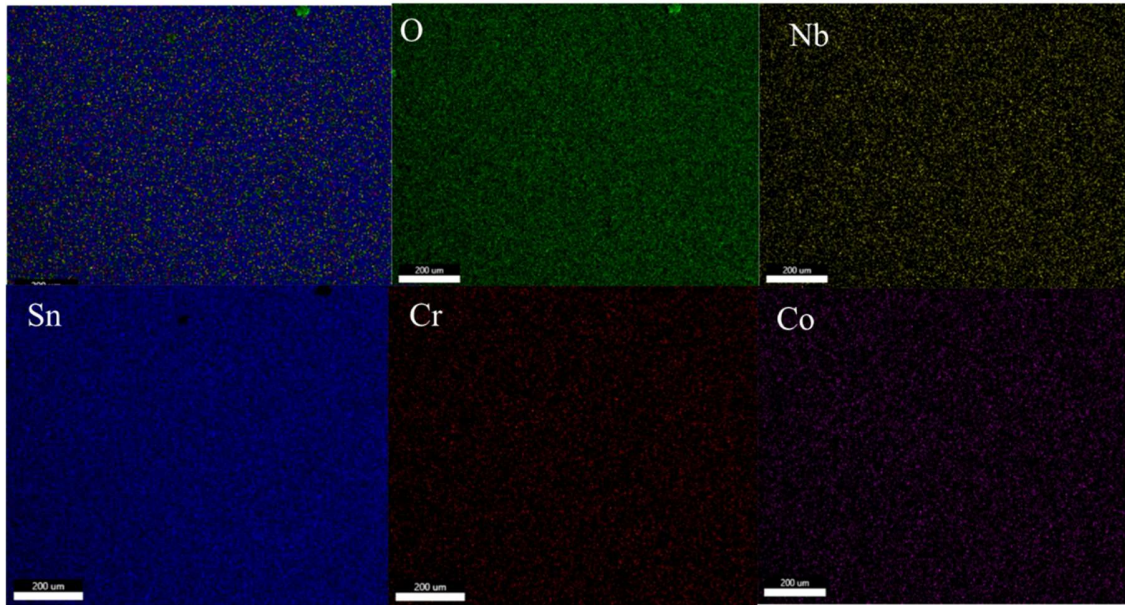
El estudio microestructural mediante SEM ha permitido establecer una correlación directa entre la morfología superficial de las películas cerámicas y su comportamiento eléctrico, confirmando que una mayor uniformidad, compactación y continuidad del depósito favorecen la formación de estructuras que exhiben propiedades varistoras. Estos resultados enfatizan la necesidad de controlar cuidadosamente las condiciones de síntesis durante el sputtering para

garantizar una microestructura optimizada, libre de defectos críticos y capaz de ofrecer un desempeño eléctrico estable y reproducible en aplicaciones electrónicas avanzadas.

#### 5.3.4. Análisis químico por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Con el fin de complementar los análisis microestructurales descritos anteriormente y profundizar en la caracterización de la película cerámica, se llevó a cabo un estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). Esta técnica permite realizar mapeo químico para examinar la distribución espacial de los elementos presentes en la muestra, proporcionando información detallada sobre la homogeneidad composicional y la posible presencia de segregaciones o impurezas.

Para este análisis se seleccionó la muestra M3, debido a su desempeño destacado en términos de comportamiento eléctrico no óhmico y características microestructurales relevantes. En la Figura 5.12 se presentan las micrografías correspondientes al mapeo elemental, donde se observa la distribución de los principales constituyentes del sistema cerámico depositado.



**Figura 5.12.** Mapeo químico por SEM-EDS de la muestra M3, revelando la distribución homogénea de los elementos constituyentes en la película depositada.

El análisis del mapeo revela una distribución uniforme de los elementos en la superficie de la película, lo que sugiere una buena dispersión de los componentes durante el proceso de pulverización catódica. Este resultado es especialmente importante en sistemas dopados, ya que una distribución homogénea de los dopantes garantiza una activación efectiva de los mecanismos que promueven la no linealidad eléctrica, como la formación de barreras de potencial en los límites de grano.

La técnica EDS también permitió identificar concentraciones relativas de los elementos presentes, proporcionando evidencia de una buena estequiometría entre el material base ( $\text{SnO}_2$ ) y los aditivos incorporados. No se detectaron acumulaciones locales ni segregaciones significativas, lo que indica que el proceso de síntesis y deposición permitió una distribución química uniforme, un factor clave para el desempeño eléctrico estable de la película.

Desde el punto de vista funcional, una composición química homogénea contribuye a evitar la formación de microregiones con propiedades eléctricas

dispares, lo que es esencial para asegurar una respuesta no óhmica confiable y reproducible en dispositivos varistores. Además, la ausencia de contaminantes o fases secundarias detectables mediante EDS respalda la pureza del sistema, lo cual es determinante en aplicaciones electrónicas sensibles.

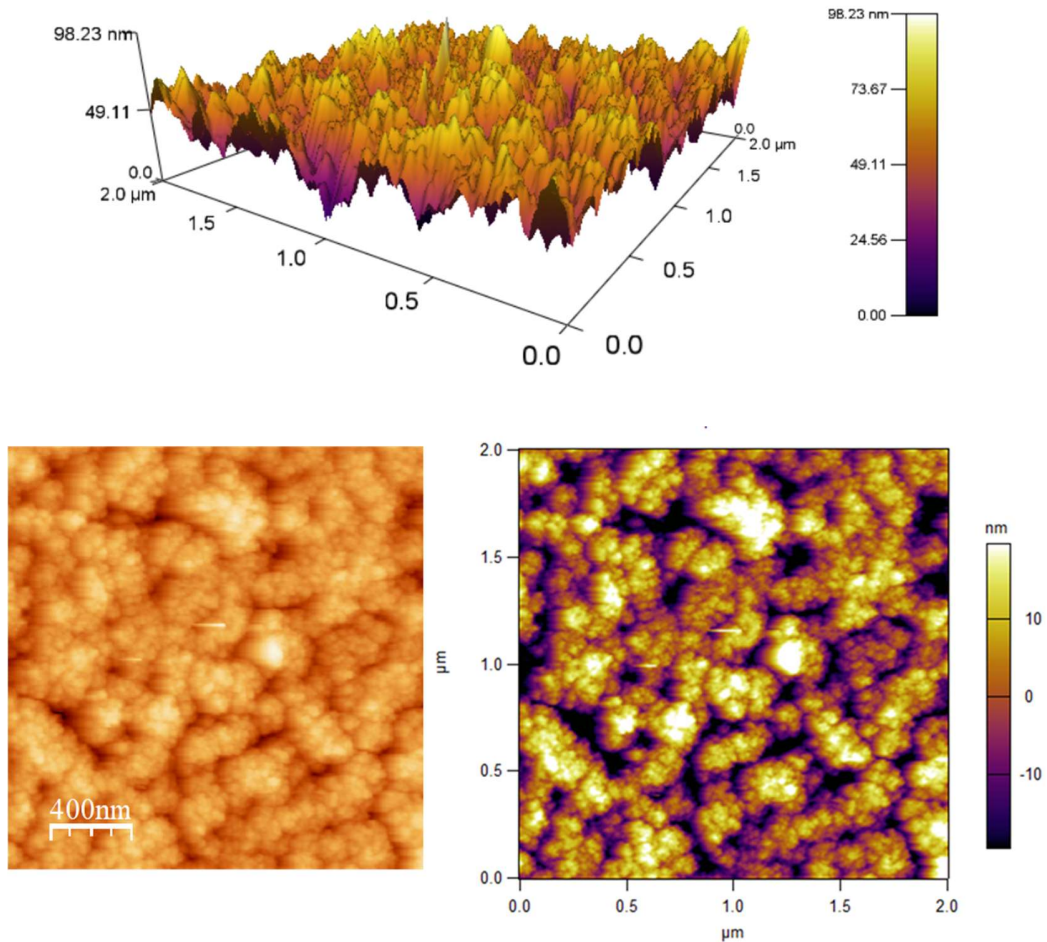
El mapeo químico constituye una herramienta poderosa para establecer correlaciones entre estructura, composición y propiedades eléctricas. Al combinar los resultados de EDS con los análisis estructurales (DRX), morfológicos (SEM) y funcionales (curvas J-E), se obtiene una visión más completa del comportamiento integral del sistema M3.

Este enfoque multidimensional permite identificar las variables clave que influyen en el rendimiento del material, facilitando la optimización del proceso de síntesis y depósito. Por tanto, el análisis EDS no solo complementa la caracterización tradicional, sino que aporta criterios sólidos para el desarrollo racional de películas delgadas cerámicas con propiedades varistoras mejoradas.

#### 5.3.5. Microscopía de fuerza atómica

Con el fin de complementar la caracterización estructural, morfológica y eléctrica de las películas delgadas, se realizó un estudio detallado de la rugosidad superficial empleando microscopía de fuerza atómica (AFM). Esta técnica permite explorar la topografía tridimensional de la superficie con alta resolución nanométrica, lo cual es fundamental para establecer correlaciones entre las características morfológicas del recubrimiento y su comportamiento eléctrico.

Para este análisis se seleccionaron las películas depositadas sobre sustratos conductores de AZO, enfocándose particularmente en aquellas que presentaron respuesta eléctrica no óhmica. En la Figura 5.13 se muestra como referencia representativa el microanálisis topográfico de la muestra M8, que registró uno de los coeficientes de no linealidad ( $\alpha$ ) más altos entre todas las películas evaluadas.



**Figura 5.13.** Imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de la muestra M8, mostrando la rugosidad superficial de la película. Este parámetro se correlaciona con el comportamiento no lineal de las películas

El análisis revela una morfología homogénea, sin irregularidades marcadas en la superficie. Las mediciones cuantitativas indicaron valores relativamente bajos de rugosidad promedio ( $R_a$ ), lo cual es un parámetro deseable para dispositivos electrónicos. En general, se observó que las muestras con menor rugosidad presentan una mejor respuesta no óhmica, lo cual sugiere una relación directa entre la homogeneidad topográfica y el desempeño eléctrico.

En la Tabla 5.7 se presentan los valores de rugosidad promedio (Ra) y altura promedio de la superficie para cada muestra. Destacan especialmente las muestras M5, M7 y M8, con Ra inferiores a 9 nm, siendo estas las que también mostraron mejor comportamiento eléctrico (exceptuando M5, que mostró rugosidad baja, pero sin respuesta no lineal, lo cual podría estar relacionado con otros factores como la microestructura o la distribución química).

**Tabla 5.7.** Rugosidad promedio (Ra) y altura promedio.

Muestra	Ra	Altura promedio
M1	11.2167	54.414
M2	8.7878	60.5285
M3	10.3549	64.5399
M4	11.1033	69.2309
M5	6.0877	49.2975
M6	13.7225	69.2309
M7	7.2299	46.1126
M8	8.4246	50.7905

La variabilidad topográfica en los diferentes depósitos puede estar relacionada con parámetros como la presión de trabajo, la potencia aplicada, la temperatura del sustrato y el tiempo de deposición. Una rugosidad controlada puede favorecer localmente la concentración del campo eléctrico, promoviendo fenómenos de ruptura dieléctrica localizada que potencian el comportamiento varistor, especialmente en configuraciones de película delgada donde la geometría influye de forma significativa en la distribución de potencial eléctrico.

Desde un punto de vista tecnológico, la reproducibilidad de la rugosidad superficial representa un parámetro crítico en la fabricación industrial de dispositivos electrónicos. Una rugosidad estable y controlada asegura una uniformidad en la respuesta eléctrica, incrementa la confiabilidad de los

componentes y reduce defectos relacionados con tensiones mecánicas locales o descargas indeseadas.

Además, el control de la rugosidad es relevante para lograr una interfase película-sustrato de alta calidad, factor que influye directamente en la adhesión, estabilidad térmica y desempeño funcional del recubrimiento. Esta relación es especialmente crítica en aplicaciones como microdispositivos, sensores o protectores contra sobretensiones, donde variaciones mínimas en la morfología pueden comprometer el rendimiento del sistema.

Los resultados obtenidos por AFM no solo complementan el análisis estructural y eléctrico, sino que permiten concluir que la rugosidad superficial es un parámetro funcional clave para el diseño racional y la optimización de películas cerámicas con propiedades varistoras.

En este capítulo se presentaron y analizaron de manera integral los resultados obtenidos a partir de la caracterización estructural, microestructural, morfológica y eléctrica de los sistemas cerámicos a base de  $\text{SnO}_2$  dopados con óxidos pentavalentes, tanto en su forma sinterizada como en configuración de película delgada. El estudio permitió establecer una correlación directa entre la naturaleza del dopante, las condiciones de síntesis y deposición, y el desempeño eléctrico del material, evidenciando que la incorporación de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  conduce a una respuesta no óhmica significativamente mejorada, atribuible a su alta compatibilidad estructural con la matriz cerámica. Adicionalmente, el análisis morfológico y topográfico de las películas reveló que la rugosidad superficial y la microestructura juegan un papel fundamental en la formación de barreras de potencial, afectando directamente la no linealidad eléctrica y la estabilidad del sistema.

Los hallazgos obtenidos en este capítulo no solo validan la viabilidad del sistema cerámico seleccionado como material funcional para dispositivos varistores, sino que también sientan las bases para una evaluación comparativa más profunda en escenarios operacionales reales. Por tanto, el siguiente capítulo se enfocará

en el análisis integral de desempeño, donde se discutirán las ventajas y limitaciones de los materiales desarrollados en función de su aplicabilidad tecnológica, eficiencia energética y potencial de escalabilidad para la fabricación de dispositivos electrónicos avanzados.

# Capítulo 6: Conclusiones

## 6. Conclusiones

Este estudio permitió evaluar, en profundidad, el efecto de distintos dopantes pentavalentes sobre las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de un sistema cerámico basado en  $\text{SnO}_2$ , así como su posterior aplicación en la fabricación de películas delgadas mediante pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia (RF Sputtering).

En la primera etapa del trabajo, se llevó a cabo una comparación sistemática entre los óxidos  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  como dopantes en sistemas cerámicos de  $\text{SnO}_2$ . Los resultados demostraron que los dopantes  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$  promueven un comportamiento eléctrico no lineal en las muestras sinterizadas, asociado a la formación de barreras de potencial en los límites de grano. Este efecto se atribuye a la sustitución efectiva del ion  $\text{Sn}^{4+}$  por estos cationes pentavalentes, favorecida por sus características fisicoquímicas, especialmente por su similitud en radio iónico y electronegatividad. En contraste, el sistema dopado con  $\text{V}_2\text{O}_5$  no presentó respuesta no óhmica, lo cual se relaciona con las elevadas diferencias de radio iónico (16.90 %) y electronegatividad (18.99 %) entre los iones  $\text{V}^{5+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$ , que exceden los umbrales definidos por las reglas de Hume-Rothery para la formación de soluciones sólidas sustitucionales.

Entre los sistemas analizados, el dopaje con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  condujo a la mejora más significativa de las propiedades eléctricas del material, al obtener el mayor valor del coeficiente de no linealidad ( $\alpha = 15.16$ ) y un campo eléctrico de ruptura (EB) de 3175.49 V/cm. Además, este sistema mostró una alta densificación y una microestructura favorable para la formación de barreras de potencial. Por ello, se seleccionó como sistema óptimo el compuesto con una composición de 98.90 mol%  $\text{SnO}_2$ , 1 mol%  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 0.05 mol%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 0.05 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , para ser utilizado como material fuente en el depósito de películas delgadas.

En la segunda etapa, se procedió al depósito de dicho sistema cerámico sobre sustratos conductores de óxido de aluminio dopado con zinc (AZO), mediante la

técnica de pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia. Las películas obtenidas fueron caracterizadas estructural, morfológica y eléctricamente, evidenciando un comportamiento no lineal en varias de las muestras. En particular, una de las películas presentó un valor de  $\alpha = 14.05$ , muy cercano al valor obtenido en el material fuente sinterizado (15.16), lo que representa una diferencia del 7.32 %. Este resultado confirma que el proceso de deposición logró conservar en gran medida las propiedades eléctricas del sistema cerámico original, validando así la viabilidad del método para la fabricación de películas delgadas varistoras.

En conjunto, los hallazgos obtenidos demuestran que la adecuada selección del dopante, en este caso  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , en combinación con un control riguroso del proceso de sinterización y deposición, permite el desarrollo de materiales cerámicos con propiedades no óhmicas reproducibles tanto en forma masiva como en películas delgadas. Estas conclusiones sientan las bases para futuras investigaciones enfocadas en la optimización del rendimiento eléctrico, la estabilidad a largo plazo y la integración de estos materiales en dispositivos electrónicos de protección y regulación de voltaje.

## 6.1 Trabajo futuro

A partir de los resultados alcanzados en este estudio, se identifican múltiples líneas de investigación que podrían enriquecer y profundizar el conocimiento sobre los sistemas cerámicos basados en  $\text{SnO}_2$  con propiedades varistoras, especialmente en su configuración como películas delgadas.

Una primera propuesta consiste en evaluar el efecto de tratamientos térmicos post-deposición sobre las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de las películas. Procesos como el recocido a distintas temperaturas y atmósferas controladas (aire, argón, vacío o atmósferas reductoras) podrían influir significativamente en la reordenación estructural, la relajación de tensiones internas, la eliminación de defectos superficiales y la mejora de la conductividad

eléctrica. Estos tratamientos podrían potenciar la formación de barreras de potencial más definidas en los límites de grano, optimizando así el comportamiento no óhmico.

Asimismo, sería de gran interés profundizar en la exploración de nuevos dopantes, incluyendo tanto cationes pentavalentes alternativos como combinaciones sinérgicas de múltiples dopantes (codopaje). La modificación de la concentración molar de los aditivos actuales, o la incorporación controlada de elementos como por ejemplo Bi, In o W, podría abrir nuevas posibilidades para ajustar parámetros clave como el coeficiente de no linealidad, la corriente de fuga y la estabilidad térmica del sistema.

Otra línea estratégica de investigación involucra la evaluación de la confiabilidad y estabilidad a largo plazo de las películas en condiciones operativas reales o simuladas. Para ello, se propone someter los dispositivos a pruebas aceleradas de envejecimiento mediante ciclos térmicos, cargas eléctricas repetitivas o exposición a ambientes agresivos (humedad, temperatura, atmósferas corrosivas). El análisis de la degradación progresiva permitiría identificar los principales mecanismos de fallo, estimar la vida útil del material y proponer mejoras en el diseño de las películas.

Adicionalmente, sería pertinente ampliar la caracterización eléctrica con técnicas complementarias, como espectroscopía de impedancia (EIS) para el análisis de procesos de transporte de carga y relajación dieléctrica, o mediciones bajo diferentes frecuencias y temperaturas, lo que ofrecería una visión más completa del comportamiento funcional del sistema.

En conjunto, estas líneas de trabajo futuro permitirían no solo refinar el desempeño eléctrico y estructural de las películas delgadas a base de SnO<sub>2</sub>, sino también avanzar hacia su implementación práctica en dispositivos de protección electrónica confiables, eficientes y sostenibles, adaptados a las exigencias de aplicaciones modernas en microelectrónica, energía y telecomunicaciones.

## Referencias

- [1] D.R. Clarke, Varistor ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 485-502.
- [2] M. Matsuoka, Nonohmic properties of zinc oxide ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, 10 (1971) 736.
- [3] R. Einzinger, Metal oxide varistors, *Annual Review of Materials Science*, 17 (1987) 299-321.
- [4] M.F. Yan, W.W. Rhodes, Preparation and properties of TiO<sub>2</sub> varistors, *Applied physics letters*, 40 (1982) 536-537.
- [5] A. Gaikwad, S. Navale, V. Ravi, TiO<sub>2</sub> ceramic varistor modified with tantalum and barium, *Materials Science and Engineering: B*, 123 (2005) 50-52.
- [6] G. Zang, J. Wang, H. Chen, W. Su, C. Wang, P. Qi, Nonlinear electrical behaviour of the WO<sub>3</sub>-based system, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 4373-4374.
- [7] S. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, A new SnO<sub>2</sub>-based varistor system, *Journal of Materials Science Letters*, 14 (1995) 692-694.
- [8] M.A. Ramírez, W. Bassi, R. Parra, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, Comparative electrical behavior at low and high current of SnO<sub>2</sub>-and ZnO-based varistors, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 2402-2404.
- [9] A. Glot, I. Skuratovsky, Non-Ohmic conduction in tin dioxide based varistor ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, 99 (2006) 487-493.
- [10] M. Castro, C. Aldao, Characterization of SnO<sub>2</sub>-varistors with different additives, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 2233-2239.
- [11] J. Aguilar-Martínez, P. Zambrano-Robledo, S. García-Villarreal, M. Hernández, E. Rodríguez, L. Falcon-Franco, Effect of high content of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on the structure, morphology, and electrical properties of (Cr, Sb)-doped SnO<sub>2</sub> varistors, *Ceramics International*, 42 (2016) 7576-7582.
- [12] S. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, Microstructure and electric properties of a SnO<sub>2</sub> based varistor, *Ceramics International*, 25 (1999) 1-6.
- [13] J. He, *Metal Oxide Varistors: From Microstructure to Macro-Characteristics*, John Wiley & Sons 2019.
- [14] M.O. Orlandi, *Tin oxide materials*, Tin Oxide Materials, Elsevier 2020.
- [15] E. Nieto, J. Fernández, P. Duran, C. Moure, Películas delgadas: fabricación y aplicaciones, *Boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio*, 33 (1994) 245-258.
- [16] J.-O. Carlsson, P.M. Martin, *Chemical vapor deposition*, Handbook of Deposition Technologies for films and coatings, Elsevier 2010, pp. 314-363.

- [17] K. Seshan, Handbook of thin film deposition, William Andrew 2012.
- [18] M. Peiteado, Varistores cerámicos basados en óxido de cinc, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 44 (2005) 77-87.
- [19] M. Matsuoka, Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys., 10 (1971) 736-746.
- [20] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, A new SnO<sub>2</sub>-based varistor system, J. Mater. Sci. Lett., 14 (1995) 692-694.
- [21] D.R. Clarke, Varistor ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 485-502.
- [22] J.A.A. MARTINEZ, Sintetización e incorporación de la fase Co<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> en varistores cerámicos basados en SnO<sub>2</sub>, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2013.
- [23] A. Antunes, S. Antunes, A. Zara, S. Pianaro, E. Longo, J.A. Varela, Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on the electrical properties of a SnO<sub>2</sub> based varistor, J. Mater. Sci., 37 (2002) 2407-2411.
- [24] Z. Jarzebski, J. Marton, Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials: II. Electrical properties, J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 299C.
- [25] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, Wiley 1976.
- [26] D. Richerson, W. Lee, Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, 2018.
- [27] S. Pianaro, P.R. Bueno, E. Longo, J.A. Varela, Microstructure and electric properties of a SnO<sub>2</sub> based varistor, Ceram. Int., 25 (1999) 1-6.
- [28] M. Castro, C. Aldao, Characterization of SnO<sub>2</sub>-varistors with different additives, J. Eur. Ceram. Soc, 18 (1998) 2233-2239.
- [29] G.-Z. Zang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, C.-M. Wang, P. Qi, Effect of Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure and electrical properties of Ta-doped SnO<sub>2</sub> varistors, J. Phys. D Appl. Phys., 38 (2005) 1072.
- [30] P. Bueno, M. Orlandi, L. Simoes, E. Leite, E. Longo, J. Cerri, Nonohmic behavior of SnO<sub>2</sub>-MnO polycrystalline ceramics. I. Correlations between microstructural morphology and nonohmic features, J. Appl. Phys., 96 (2004) 2693-2700.
- [31] S.A. Pianaro, P.R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, J.A. Varela, Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the microstructure and electrical properties of the SnO<sub>2</sub>. CoO. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varistor system, J. Mater. Sci. Lett., 16 (1997) 634-638.

- [32] W. Bacelar, P.R. Bueno, E. Leite, E. Longo, J.A. Varela, How  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  influences the microstructure and nonohmic features of the  $\text{SnO}_2$  (Cox, Mn $_{1-x}$ ) O-based varistor system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 1221-1229.
- [33] J. Aguilar-Martínez, M. Pech-Canul, M. Hernández, A. Glot, E. Rodríguez, L. Garcia Ortiz, Effect of Cr (2) O (3) on the microstructure and non-ohmic properties of (Co, Sb)-doped  $\text{SnO}_2$  varistors, *Rev. Mex. Fis.*, 59 (2013) 6-9.
- [34] A. Simões, A. Ries, L. Perazolli, E. Longo, J.A. Varela, Dependence of the nonlinear electrical behavior of  $\text{SnO}_2$ -based varistors on  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition, *Ceram. Int.*, 33 (2007) 187-192.
- [35] S. Dhage, V. Ravi, Influence of various donors on nonlinear I–V characteristics of tin dioxide ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 4539-4541.
- [36] A.N. Bondarchuk, A.B. Glot, A.R. Velasco-Rosales, Effects of Sb and Nb dopants on electrical and microstructural properties of low-voltage varistor ceramics based on  $\text{SnO}_2$ , *Ceram. Int.*, 44 (2018) 7844-7850.
- [37] Y. Zhang, J. Evans, S. Yang, The prediction of solid solubility of alloys: developments and applications of Hume-Rothery's rules, *The Journal of Crystallization Physics and Chemistry*, 1 (2010) 103-119.
- [38] Q. He, Y. Ye, Y. Yang, Formation of random solid solution in multicomponent alloys: from Hume-Rothery rules to entropic stabilization, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 38 (2017) 416-425.
- [39] A. Martin, M. Thuo, Beyond Hume-Rothery Rules, *Accounts of Materials Research*, 4 (2023) 809-813.
- [40] U. Mizutani, The Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases, *Surface Properties and Engineering of Complex Intermetallics*, World Scientific 2010, pp. 323-399.
- [41] L. Battezzati, Solid Solutions in Metals: from Hume-Rothery's Rules to High Entropy Alloys, *QUADERNI-ACCADEMIA DELLE SCIENZE DI TORINO*, 30 (2019) 21-35.
- [42] J.-O. Carlsson, P.M. Martin, P. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings. Science, applications and technology*, Chemical vapor deposition, Elsevier Inc., Oxford 2010, pp. 406.
- [43] I.E.M. Ramírez, L.E.A. Miranda, F.R. Díaz, A.R. Loera, Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación, *INVEST. CIENC.*, 17 (2009) 44-49.

- [44] E. Nieto, J. Fernández, P. Duran, C. Moure, Películas delgadas: fabricación y aplicaciones, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 33 (1994) 245-258.
- [45] J.M. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos, Preparación, propiedades y aplicaciones, (2003).
- [46] K. Seshan, Handbook of thin film deposition processes and techniques, William Andrew 2001.
- [47] M.O. Mavukkandy, S.A. McBride, D.M. Warsinger, N. Dizge, S.W. Hasan, H.A. Arafat, Thin film deposition techniques for polymeric membranes—A review, J. Membr. Sci., (2020) 118258.
- [48] N.L. Silva, L. Gonçalves, H. Carvalho, Deposition of conductive materials on textile and polymeric flexible substrates, J. Mater. Sci. Mater. El., 24 (2013) 635-643.
- [49] S. Rosnagel, Sputtering and sputter deposition, Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques, Elsevier 2001, pp. 319-348.
- [50] S. Rosnagel, Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 21 (2003) S74-S87.
- [51] S.M. Rosnagel, Sputter deposition for semiconductor manufacturing, IBM Journal of Research and development, 43 (1999) 163-179.
- [52] R. Garg, S. Gonuguntla, S. Sk, M. Iqbal, A.O. Dada, U. Pal, M. Ahmadipour, Sputtering Thin Films: Materials, Applications, Challenges and Future Directions, Advances in Colloid and Interface Science, 330 (2024).
- [53] M.S. Raven, Radio frequency sputtering and the deposition of high-temperature superconductors, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 5 (1994) 129-146.
- [54] E. Alfonso, J. Olaya, G. Cubillos, Thin film growth through sputtering technique and its applications, Crystallization-Science and technology, 23 (2012) 11-12.
- [55] T.D. Moustakas, Chapter 4 Sputtering, in: J.I. Pankove (Ed.) Semiconductors and Semimetals, Elsevier 1984, pp. 55-82.
- [56] J. Musil, Recent advances in magnetron sputtering technology, Surface and Coatings Technology, 100-101 (1998) 280-286.
- [57] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, Springer 2017.
- [58] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM), Scanning microscopy for nanotechnology, Springer 2006, pp. 1-40.
- [59] M.L.R. García, Introducción al método Rietveld, Cde Energía., Editor, (2007) 12.

- [60] J. Epp, X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization, *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, Elsevier 2016, pp. 81-124.
- [61] V. Landeros-Velázquez, G. Herrera-Pérez, R. Vargas-Bernal, E. Ramírez, Aplicación del refinamiento Rietveld para la identificación de fases del ZnO obtenido por precipitación química, *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 9 (2021) 90-96.
- [62] E.M. López Cuéllar, Análisis microestructural de cerámicos utilizando microscopía de fuerza atómica, Universidad Autónoma de Nuevo León, 1998.
- [63] A. Meza Escamilla, Litografía de rayado con el AFM, 2012.
- [64] A. Mendoza-Madrigal, J.J. Chanona-Perez, H. Hernández-Sánchez, E. Palacios-González, G. Calderon-Dominguez, J.V. Mendez-Mendez, J. Blasco, L. Villa-Vargas, Biosensores mecánicos en el área biológica y alimentaria: Una revisión, *Revista mexicana de ingeniería química*, 12 (2013) 205-225.
- [65] M. Kwoka, L. Ottaviano, J. Szuber, AFM study of the surface morphology of L-CVD SnO<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 8328-8331.
- [66] X. Fu, F. Jiang, R. Gao, Z. Peng, Microstructure and Nonohmic Properties of SnO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO System Doped with ZrO<sub>2</sub>, *The Scientific World Journal*, 2014 (2014) 754890.
- [67] X. Ji, H. Zhao, M. Kui, Effect of oxygen vacancies in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped SnO<sub>2</sub> ceramics on thermal conductivity and varistor characteristics, *Ceramics International*, 50 (2024) 28837-28843.
- [68] F. Huo, R. Muydinov, B.B.O. Seibertz, C. Wang, M. Hartig, N. Alkash, P. Gao, B. Szyszka, Tantalum-doped tin oxide thin films using hollow cathode gas flow sputtering technology, *Heliyon*, 10 (2024).
- [69] A. Glot, R. Bulpett, A. Ivon, P. Gallegos-Acevedo, Electrical properties of SnO<sub>2</sub> ceramics for low voltage varistors, *Physica B: Condensed Matter*, 457 (2015) 108-112.
- [70] S. Dhage, V. Ravi, Influence of various donors on nonlinear I-V characteristics of tin dioxide ceramics, *Applied physics letters*, 83 (2003) 4539-4541.
- [71] A.N. Bondarchuk, A.B. Glot, A.R. Velasco-Rosales, Effects of Sb and Nb dopants on electrical and microstructural properties of low-voltage varistor ceramics based on SnO<sub>2</sub>, *Ceramics International*, 44 (2018) 7844-7850.
- [72] P.R. Bueno, M.R. de Cassia-Santos, E.R. Leite, E. Longo, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, Nature of the Schottky-type barrier of highly dense SnO<sub>2</sub> systems displaying nonohmic behavior, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 6545-6548.

- [73] J. Fan, R. Freer, Deep level transient spectroscopy of SnO<sub>2</sub>-based varistors, *Applied physics letters*, 90 (2007).
- [74] M.G. Masteghin, R.C. Bertinotti, M.O. Orlandi, High-performance and low-voltage SnO<sub>2</sub>-based varistors, *Ceramics International*, 43 (2017) 13759-13764.
- [75] M. Abdollahi, M.R. Nilforoushan, M.M. Shahraki, M.D. Chermahini, M. Moradizadeh, The degradation behavior of high-voltage SnO<sub>2</sub> based varistors sintered at different temperatures, *Ceramics International*, 46 (2020) 11577-11583.
- [76] P.R. Bueno, J.A. Varela, E. Longo, SnO<sub>2</sub>, 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 (2008) 505-529.
- [77] M.O. Orlandi, Tin oxide materials, *Tin Oxide Materials*, Elsevier2020, pp. 1-9.
- [78] A. Gaponov, A. Glot, Electrical properties of SnO<sub>2</sub> based varistor ceramics with CuO addition, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21 (2010) 331-337.
- [79] H.H. Hng, K.M. Knowles, Microstructure and current–voltage characteristics of multicomponent vanadium-doped zinc oxide varistors, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (2000) 2455-2462.
- [80] S. Pianaro, P.R. Bueno, P. Olivi, E. Longo, J.A. Varela, Electrical properties of the SnO<sub>2</sub>-based varistor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 9 (1998) 159-165.
- [81] O.A. Desouky, K. Rady, Synthesis, structure and dielectric properties of nanocrystalline SnO<sub>2</sub>-CoO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varistor doped with Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2017) 4197-4203.
- [82] M. Stiehler, J. Rauchhaupt, U. Giegengack, P. Häussler, On modifications of the well-known Hume-Rothery rules: Amorphous alloys as model systems, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 1886-1891.
- [83] K. Li, D. Xue, Estimation of electronegativity values of elements in different valence states, *The Journal of Physical Chemistry A*, 110 (2006) 11332-11337.
- [84] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*, Springer2007.
- [85] S. Panta, C.L. Estefani, Estudio de las propiedades ópticas y estructurales de películas de Zn y AZO crecidas por deposición de capas atómicas, (2024).
- [86] H.-I. Shen, H. Zhang, L.-f. Lu, F. Jiang, Y. Chao, Preparation and properties of AZO thin films on different substrates, *Progress in Natural Science: Materials International*, 20 (2010) 44-48.

- [87] D. Rankovic, M. Kuzmanovic, M.S. Pavlovic, M. Stoiljkovic, J. Savovic, Properties of argon–nitrogen atmospheric pressure DC arc plasma, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 35 (2015) 1071-1095.
- [88] M. Seah, T. Nunney, Sputtering yields of compounds using argon ions, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (2010) 253001.
- [89] F. Kocks, C. Tomé, H.R. Wenk, *Texture and Anisotropy. Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Material Properties*, 2000.
- [90] D.E. Sands, *Introduction to Crystallography*, Dover Publications 1993.
- [91] A. Simões, A. Ries, L. Perazolli, E. Longo, J.A. Varela, Dependence of the nonlinear electrical behavior of SnO<sub>2</sub>-based varistors on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition, *Ceramics International*, 33 (2007) 187-192.
- [92] J.W. Hutchinson, Z. Suo, Mixed mode cracking in layered materials, *Advances in applied mechanics*, 29 (1991) 63-191.
- [93] H. Windischmann, Intrinsic stress in sputter-deposited thin films, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 17 (1992) 547-596.
- [94] L.B. Freund, S. Suresh, *Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution*, Cambridge university press 2004.