



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica

ESTUDIO DE MATERIALES EN EL SISTEMA
 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ Y SU APLICACIÓN A LA OBTENCIÓN DE
VARISTORES EN FORMA DE LÁMINA GRUESA

MIGUEL ANGEL DE LA RUBIA LÓPEZ

Memoria presentada para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Director:

Dr. Amador Caballero Cuesta

Instituto de Cerámica y Vidrio
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Madrid, Noviembre 2006

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Amador Caballero por haberme dado la oportunidad de poder realizar este trabajo de tesis, por la excelente dirección y por el trato personal recibido, todavía más por encima de la propia relación profesional.

Al Profesor, David Tudela Moreno, profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica de la UAM, por aceptar la tutoría de este trabajo.

Al Profesor Vicente Fernández Herrero, catedrático del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), ya que gracias a su persistencia y confianza en mi, ha hecho posible tener la oportunidad de desarrollar este trabajo.

A las empresas Keraben S.A. Inael S.A. e IK Varistores S.A., por el apoyo económico prestado en la realización de esta tesis.

A la Profesora Marija Kosec, y a los Doctores Janez Holc y Sreco Macek del Departamento de Cerámicas electrónicas de Instituto Jozef Stefan (Eslovenia) por asesorar la parte del trabajo correspondiente a láminas gruesas y por darme la posibilidad de realizar una estancia tan positiva.

A la Dra. Marina Villegas, por su disponibilidad, interés, confianza y apoyo en todo momento durante el desarrollo de este trabajo. Gracias por el cariño recibido.

Al Dr. José Francisco Fernández Lozano, por el constante seguimiento de este trabajo así como por las excelentes sugerencias y consejos que han resultado fundamentales en la realización de este trabajo y por darme esta oportunidad profesional.

Al Dr. Angel Caballero y a la Dra. Sara Serena, por su inestimable colaboración en la discusión de algunos resultados sobre diagramas de fases en equilibrio.

A los Dres. Miguel Angel Rodríguez, Fausto Rubio y Nilo Cornejo así como a Luis Contreras por su colaboración a la hora de utilizar diferentes técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

Al Dr. José de Frutos Vaquerizo, Profesor del Departamento de Física Aplicada a las tecnologías de la Información de la ETSIT (UPM), por darme la oportunidad de seguir ligado a la investigación de los materiales electrocerámicos y por su paciencia en este último periodo.

A la Dra. Coral Duro Carralero, Profesora del Departamento de Física Aplicada a las tecnologías de la Información de la ETSIT (UPM) por los momentos compartidos en este último periodo.

A todo el personal tanto técnico como investigador del ICV que han hecho posible la realización del trabajo reflejado en esta memoria.

Y como no, a los chavales del Instituto, esos personajes que están y estuvieron durante este largo periodo haciendo que el ambiente fuera ideal entre ellos Dioni, Ronaldo, Katenacci, Cesar Nasa, Cesar Análisis, Eugenio, Rafa, Pata, Raquel, Eva, Berta, Benito, Maldini, Glenn y Cristina.

Mención aparte para los compañeros del grupo de trabajo Cerámicas para Sistemas inteligentes, algunos que ya han abandonado el barco, “Rici”, “Apaños”, “Moli”, Elena, Leti la “funci” y Dani y otros que se acaban de incorporar como quien dice, Fernando, Yolanda, Antoñito, Pilar y el “Juli” que han contribuido a mantener el gran ambiente que siempre ha habido.

De los carrocillas en el grupo podemos decir que solo aguanta “la Pili” con la que he compartido durante un largo periodo cuestiones relacionadas con temas fuera del trabajo...niños. Sin olvidarme de Ismael, muchas gracias por tu ayuda, siempre dispuesto a todo y sobre todo por el afecto que nos une. Y especial agradecimiento por toda su ayuda y por tantos momentos buenos que hemos pasado, a mis compañeros de despacho durante este largo periodo, la “jardi”y Marco “el leonés” “sois *los mejores*”,

(mítica frase solo reservada para grandes ocasiones), espero que tengáis mucha suerte, lo merecéis.

A mi familia, a los suegros, a Carmela, a mi tía y mi abuela, mis padres, especialmente a mi madre por su dedicación y ayuda en todo momento y a mis hermanos “Pabli” y “Sergi” y a la gente de los Kurgans.

Por último, a Begoña por todos estos años, eres lo mejor que tengo, pero Paulita y Marquito y... se acercan peligrosamente.

OBJETIVOS DEL TRABAJO DESARROLLADO Y DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA MEMORIA DE TESIS

Un varistor es un dispositivo que presenta una transición abrupta desde un estado aislante eléctrico a otro conductor para un cierto valor de campo eléctrico aplicado. Los materiales cerámicos basados en el sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ presentan una respuesta intensidad de corriente-campo aplicado (I-V) no lineal y son, de hecho los materiales base utilizados para la fabricación de varistores en volumen. Los varistores basados en ZnO son los más utilizados para aplicaciones de alto voltaje pero su campo de aplicación se va extendiendo gradualmente. La elaboración de dispositivos protectores integrados en forma de lámina para aplicaciones de bajo voltaje y dc sigue siendo objeto de estudio. Los aspectos más críticos para la obtención de láminas con comportamiento varistor adecuado son la densificación de la lámina y la volatilización de óxido de bismuto. Estos aspectos juegan un papel determinante en la configuración de la microestructura funcional que debe presentar unas características bien definidas. La composición química del material involucra típicamente seis o siete óxidos (los tres del material base y tres o cuatro óxidos como dopantes minoritarios), lo que aumenta notablemente la dificultad del procesamiento del material cerámico. A pesar de la importancia tecnológica de estos materiales, muchos de los mecanismos físicos y químicos que gobiernan no solo su respuesta final sino también su comportamiento durante las diferentes etapas del procesamiento, aún no son totalmente conocidos. Por ejemplo, una herramienta esencial en el diseño del material como es el diagrama de fases en equilibrio del sistema base $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ aún se desconoce.

El trabajo de investigación que se describe en la presente memoria de Tesis Doctoral presenta dos aspectos relacionados entre sí, por un lado adquirir herramientas de conocimiento que permitan diseñar estrategias de procesamiento de los materiales y por otro lado utilizar estas estrategias para obtener varistores en forma de lámina. Este trabajo se ha realizado en el marco de varios proyectos de investigación, desarrollo e innovación (I+D+i) en colaboración con las empresas Keraben S.A., Inael S.A. e IK Varistores S.A.

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son los siguientes:

1. Estudio de los diferentes diagramas de fases en equilibrio de los sistemas binarios y pseudobinarios implicados en el sistema pseudoternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃.
2. Estudio de las fases compatibles en estado sólido en el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ así como en sistema pseudoternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ para la región rica en ZnO y temperatura de interés en la obtención de varistores.
3. Desarrollar estrategias de procesamiento basadas en la información obtenida anteriormente que permitan obtener láminas densas que den lugar a una buena respuesta eléctrica.
4. Preparación de láminas gruesas con comportamiento I-V no lineal basadas en estos sistemas mediante técnicas usuales en la preparación de láminas gruesas como son la serigrafía y el colado en cinta.

DESCRIPCIÓN DE LA MEMORIA DE TESIS

La presente memoria de Tesis Doctoral se ha dividido en siete capítulos. Los dos primeros son introductorios, en el tercero se describe la metodología experimental seguida, y en los cuatro siguientes se presentan y se discuten los resultados obtenidos.

En el primer capítulo se hace una breve descripción de los materiales basados en ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃. Se detallan estructura cristalina, propiedades y aplicaciones de los diferentes óxidos así como de diferentes compuestos formados ya sea en los sistemas binarios o en el ternario.

El segundo capítulo es una introducción a los varistores basados en ZnO y en concreto a los basados en el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃. En una primera parte se explica el origen del comportamiento no lineal, formulación química, microestructura

característica y procesamiento cerámico de varistores en volumen. En la segunda parte se describe el procesamiento para la obtención de varistores en forma de lámina gruesa.

En el tercer capítulo se analiza la preparación y caracterización de los materiales para el estudio de los diferentes diagramas de fases en equilibrio y para la obtención de varistores en forma de lámina gruesa mediante serigrafía y colado en cinta.

El cuarto capítulo es el estudio del diagrama de fases en equilibrio para la región rica en Bi_2O_3 del sistema binario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$.

En el quinto capítulo se estudia la evolución térmica de diferentes compuestos en los sistemas pseudoternarios $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

Como base para la obtención de varistores en forma de láminas gruesas en el capítulo sexto se realiza un estudio detallado de compatibilidad de fases en estado sólido en el sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ en la región rica en ZnO para el intervalo de temperaturas de interés en la obtención de varistores.

Finalmente en el capítulo siete, en base a los resultados obtenidos en los capítulos anteriores, se lleva a cabo la preparación y caracterización de láminas gruesas de varistores basados en ZnO obtenidos por serigrafía y colado en cinta y sinterizados en un amplio rango de temperaturas.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. MATERIALES BASADOS EN ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃

I.1. INTRODUCCIÓN	3
I.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS ÓXIDOS	5
I.2.1. ZnO	5
I.2.2. Bi ₂ O ₃	6
I.2.2.1. Fases estables.....	6
I.2.2.2. Fases metaestables.....	7
I.2.3. Sb ₂ O ₃	9
I.3. REACCIONES Y FASES EN EQUILIBRIO.....	11
I.3.1. Sistema binario ZnO-Bi ₂ O ₃	11
I.3.2. Sistema binario ZnO-Sb ₂ O ₃	16
I.3.2.1. Fase ZnSb ₂ O ₆	16
I.3.2.2. Fase Zn _{2.33} Sb _{0.67} O ₄	18
I.3.2.3. Fase Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂	18
I.3.3. Sistema binario Bi ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₃	19
I.3.4. Sistema ternario ZnO-Bi ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₃	22
I.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26

CAPÍTULO II. VARISTORES BASADOS EN ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ Y SU OBTENCIÓN EN FORMA DE LÁMINA

II.1. INTRODUCCIÓN	33
II.2. ORIGEN DEL COMPORTAMIENTO VARISTOR.....	35
II.2.1. Respuesta I-V no lineal en materiales policristalinos	35
II.2.2. Formulación química de los varistores y microestructura característica....	38
I.2.2.1. Formulación química	38
I.2.2.2. Microestructura funcional	40

II.3 PROCESAMIENTO DE VARISTORES EN VOLUMEN.....	45
II.3.1. Aspectos básicos del procesamiento.....	45
II.3.1.1. Composición y homogeneización.....	45
II.3.1.2. Conformado y sinterización.....	47
II.4. PROCESAMIENTO DE VARISTORES EN FORMA DE LÁMINA GRUESA .	
.....	48
II.4.1. Métodos de obtención de láminas gruesas.....	48
II.4.2. Aspectos del procesamiento de láminas obtenidas por serigrafía y colado	52
II.4.2.1. Composición del material varistor y conformado	52
II.4.4.2. Sinterización	53
II.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55
 CAPÍTULO III. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	
III.1. INTRODUCCIÓN.....	63
III.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PARA EL ESTUDIO DE LAS FASES EN EQUILIBRIO	64
III.2.1. Óxido de bismuto Bi_2O_3	64
III.2.2. Óxido de Cinc ZnO	66
III.2.3. Trióxido de antimonio Sb_2O_3	67
III.2.4. Pentóxido de antimonio Sb_2O_5	68
III.3 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ESTUDIO DE LOS DIFERENTES DIAGRAMAS DE FASES.....	70
III.4 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS VARISTORES EN FORMA DE LÁMINA GRUESA.....	72
III.4.1. Preparación del polvo	72
III.4.2. Obtención de láminas por serigrafía: conformado y sinterización.....	73
III.4.3. Obtención de láminas por colado en cinta: conformado y sinterización...	79

III.4.4. Caracterización microestructural y eléctrica de las láminas gruesas.....	82
III.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	83
III.5.1. Tamaño de partícula	83
III.5.2. Difracción de Rayos X (DRX)	83
III.5.3. Termodifracción de neutrones	84
III.5.4. Análisis térmico diferencial y termogravimetría.....	85
III.5.5. Microscopía óptica de luz reflejada (MOLR).....	85
III.5.6 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	86
III.5.7. Porosimetría.....	86
III.5.8. Caracterización eléctrica.....	87
III.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
 CAPÍTULO IV. DIAGRAMA DE FASES EN EQUILIBRIO ZnO-Bi₂O₃	
IV.1. INTRODUCCIÓN	91
IV.2. SELECCIÓN DE COMPOSICIONES	93
IV.3. DETERMINACIÓN DE LOS CAMPOS DE COEXISTENCIA DE FASES: ESTUDIO ISOPLETA.....	94
IV.3.1. Campo de coexistencia de las fases [α -Bi ₂ O ₃ y 24Bi ₂ O ₃ ·ZnO]	94
IV.3.2. Campo de coexistencia de las fases [19Bi ₂ O ₃ ·ZnO y ZnO]	97
IV.3.3. Campo de coexistencia de las fases [19Bi ₂ O ₃ ·ZnO y δ -Bi ₂ O ₃].....	98
IV.3.4. Campo de coexistencia de las fases [19Bi ₂ O ₃ ·ZnO y líquido]	99
IV.3.5. Campo de coexistencia de las fases [δ -Bi ₂ O ₃ y líquido]	100
IV.4. ESTUDIO POR TERMODIFRACCIÓN DE NEUTRONES DE LA COMPOSICIÓN C2 (COMPOSICIÓN ESTEQUIOMÉTRICA “24Bi ₂ O ₃ ·ZnO”).....	102
IV.5. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL EUTÉCTICO	106

IV.6. CONCLUSIONES	109
--------------------------	-----

IV.7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
--	-----

CAPITULO V. EVOLUCIÓN TÉRMICA DE MATERIALES DE LOS SISTEMAS PSEUDOBINARIOS $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ Y $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$

V.1. INTRODUCCIÓN	115
-------------------------	-----

V.2. PSEUDOBINARIO $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$	115
--	-----

V.2.1. Estudio térmico del sistema: materiales y estabilidad	115
--	-----

V.3. PSEUDOBINARIO $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$	127
--	-----

V.3.1. Evolución térmica.....	127
-------------------------------	-----

V.3.1.1. Tratamiento de 700°C	127
---	-----

V.3.1.2. Tratamiento de 800°C	129
---	-----

V.3.1.3. Tratamiento de 900°C	131
---	-----

V.3.1.4. Tratamiento de $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$	133
--	-----

V.4 CONCLUSIONES	136
------------------------	-----

V.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137
--------------------------------------	-----

CAPÍTULO VI. COMPATIBILIDAD EN ESTADO SÓLIDO PARA EL SISTEMA TERNARIO $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ Y PARA EL PSEUDOTERNARIO $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ EN LA REGIÓN RICA EN ZnO

VI. INTRODUCCIÓN	141
------------------------	-----

VI.2 ESTUDIO DE COMPATIBILIDAD DEL SISTEMA $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$...	142
--	-----

VI.2.1 Isoterma de 700°C	143
--	-----

VI.2.2 Isoterma de 800°C	146
VI.2.3 Isoterma de 900°C	152
VI.2.4 Isoterma de 1000°C	155
VI.2.5 Isoterma de 1100°C	157
VI.3 ESTUDIO DE COMPATIBILIDAD DE FASES EN EL SISTEMA PSEUDOTERNARIO ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃	159
VI.3.1 Isoterma de 700°C	160
VI.3.2 Isoterma de 800°C	162
VI.3.3 Isoterma de 900°C	165
VI.4 CONCLUSIONES	169
VI.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171
 CAPÍTULO VII. OBTENCIÓN DE VARISTORES BASADOS EN ZnO EN FORMA DE LÁMINA GRUESA PREPARADOS POR SERIGRAFÍA Y COLADO EN CINTA	
VII.1 INTRODUCCIÓN	175
VII.2 ESTRATEGIAS DE PROCESAMIENTO EN LA PREPARACIÓN DEL POLVO CERÁMICO VARISTOR.....	176
VII.3 CARACTERIZACIÓN DEL POLVO CERÁMICO Y CONFORMADO DE LAS LÁMINAS	179

VII.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE LÁMINAS GRUESAS PREPARADAS POR SERIGRAFÍA	181
VII.4.1 Efectos de la modificación en el diseño y en la sinterización de las láminas gruesas	188
VII.4.1.1 Modificaciones en la sinterización de las láminas.....	189
VII.4.1.2 Modificaciones en el diseño de las láminas	191
VII.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y MICROESTRUCTURAL DE LÁMINAS GRUESAS PREPARADAS POR COLADO EN CINTA.....	193
VII.5.1 Efectos de la modificación en el diseño y en la sinterización de las láminas gruesas	196
VII.5.1.1 Modificaciones en la sinterización de las láminas	196
VII.5.1.2 Modificaciones en el diseño de las láminas.....	198
VII.6 CONCLUSIONES	203
VII.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	205
CONCLUSIONES	209
ÍNDICE DE FIGURAS	215
ÍNDICE DE TABLAS	231

CAPITULO I

MATERIALES BASADOS EN ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃

I. MATERIALES BASADOS EN ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃

I.1. INTRODUCCIÓN

Son numerosas las aplicaciones que presentan los materiales basados en los óxidos de cinc, bismuto y antimonio, así como las combinaciones binarias entre dichos óxidos y en último caso, de los materiales basados en el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃. Algunas de ellas son bien conocidas hoy en día, sin embargo aún en la actualidad, es muy amplio el espectro de materiales dentro de estos sistemas que son objeto de estudio en la actualidad, dada su potencial aplicación en muy diversos campos.

El ZnO presenta propiedades semiconductoras, fotoconductoras y piezoeléctricas, que hacen que se emplee como transductor piezoeléctrico en forma de películas delgadas en sensores de baja frecuencia o en el rango acústico, como detector de gases en sensores químicos¹ y como material transparente para electrodos en células solares. Como material en volumen se emplea como elemento principal en la fabricación de ferritas y varistores^{2,3}.

El Bi₂O₃ debido sus características y propiedades puede ser empleado en el campo de la electroóptica, acústica, el de los piezoeléctricos e incluso en el de los dieléctricos, así como en cerámica, en la industria del vidrio y en recubrimientos ópticos. Tiene aplicaciones como sensor de oxígeno para presiones parciales de oxígeno relativamente altas, como celda electrolítica para obtener datos termodinámicos así como para la obtención de oxígeno puro del aire. También presenta aplicación como catalizador. Los electrolitos sólidos basados en Bi₂O₃ se caracterizan por la alta conductividad que presentan los iones O²⁻, la cual es más de diez veces mayor que la de los conductores convencionales de iones O²⁻, como es el caso de las circonas estabilizadas. El comportamiento eléctrico del Bi₂O₃ depende de la fase polimórfica que esté presente; la fase polimórfica estable de baja temperatura α es conductora electrónica, las fases metaestables β y γ son predominantemente conductoras iónicas y la fase estable de alta temperatura δ , presenta una elevada conductividad iónica, consecuencia del elevado número de vacantes de oxígeno que existen en la red.⁴ Por otro lado, es creciente el interés que existe en la actualidad por las posibles aplicaciones de los compuestos con estructura tipo silenita (fase γ -Bi₂O₃ estabilizada por impurezas). Estas fases basadas en Bi₂O₃ con estructura silenita, presentan interesantes propiedades

físicas como: fotorefractividad, actividad óptica, fotoconductividad, modulo piezo o velocidad de propagación de ondas de ultrasonidos que hace que puedan ser empleadas en aplicaciones electro-ópticas, acústica y piezotécnicas. Otro área de gran importancia tecnológica en los últimos años es el desarrollo de cerámicas co-sinterizadas a baja temperatura libres de fase vítrea, LTCC “low temperature cofired ceramics”, usadas principalmente en aplicaciones dieléctricas en tecnología electrónica a frecuencia de microondas. La principal ventaja de las “LTCC” basadas en Bi₂O₃ sobre otros productos comerciales recae en su utilidad para dar lugar a materiales de alta densidad, procesados a temperaturas comparativamente más bajas⁵.

Los materiales con composiciones basadas en los compuestos pertenecientes al sistema Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅⁶ han recibido considerable atención durante los últimos años. Estos compuestos poseen estructura tipo pirocloro deficiente en oxígeno y presentan una constante dieléctrica moderadamente alta (entre 80 y 150), con bajas pérdidas dieléctricas y coeficiente de permitividad con la temperatura cercano a 0 a altas frecuencias.

El óxido de antimonio (III) se emplea en la fabricación de esmaltes, pinturas, vidrios y cerámicas. Así mismo el Sb₂O₃ también se ha empleado como óxido dopante para la estabilización de los polimorfos del Bi₂O₃ a temperatura ambiente, entre ellos la fase γ -Bi₂O₃ y la fase β -Bi₂O₃.^{7,8,9} Además, algunas fases de este sistema binario presentan elevada conductividad iónica y electrónica y son materiales particularmente interesantes debido a sus propiedades ópticas. Diferentes fases pertenecientes a este sistema son empleadas en electrónica, en la industria de semiconductores. La fase Bi₃SbO₇ se utiliza como material dieléctrico para microondas.

En lo que se refiere a aplicaciones basadas en el sistema binario ZnO-Bi₂O₃ es bien conocido que composiciones basadas en ZnO con adiciones menores de Bi₂O₃ muestran características I-V no lineales y son ampliamente usadas comercialmente como materiales varistores. El desarrollo de las propiedades características de varistores de ZnO dopados con Bi₂O₃ se atribuyen a varios productos de reacción que se forman durante el procesamiento, los cuales permanecen mayoritariamente en las fronteras de grano de los materiales sinterizados. Un conocimiento de la química de reacción y una comprensión de las fases implicadas en el sistema ZnO-Bi₂O₃ son muy importantes para el desarrollo de las características microestructurales que controlan las propiedades finales de los varistores.

I.2. CARACTERISTICAS DE LOS ÓXIDOS

I.2.1. ZnO

El óxido de cinc posee estructura hexagonal tipo wurtzita con parámetros de red: $a = b = 3.25\text{Å}$, $c = 5.206\text{ Å}$ y $c/a=1.60$. Dicha estructura wurtzita corresponde a un empaquetamiento hexagonal compacto de iones O^{2-} apilados a lo largo de la dirección $[0001]$ con los cationes Zn^{2+} ocupando la mitad de las posiciones tetraédricas (Figura I.1). Como puede verse en dicha figura el Zn^{2+} y el O^{2-} están tetracoordinados, siendo éstas posiciones equivalentes. Dicha estructura es responsable de su reactividad ya que todas las posiciones octaédricas y la mitad de las tetraédricas están desocupadas lo cual es muy favorable para la incorporación de dopantes externos. Esta apertura en la estructura origina también que las energías de activación para la difusión tanto del Zn como del O sean pequeñas.^{10,11}

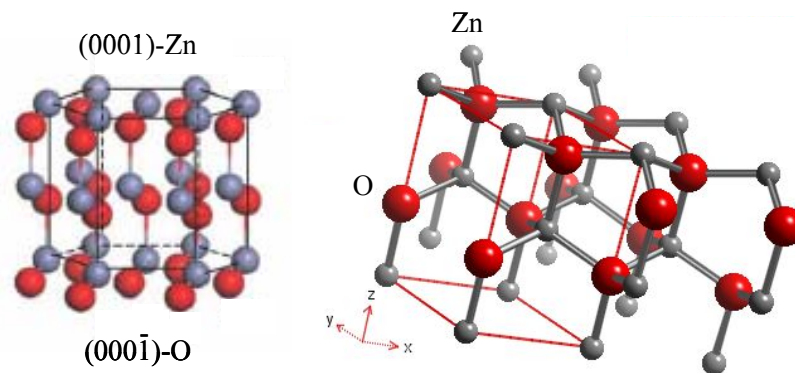


Figura I.1 Estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO. Las líneas rojas muestran las dimensiones de la celda unidad ($Z = 2$)¹².

El óxido de cinc presenta una cierta desviación de la estequiometría debido a un exceso de metal, $Zn_{1+x}O$. Este exceso de Zn varía entre 0.008 y 0.064 dependiendo de la temperatura y la presión parcial de oxígeno^{13,14}. El ZnO funde a $1975^{\circ}C$ y empieza a sublimar a partir de una temperatura cercana a $1300^{\circ}C$.^{15,16} El enlace Zn-O es parcialmente iónico, con un porcentaje entorno al 50-60%.

En lo que se refiere a su comportamiento eléctrico, el ZnO es un semiconductor tipo n, de *band gap* elevado ($\sim 3.2\text{ eV}$) y dado que presenta en su estequiometría un exceso de cinc, la densidad en equilibrio de vacantes de cinc será inferior a la densidad

de los correspondientes defectos donadores intrínsecos: cinc intersticiales y vacantes de oxígeno. Ambos tipos de defectos pueden existir entonces como niveles donadores.

I.2.2. Bi₂O₃

El trióxido de bismuto presenta 4 formas alotrópicas¹⁷. Dos son estables: la fase monoclinica α , es el polimorfo estable desde baja temperatura hasta 730°C y la fase cúbica δ , la cual es estable desde 730°C hasta su fusión a 825°C. Las fases β -Bi₂O₃ (tetragonal) y γ -Bi₂O₃ (cúbica centrada en el cuerpo) son metaestables.

I.2.2.1. Fases estables

La fase α -Bi₂O₃ es el polimorfo estable de baja temperatura. Su estructura cristalina fue determinada primero por Sillen¹⁸ y posteriormente corroborada por Malmros¹⁹. Presenta estructura monoclinica o pseudo-ortorrómbica, con parámetros de red $a = 5.848\text{Å}$, $b = 8.166\text{Å}$ y $c = 7.510\text{Å}$, y $\beta = 113^\circ$. Se trata de una estructura polimérica tipo fluorita defectuosa, con un cuarto de las posiciones oxígeno vacantes, en la cual, capas de átomos de Bi penta-coordinados en forma de unidades distorsionadas pseudo-octaédricas $\{:\text{BiO}_5\}$, se disponen paralelamente al plano (100) de la celda unidad monoclinica, separados por las capas de átomos de oxígeno.

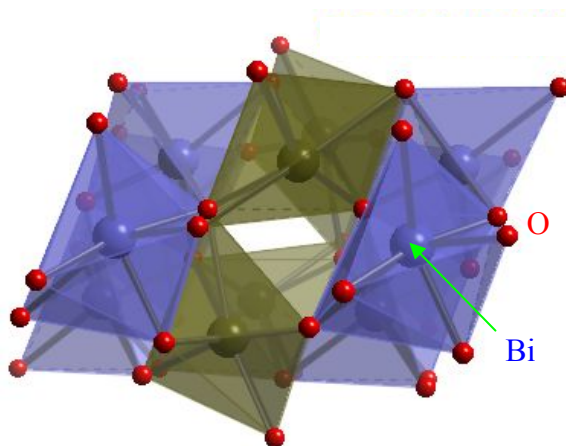


Figura I.2. Estructura de la fase α -Bi₂O₃ (monoclinico)¹¹

La fase cúbica δ -Bi₂O₃ es la forma estable a alta temperatura entre 730° y 825°C, si bien puede presentarse a baja temperatura debido a la presencia de impurezas. Un enfriamiento brusco, “quenching”, en presencia de ciertas impurezas puede congelar la transición δ - α permitiendo la obtención de la fase δ a temperatura ambiente. Existen

discrepancias en lo que se refiere a la estructura de esta fase; Sillen¹⁷ la describió como una estructura cúbica simple, a diferencia de Gattow y Schroeder²⁰ que propusieron una estructura cúbica centrada en las caras, la cual se corresponde con una estructura tipo fluorita deficiente en oxígeno con las vacantes de oxígeno orientadas al azar, es decir, [Bi₂O₃□]. En ambas estructuras el parámetro de red es el mismo, $a = 5.525\text{Å}$, con los átomos de bismuto formando una subred cúbica centrada en las caras, difiriendo únicamente en la localización de los átomos de oxígeno. Igualmente las dos estructuras anteriores ponen de manifiesto que la fase δ posee un elevado grado de desorden debido al elevado número de vacantes de oxígeno, como indica el aumento de entropía durante la transformación $\alpha \rightarrow \delta$, la cual es un 75% del valor total de la entropía del paso de sólido a líquido.²¹ De hecho, según Zavyalova²² y Medernach¹⁶, la forma correcta de expresar la fase δ sería $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_{3-x}$ con $x = 0.3$, o bien mediante la fórmula $\text{Bi}_4\text{O}_6\text{□}_2$ donde □ sería una vacante de oxígeno.

En la bibliografía se reflejan varios datos termodinámicos sobre la transición polimórfica entre la fase monoclinica α y la fase cúbica δ . Así, Schumb y Rittner²³, Levin y Mc Daniel²⁴ y Rao y Subba Rao²⁵ han medido el calor de transición para dicha transición a 730°C, obteniendo valores de 9.9, 7.06 y de 8.8Kcal/mol respectivamente.

1.2.2.2. Fases metaestables

La fase tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ puede obtenerse por enfriado brusco a partir del Bi₂O₃ fundido o por calentamiento a partir de la bismutita, Bi₂O₃·CO₂. Aurivillius y Malmros²⁶ determinaron los parámetros de red, siendo éstos $a = 7.742\text{Å}$ y $c = 5.631\text{Å}$. En semejante disposición tetragonal los átomos de Bi se disponen en una subcelda cúbica centrada en las caras, con largos túneles penetrando la estructura. Por otra parte, un estudio de difracción de electrones sobre láminas delgadas de óxido de bismuto llevado a cabo por Zavyalova²⁷ en el año 1971, puso de manifiesto la existencia de una posible fase tetragonal no estequiométrica, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{2.5}$, con constantes de red $a = 7.5\text{Å}$ y $c = 5.631\text{Å}$. Los patrones de difracción de rayos X de ambas formas β son prácticamente idénticos. Medernach et al¹⁶, mostraron que la forma tetragonal β debe en realidad expresarse como $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3-x}$ donde x es una desviación de la estequiometría del sesquióxido. Por otro lado, también se han detectado otras fases metaestables de alta temperatura con estructura tetragonal, algunas de ellas también deficientes en oxígeno, tales como: Bi₂O_{2.33}, Bi₂O_{2.75}, y Bi₂O_{2.5}, así como subóxidos en estados de oxidación

inferiores como BiO, estructuras ricas en oxígeno tipo Bi₂O_{3,5} o estructuras con el bismuto en dos estados de oxidación tipo BiO_{1,80}, BiO_{1,92} o Bi₄O₇.²⁸ Otros autores incluso sugieren la posibilidad de la aparición de líquidos transitorios durante las transformaciones entre algunas de las especies citadas.²⁹ La estabilidad e incluso la existencia de tales estructuras es algo que permanece de momento sin corroborar. Como se ha dicho anteriormente la forma β (tetragonal) se sintetiza por enfriamiento rápido desde el Bi₂O₃ fundido o desde la forma estable de alta temperatura, formándose a 650°C y aunque todavía existen muchas discrepancias al respecto, parece ser que dicha transformación tiene lugar en presencia de impurezas. Generalmente esta variedad alotrópica metaestable se transforma en α-Bi₂O₃ hacia los 500°C³⁰. Como también se ha indicado previamente, la forma cúbica δ-Bi₂O₃ revierte a la forma monoclinica en dos etapas; primero, a 630°C, ocurre la transformación de la fase cúbica a la fase metaestable β tetragonal, y después a 543 °C se produce la transformación de la fase β (tetragonal) a la fase α (monoclinica). Los valores termodinámicos para estas transformaciones son 6.7 Kcal/mol y 2.1Kcal/mol respectivamente. La energía de activación de esta última transformación polimórfica es 110±0.4Kcal/mol, típica de una transformación reconstructiva.

La fase γ-Bi₂O₃ presenta estructura cúbica centrada en el cuerpo (tipo silenita) y puede obtenerse por enfriamiento del líquido. Este líquido inicialmente cristaliza en la forma estable de alta temperatura δ y se transforma reversiblemente a la fase estable de baja temperatura α a través de las fases metaestables β y γ, dónde la fase γ aparece a 639°C.³¹ Esta fase también puede obtenerse por enfriamiento controlado a partir de la fase β-Bi₂O₃. Como en el caso de la variedad alotrópica metaestable β, la fase metaestable γ se transforma en α-Bi₂O₃ hacia los 500°C.²⁹ Sobre este polimorfo γ existe cierto grado de desacuerdo, principalmente por las dudas concernientes a la existencia de una fase γ-Bi₂O₃ pura.²³ Craig y Stephenson³² sugirieron que la fase γ-Bi₂O₃ tiene en realidad la composición Bi₂₆O₄₀, donde las dos posiciones tetraédricas estarían ocupadas por un ión Bi³⁺ y otro Bi⁵⁺, con un parámetro de red $a = 10.268\text{Å}$. Cada Bi³⁺ estaría rodeado por cinco átomos de oxígeno en una disposición octaédrica incompleta que se completaría con el par electrónico libre 6s² del bismuto. Dopando con ZnO, Craig³⁰ obtuvo la composición Bi₃₆³⁺Bi₂⁵⁺ZnO₆₀ en la cual las citadas posiciones tetraédricas quedarían ocupadas al azar por iones Zn²⁺ y Bi⁵⁺, lo cual supone un sistema estequiométrico perfecto carente de vacantes catiónicas y aniónicas. La posible

existencia del ión Bi⁵⁺ en el γ -Bi₂O₃ puro fue también sugerida por Sillen¹⁷, pero los intentos de verificar su existencia no han dado resultado. Todos los datos anteriores deben tenerse en cuenta en su justa medida ya que todos estos estudios son antiguos y, como hemos indicado con anterioridad, la presencia de impurezas determina que se establezcan unos determinados polimorfos del Bi₂O₃, que en caso contrario no serían estables.

Metz y col.¹⁵ realizaron un estudio de la influencia del proceso de enfriamiento sobre el alotropismo del Bi₂O₃ y sobre su volatilización para el caso concreto de un material varistor que contenía diferentes dopantes. Un enfriamiento rápido desde 710±10°C hasta temperatura ambiente, así como un enfriamiento a 5°C/min conducen a β -Bi₂O₃. El “quenching” desde temperaturas inferiores a 710°C estabiliza la variedad δ , mientras el recocido en aire durante 15h transforma las variedades β y δ en γ -Bi₂O₃. Si se lleva a cabo un enfriamiento lento del líquido ($T^a > 825^\circ\text{C}$) se obtiene α -Bi₂O₃ mientras que un “quenching” conduce a β -Bi₂O₃. Todas estas transformaciones, y por lo tanto la presencia de una u otra fase, depende de la presencia de ciertas impurezas.

Además, en todos los sistemas donde interviene el Bi₂O₃ hay que tener en cuenta su posible volatilización, incluso a temperaturas relativamente bajas (~ 1000°C). Los estudios de termogravimetría indican una pérdida muy significativa de masa alcanzándose una velocidad de pérdida de 0.05mg/min a 1350°C⁴.

I.2.3. Sb₂O₃

Existen dos formas alotrópicas del trióxido de antimonio. La senarmonita, Sb₄O₆, de estructura cúbica, es la forma estable desde temperatura ambiente hasta 600°C. La valentinita, Sb₂O₃, con estructura ortorrómbica, es el polimorfo estable de alta temperatura pero lo es solo en el rango desde 600°C hasta 655°C, ya que a esta temperatura funde. El cambio desde Sb₄O₆ molecular, cúbico, a Sb₂O₃ polimérico, conlleva un incremento en densidad del 11.3%, desde 5.20 a 5.79 gr/cm³, es decir tiene lugar una fuerte contracción de la red.³³ La figura I.3 muestra la estructura del Sb₂O₃ (valentinita).

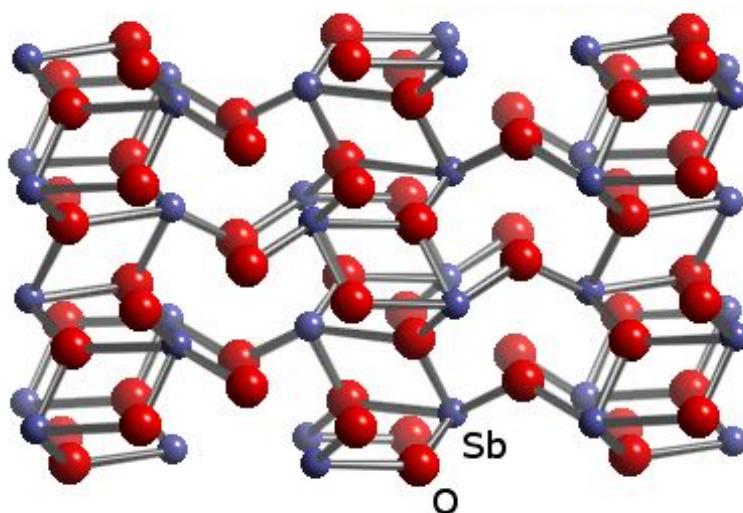


Figura I.3. Estructura del Sb₂O₃.¹¹

La oxidación del Sb₂O₃ a Sb₂O₄ en presencia de oxígeno se produce en un intervalo de temperaturas entre 500 y 530°C.^{34,35} A presión atmosférica la oxidación del Sb₂O₃ a Sb₂O₅ no se completa, quedando limitada dicha oxidación a la obtención del óxido Sb₂O₄ (Sb³⁺Sb⁵⁺O₄). El Sb₂O₄ presenta dos formas polimórficas, la cervantita, α-Sb₂O₄, con estructura ortorrómbica (Figura I.4) y la forma monoclinica β-Sb₂O₄. Calentando el Sb₂O₃ en presencia de oxígeno se produce la oxidación del mismo a α-Sb₂O₄ (ortorrómbico) lo cual ocurre a 520°C y si continua el calentamiento hasta 1130°C se obtiene β-Sb₂O₄ de simetría monoclinica.^{8,31}

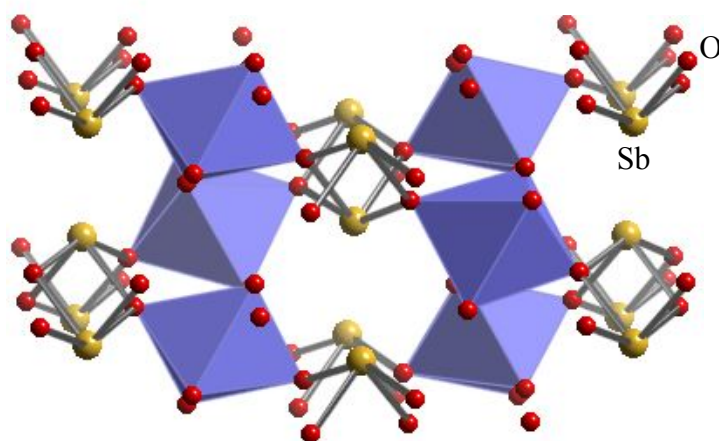


Figura I.4. Estructura de la fase Sb₂O₄.¹¹

Ambas formas (α y β -Sb₂O₄) tienen estructuras similares con igual número de cationes Sb³⁺ y Sb⁵⁺. El α -Sb₂O₄ es isoestructural con los compuestos SbNbO₄ y SbTaO₄, consistiendo en láminas onduladas de octaedros {SbO₆} ligeramente distorsionados que comparten todos sus vértices. El Sb³⁺ está situado entre las capas, en posiciones con coordinación 4 de pirámides plegadas con todos los átomos de oxígeno situados en el mismo lado que el Sb³⁺. A partir de 960°C el Sb₂O₄ comienza a sublimar. Por otro lado el Sb₂O₅ (figura I.5) es inestable a temperaturas de 1150-1200°C y se disocia instantáneamente en Sb₂O₄ (muy volátil) y O₂. Se obtiene por hidrólisis de SbCl₅ con disolución amónica acuosa y su posterior deshidratación a 275°C.³⁰

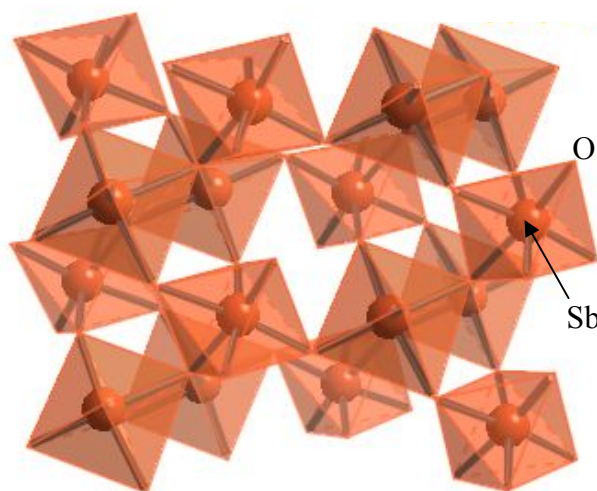


Figura I.5. Estructura de la fase Sb₂O₅.¹¹

I.3. REACCIONES Y FASES EN EQUILIBRIO

I.3.1. Sistema binario ZnO-Bi₂O₃

La información bibliográfica disponible sobre el sistema binario ZnO-Bi₂O₃ se centra en dos aspectos, los cuales aún son objeto de estudio y discusión. Un primer aspecto se refiere a los parámetros que determinan el sistema binario como son: campos de coexistencia de fases, comportamiento termodinámico de dichas fases, líneas de *solidus* y *liquidus*, así como la existencia de la composición eutéctica. El segundo aspecto hace referencia, en concreto, a la fase silenita formada en el sistema y que es objeto de controversia y discusión en lo que se refiere a su estructura y composición.

Levin y Roth³⁶ fueron los primeros en estudiar el efecto de pequeñas adiciones de óxidos sobre el polimorfismo del Bi_2O_3 . Estos autores hacen referencia a una fase impura de simetría cúbica centrada en el cuerpo, con fusión congruente en algunos casos e incongruente en otros, según el dopado. Esta fase aparece con composición variable en sistemas con ZnO , PbO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 y P_2O_5 . En la mayoría de los casos se obtuvo una relación atómica 12Bi:1Me siendo Me el segundo catión. Sugirieron el diagrama de fases mostrado en la figura I.6, donde se describe la existencia de una fase metaestable cúbica centrada en el cuerpo de estequiometría $6Bi_2O_3 \cdot ZnO$ con fusión congruente así como la presencia de un eutéctico simple.

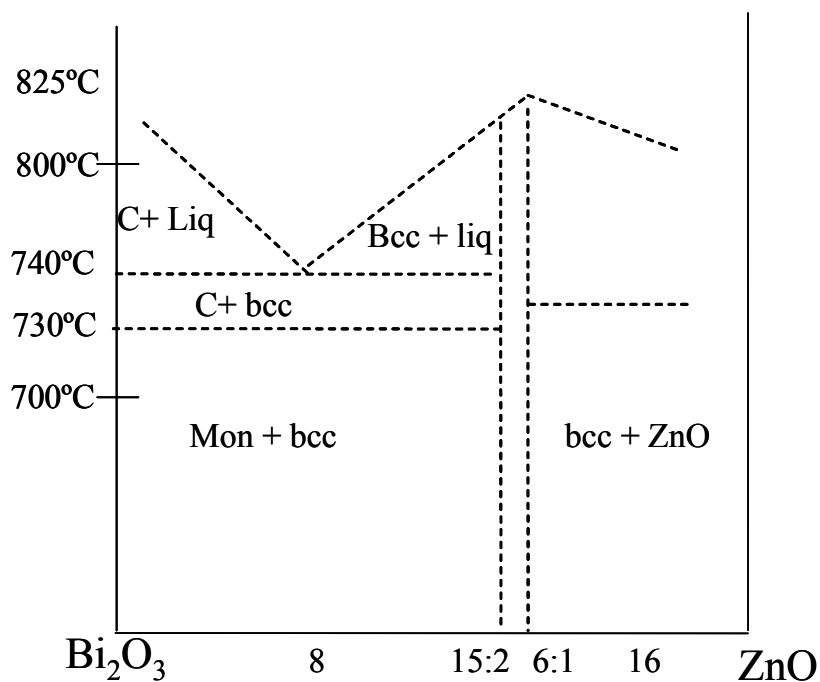


Figura I.6. Diagrama de fase propuesto por Levin y Roth.³⁴

Posteriormente Safronov y col.³⁷ señalaron la existencia de un compuesto individual con relación molar $Bi_2O_3:ZnO$ 24:1. Esta relación estequiométrica corresponde al compuesto $Bi_{48}ZnO_{73}$, el cual funde incongruente a $750^\circ C$. Estos mismos autores señalan la existencia de un eutéctico a $740^\circ C$ para una composición 86%mol Bi_2O_3 -14%mol ZnO . El diagrama propuesto por Safronov (Figura I.7) fue considerado válido durante un largo periodo de tiempo.

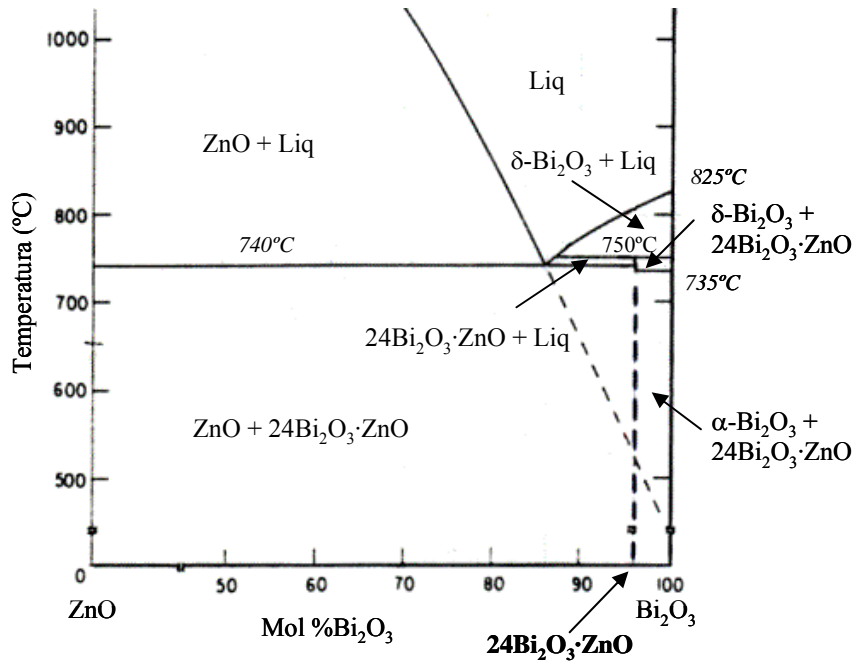


Figura I.7. Diagrama de equilibrio del sistema ZnO-Bi₂O₃. Safronov y col.³⁵

En concordancia con lo anterior, Wong y Morris³⁸ confirmaron la existencia de la fase cúbica centrada en el cuerpo Bi₄₈ZnO₇₃, de fusión incongruente y parámetro de red muy aproximado al previamente obtenido por Safronov³⁵ y en discrepancia con los resultados obtenidos por Levin y Roth.³⁴ Con los resultados obtenidos los autores confirmaron el diagrama de equilibrio de fases propuesto por Safronov y col.³⁵ En trabajos muy recientes, coincidiendo con el desarrollo de esta tesis, Chehab y col.³⁹ han descrito la existencia de la fase 19Bi₂O₃·ZnO en una composición de partida con una relación molar 7Bi₂O₃/1ZnO. Para esta composición sólo 7/19 partes de la cantidad de inicial de ZnO han reaccionado por lo que la fase γ -BZO es en realidad Bi₁₉ZnO₅₈. Así mismo, los autores señalan que la formación de la fase 19Bi₂O₃·ZnO es un proceso de reacción controlado por los mecanismos de difusión en estado sólido.

Guha y col.⁴⁰ han propuesto que la incorporación de una pequeña cantidad de ZnO a la red cúbica centrada en caras del Bi₂O₃ conduce a la formación de una solución sólida cúbica centrada en el cuerpo (γ -Bi₂O₃). Ésta se extiende hasta una composición con 2.2% molar de ZnO a una temperatura cercana a 750°C. En el enfriamiento la solución sólida γ -Bi₂O₃ sufre una transformación eutectoide a 710°C para una composición de 1.8% mol de ZnO, que da lugar al polimorfo de baja temperatura α -Bi₂O₃ y a la fase Bi₃₈ZnO₅₈. El compuesto Bi₃₈ZnO₅₈ tiene una estructura cristalina análoga a la solución sólida cúbica centrada en el cuerpo γ -Bi₂O₃ y funde

incongruentemente a una temperatura cercana a $753\pm 2^\circ\text{C}$, para dar $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y un líquido. Estos autores señalan la presencia del eutéctico binario entre $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ y ZnO para una composición cercana a $25\%\pm 1\text{mol}\%$ ZnO, con una temperatura de fusión de $738\pm 2^\circ\text{C}$. Basándose en los datos anteriores proponen el diagrama de fases de la figura I.8.

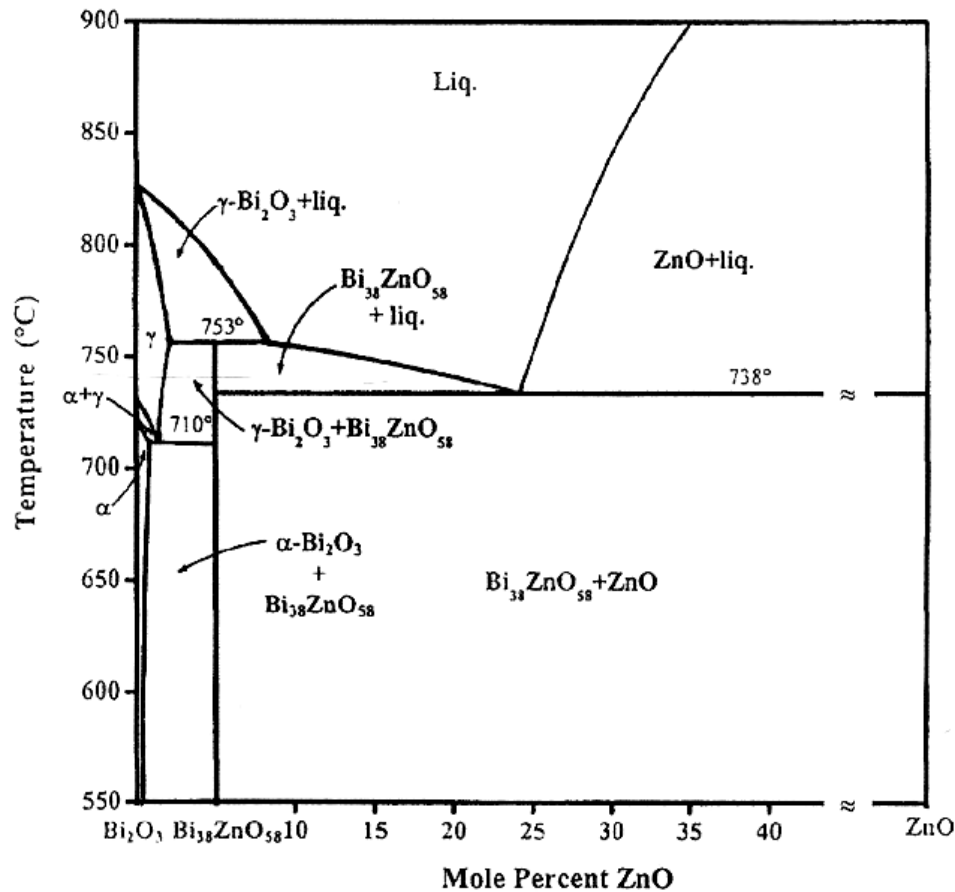


Figura I.8. Diagrama de fases del sistema binario ZnO-Bi₂O₃ propuesto por Guha y col.³⁸

Los autores también hacen hincapié en la dificultad para distinguir la solución sólida del compuesto $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, debido a que tienen una estructura cristalina similar, e incluso apuntan a que el límite de solución sólida se extiende hasta 1.5% molar de ZnO⁴¹ en lugar del 2.2% molar, indicado anteriormente. Por otro lado tampoco está clara cual es la composición real del eutéctico, ya que durante décadas se consideró que estaba entorno a una composición 86%mol Bi₂O₃-14%mol ZnO y sin embargo en la actualidad Guha y col.³⁸ señalan que esta composición es 75%mol Bi₂O₃-25%mol ZnO.

En lo que se refiere a la región rica en ZnO, Hwang y col.⁴² en un trabajo relativamente reciente sobre dicha región del sistema binario, encontraron que la máxima solubilidad del Bi_2O_3 en ZnO es de 0.24 ± 0.04 mol% a la temperatura del eutéctico ($740^\circ C$), la cual decrece rápidamente con el aumento de la temperatura hasta 0.02 mol% a $1100^\circ C$. La figura I.9 muestra el diagrama de fase en la zona rica en ZnO propuesto por Hwang y col.

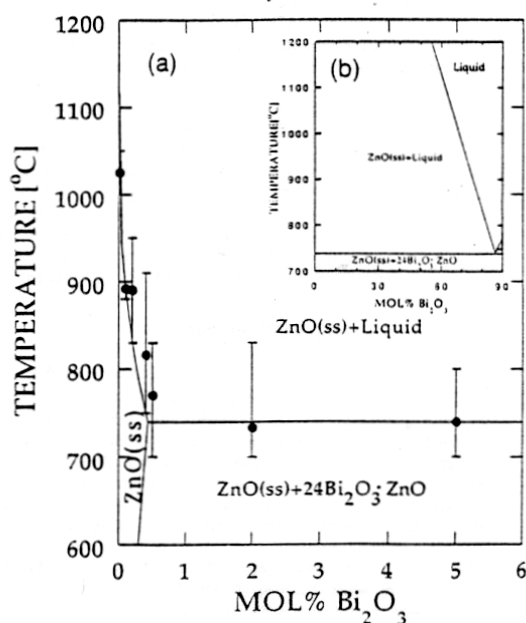
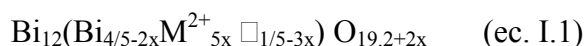


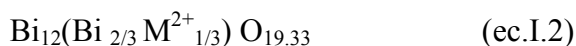
Figura I.9. Diagrama de fase de la zona rica en ZnO del sistema binario ZnO- Bi_2O_3 propuesto por Hwang y col.⁴⁰

Por otro lado, y en cuanto al segundo aspecto objeto de estudio y discusión actualmente respecto al diagrama binario ZnO- Bi_2O_3 , como es la estequiometría y estructura de la fase silenita, son varias las referencias que se existen en la bibliografía acerca de ello. Craig y Stephenson⁴³ determinaron la estructura del compuesto $7Bi_2O_3 \cdot ZnO$ como cúbica con $c=10.194 \text{ \AA}$, donde la composición de dicha fase corresponde a $Bi_{36}^{3+}Bi_2^{5+}ZnO_{60}$. Posteriormente Betsch y col.⁴⁴ indicaron que los compuestos tipo silenita son derivados de la fase γ - Bi_2O_3 , estabilizados por impurezas, con formula general $MO_x \cdot 6Bi_2O_3$, y estructura cúbica, dónde el ZnO, entre otros óxidos, estabiliza la estructura silenita. Dicha fase silenita, $Bi_{12}ZnO_{19}$, sólo existe en un estrecho rango de composición. Para Tuilier y col.⁴⁵ la fórmula estructural de la fase silenita,

cúbica, corresponde a Bi₁₂[Zn²⁺_{1/3}Bi⁵⁺_{2/3}]O₂₀, y al igual que Craig y Stephenson⁴⁰ señalan la presencia de Bi⁵⁺. Recientemente Valant y Suvorov⁴⁶ proponen un modelo para las silenitas estequiométricas donde los iones M²⁺ ocupan posiciones tetraédricas, de tal modo que tres de los iones entran en sitios vacantes, mientras otros dos, sustituyen a iones Bi³⁺. La sustitución puede ser descrita por la siguiente formula estructural:



donde 3M²⁺ entran en los sitios vacantes y 2M²⁺ sustituyen a 2Bi³⁺. La sustitución tiene un límite para la incorporación de M²⁺, que tiene lugar cuando todos los sitios tetraédricos están ocupados, es decir, cuando 1/5-3x=0. Este límite ocurre para x=1/15, dando lugar a la siguiente formula estructural para silenitas saturadas con iones M²⁺:



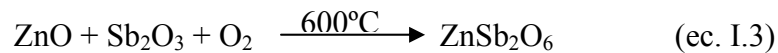
Incluso para un exceso de Zn²⁺ en la mezcla de partida, la concentración de Zn²⁺ en la silenita sintetizada mediante reacción en estado sólido no será mayor que la esperada en la formula estructural Bi₁₂(Bi_{2/3}M²⁺_{1/3})O_{19.33}

I.3.2. Sistema binario ZnO-Sb₂O₃

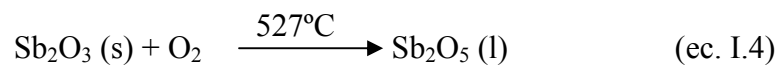
Hay que destacar que en la bibliografía no existe ninguna referencia sobre el diagrama de fases en equilibrio para el sistema binario ZnO-Sb₂O₃. Únicamente hay información sobre algunos compuestos dentro de este sistema, entre ellos, la fase ZnSb₂O₆ con estructura tipo tri-rutilo y diferentes fases con estructura tipo espinela: la fase estequiométrica con estructura ortorrómbica Zn₇Sb₂O₁₂ y la no estequiométrica con estructura cúbica, Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄.

I.3.2.1. Fase ZnSb₂O₆

La fase ZnSb₂O₆ presenta estructura tipo tri-rutilo. Se descompone a partir de 1215°C, por pérdida de antimonio como Sb₂O₅, hasta la obtención de Zn₇Sb₂O₁₂.¹⁵ Es una fase intermedia formada durante la síntesis de la espinela Zn₇Sb₂O₁₂, por la reacción entre ZnO y Sb₂O₃ en el entorno de 600°C⁴⁷ según la siguiente reacción:



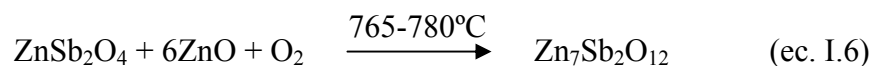
Sin embargo existen discrepancias en cuanto a la temperatura y al mecanismo de la reacción de formación de esta fase con estructura trirutilo. Para autores como Leite y col.⁴⁸ esta reacción ocurre en realidad entre 700 y 800°C. En cuanto al mecanismo de reacción, Kim y col.⁴⁹ proponen un mecanismo de evaporación-condensación del óxido de antimonio sobre la superficie de las partículas de ZnO en fase no cristalina. No obstante según Leite y col.⁴⁵ primero tiene lugar la reacción de oxidación del Sb₂O₃ a Sb₂O₅ según la siguiente reacción;



Posteriormente el Sb₂O₅ después de evaporarse se condensa sobre las partículas de ZnO, formando la fase intermedia ZnSb₂O₆. Inada⁵⁰ sugirió la formación de esta fase intermedia a 600°C, estable en un rango de temperaturas entre 600 y 800°C mientras que Ott y col.⁵¹ ponen en duda la existencia de la fase tri-rutilo y Achard y col.⁵² obtienen la fase ZnSb₂O₆ a partir de la oxidación de los polvos metálicos mediante la siguiente reacción:



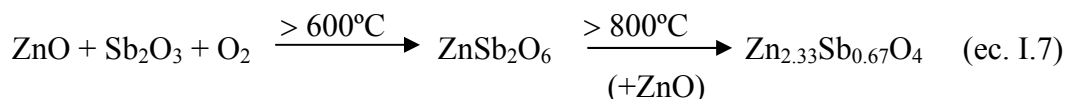
donde la fase ZnSb₂O₄ se forma previamente a partir de los elementos metálicos. Sin embargo esta fase ZnSb₂O₄ aparece reflejada en la bibliografía únicamente por dichos autores. Así mismo dentro del método de la oxidación directa de las aleaciones empleado, estos autores encontraron que dicha fase ZnSbO₄ también está implicada en la formación de la fase con estructura espinela Zn₇Sb₂O₁₂ según la siguiente reacción:



la cual conduce al estado más estable del sistema, pero que sin embargo es cinéticamente desfavorable, ya que el mecanismo depende de las interacciones sólido-sólido entre los granos de ZnSb₂O₄ y del ZnO.

1.3.2.2. Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄

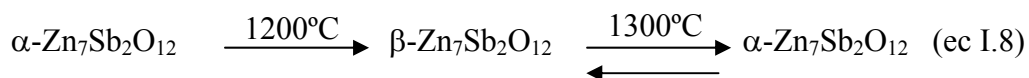
Se trata de una fase no estequiométrica con estructura cúbica, en donde su naturaleza no estequiométrica se atribuye, bien a un exceso de antimonio o a una deficiencia de cinc. En lo que se refiere al intervalo de formación de dicha fase; Kumari y col.⁴⁴ e Inada⁴⁷ indican que la misma se forma a 900°C como fase única a través del siguiente mecanismo de reacción:



Los autores señalan además que dicha fase Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄ puede estabilizarse a altas temperaturas (> 900°C) por la presencia de impurezas, existiendo incluso a 1200°C. Sin embargo en ausencia de impurezas la fase que se estabiliza es la Zn₇Sb₂O₁₂, la cual se forma a T^a > 900°C.

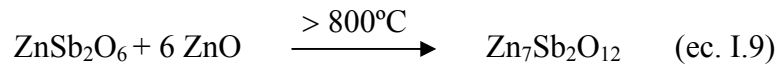
1.3.2.3. Zn₇Sb₂O₁₂

Este óxido mixto que estabiliza el estado de oxidación 5+ del antimonio presenta estructura tipo espinela. Algunos autores señalan la existencia de dos polimorfos para dicha fase Zn₇Sb₂O₁₂; Kim y col.⁴⁶ y Achard⁴⁹ hacen mención a la existencia de la fase α-Zn₇Sb₂O₁₂, cúbica y la fase β-Zn₇Sb₂O₁₂ ortorrómbica. La fase α se forma entorno a 900°C y presenta una secuencia de transformación según la siguiente reacción:

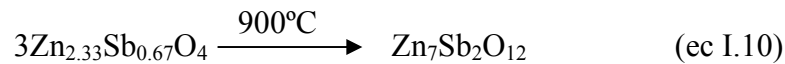


El tratamiento térmico sobre la fase α-Zn₇Sb₂O₁₂ puro muestra que la transformación entre 1200 y 1300°C es reversible pero que sin embargo el polimorfo β-Zn₇Sb₂O₁₂ no se transforma en α-Zn₇Sb₂O₁₂ por debajo de 1200°C. La fase Zn₇Sb₂O₁₂ presenta una estructura tipo espinela II-IV, en la cual, el catión mayoritario es el catión divalente Zn²⁺ y el minoritario el catión pentavalente Sb⁵⁺. La presencia de los cationes mayoritarios de cinc en los huecos tetraédricos permite clasificarla dentro del grupo de las espinelas inversas. Se trata por tanto de un compuesto tipo B(AB)O₄ y su fórmula estructural se puede escribir como Zn(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O₄. Respecto a la formación de la fase Zn₇Sb₂O₁₂ existen diferentes propuestas en cuanto al camino de reacción para la

formación de dicha fase. Leite y col.⁴⁵ indican que la formación de esta fase ocurre a partir del intermedio con estructura tri-rutilo ZnSb₂O₆ según la siguiente reacción:



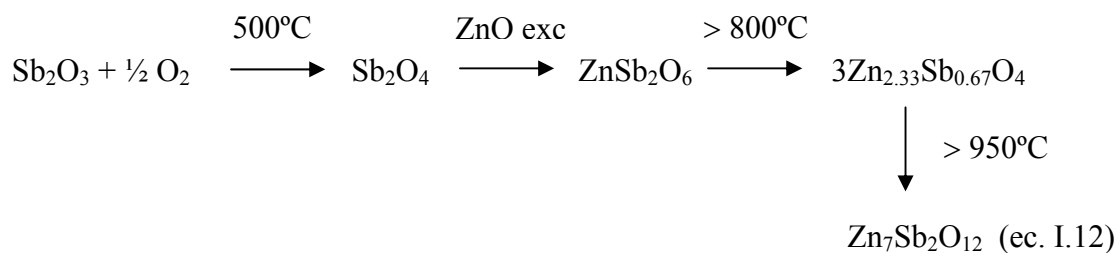
Para Kumari y col.⁵⁴ la reacción que tiene lugar es la siguiente:



A diferencia de lo anterior, para Ott y col.⁴⁸ la obtención de esta fase se produce por reacción directa de los óxidos de partida, sin dar lugar a ninguna fase intermedia, según la reacción:



Por otra parte en ninguna de las propuestas anteriores se hace referencia a la formación previa del compuesto intermedio Sb₂O₄ (Sb³⁺Sb⁵⁺O₄), tal y como indica Peiteado⁵³ en un trabajo reciente, dicho compuesto Sb₂O₄ resulta de la oxidación parcial del Sb₂O₃, sin alcanzar la oxidación completa a Sb₂O₅. Este autor propone la siguiente secuencia de reacciones para la formación de la fase Zn₇Sb₂O₁₂:



I.3.3. Sistema binario Bi₂O₃-Sb₂O₃

A pesar de la importancia del sistema, por todo lo expuesto con anterioridad en lo referido a aplicaciones de compuestos formados dentro de este sistema binario, existen muy pocas referencias bibliográficas sobre su diagrama de fases en equilibrio.

En lo que se refiere a la región rica en Sb₂O₃ (0 < X_{Bi₂O₃} ≤ 0.5), Tairi et al⁸ indicaron la existencia de una solución sólida continua Bi³⁺_{1-x}Sb³⁺_xSb⁵⁺O₄ (0 ≤ x ≤ 1) entre las fases BiSbO₄ y Sb₂O₄. Posteriormente Turkoglu y col.⁵⁴ corroboraron los

datos obtenidos por los anteriores autores proponiendo un posible diagrama de fases en equilibrio para esta región, la cual corresponde al sistema pseudobinario $Sb_2O_3-BiSbO_4$. La figura I.10 representa la región rica en Sb_2O_3 del diagrama binario $Bi_2O_3-Sb_2O_3$ propuesto por Turkoglu y col.

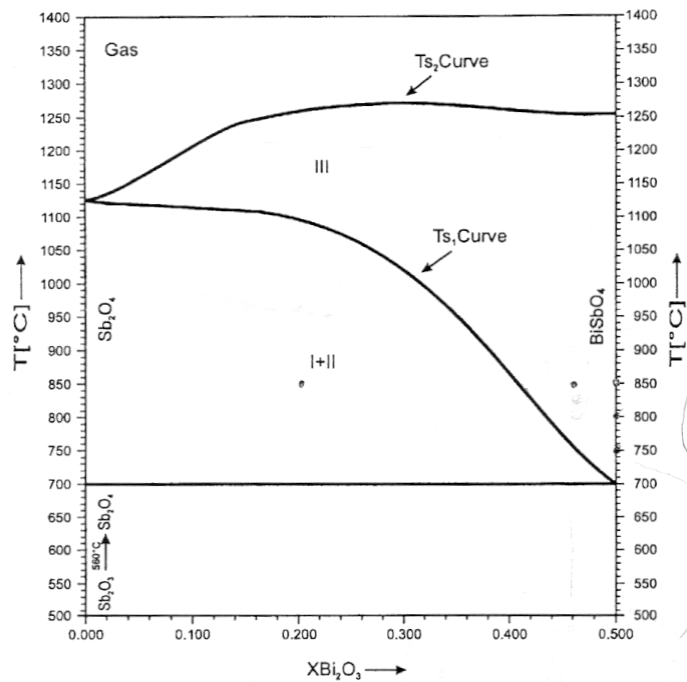


Figura I.10. Zona rica en Sb_2O_3 del diagrama de fase del sistema binario $Bi_2O_3-Sb_2O_3$. según Turkoglu y col.⁵¹.

Se distinguen tres intervalos de temperatura dentro del diagrama de fases; para $T^a < 700^\circ C$, tenemos como fases en equilibrio la fase $\alpha-Sb_2O_4$ formada a partir de la oxidación de Sb_2O_3 a $520^\circ C$ y la fase Bi_2O_3 . Para $700 < T^a < T_{S1}$, siendo la curva T_{S1} la curva del limite de solubilidad del sistema binario, coexisten como fases en equilibrio la fase monoclinica $BiSbO_4$ y la fase ortorrómbica Sb_2O_4 formando una mezcla heterogénea. T_{S1} es la curva de temperaturas para la transición irreversible donde las fases $BiSbO_4$ y Sb_2O_4 dan lugar a la solución sólida homogénea. Para $T_{S1} < T^a < T_{S2}$ siendo T_{S2} la curva de liquidus, la mezcla heterogénea se transforma en una solución sólida homogénea con estructura cristalina monoclinica (tipo $BiSbO_4$). Una vez superadas las temperaturas marcadas por la curva T_{S2} , se produce la fusión de la solución sólida homogénea.

Para la región rica en Bi₂O₃ ($0 < X_{Sb_2O_3} \leq 0.5$) Tairi y col.⁸ han llevado a cabo un estudio correspondiente al pseudobinario Bi₂O₃-BiSbO₄ donde se propone la existencia del compuesto Bi₃SbO₇, estable desde temperatura ambiente hasta su fusión y dos fases no estequiométricas nombradas como β y δ por analogía con las variedades polimórficas correspondientes del Bi₂O₃ las cuales han podido ser aisladas en el dominio de composición rica en Bi₂O₃. La figura I.11 muestra las fases presentes en el diagrama pseudobinario BiSbO₄- Bi₂O₃ propuesto por Tairi y col.

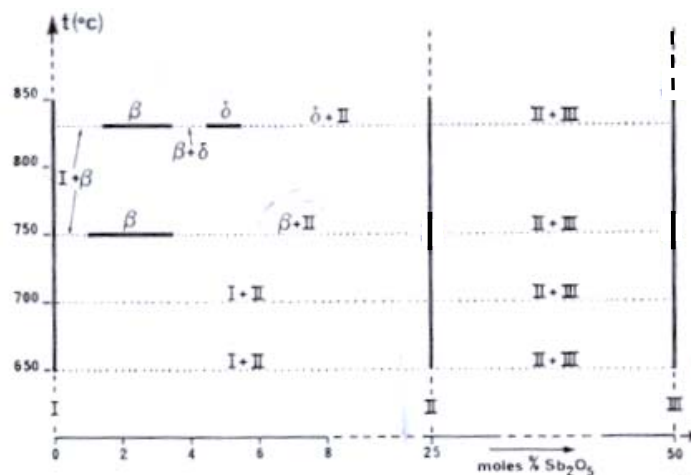


Figura I.11. Representación esquemática de las fases sólidas presentes en el seno del pseudobinario Bi₂O₃-BiSbO₄, enfriadas bruscamente desde diversas temperaturas. (I: α -Bi₂O₃, II: α -Bi₃SbO₇, III: BiSbO₄) según Tairi y col.⁸

La fase estequiométrica BiSbO₄ se forma para una composición $X_{Bi_2O_3} = 0.500$ por encima de 700°C. Esta fase con estructura monoclinica es estable hasta 1250°C, temperatura a la cual se produce su fusión. La red es isoestructural con la de la fase β -Sb₂O₄.

Por otro lado la fase α -Bi₃SbO₇ es estable desde temperatura ambiente hasta su fusión congruente a $1120 \pm 10^{\circ}C$. En el entorno de 1050-1060°C tiene lugar la transformación polimórfica reversible de la fase estable α a la fase metaestable β -Bi₃SbO₇. Miyayama y col.⁶ señalan que la fase polimórfica de alta temperatura β , puede mantenerse en estado metaestable mediante sobreenfriamiento en agua. Los espectros de DRX de las dos variedades polimórficas presentan líneas intensas características de una subred tipo fluorita distorsionada, del tipo δ -Bi₂O₃. Esta misma fase metaestable β -Bi₃SbO₇ aparece en el intervalo de temperatura de 730-850°C, para

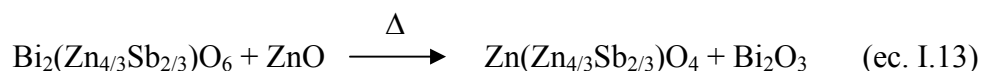
un margen muy estrecho de composición que corresponde a Bi_{1-x}SbO_{1.5+x} (0.01 ≤ x ≤ 0.035). En lo que se refiere a la fase cúbica δ-Bi₃SbO₇ solamente existe entre 800 y 830°C y responde a una composición Bi_{1-x}SbO_{1.5+x} para 0.045 ≤ x ≤ 0.055.

I.3.4. Sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃

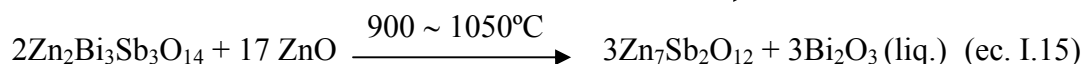
En la bibliografía no se encuentra publicado ningún diagrama de fases en equilibrio para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ a pesar de la importancia de este sistema en la fabricación de varistores basados en ZnO, y donde el Bi₂O₃ y el Sb₂O₃ juegan un papel primordial en el desarrollo de la microestructura funcional de estos materiales. Únicamente aparecen referencias de la estructura y de los mecanismos de formación de la fase pirocloro Bi_{3/2}Zn_{1/2}Sb_{3/2}O₇ presente en dicho sistema ternario. Esta fase corresponde a un intermedio de reacción que se forma en el transcurso de la sinterización de los varistores, aunque actualmente aún persisten discrepancias.

La fase con estructura pirocloro Bi_{3/2}ZnSb_{3/2}O₇ (BZS) presenta la misma estructura que el mineral pirocloro, (Ca,Na)₂(Nb,Ta)₂(OH,F)₇. Posee estructura tipo fluorita deficiente en aniones, en la cual los cationes forman un empaquetamiento cúbico centrado en las caras, con los aniones asumiendo un empaquetamiento ordenado en los intersticios tetraédricos del empaquetamiento catiónico.^{55,56} Concretamente, y en función de los radios iónicos de los cationes, Mergen y Lee⁵⁴ propusieron que dicho empaquetamiento obedece en realidad a la fórmula (Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O₇. Estos mismos autores, investigaron las propiedades eléctricas y dieléctricas de esta fase y determinaron que el pirocloro Bi_{3/2}ZnSb_{3/2}O₇ tiene una constante dieléctrica entorno a 32, con unas pérdidas dieléctricas (tanδ ~5*10⁻³ a 20°C y 100kHz). Además el Bi_{3/2}ZnSb_{3/2}O₇ es un conductor mixto iónico-electrónico a alta temperatura con un gap de energía de 3.15±0.9eV.⁵⁷

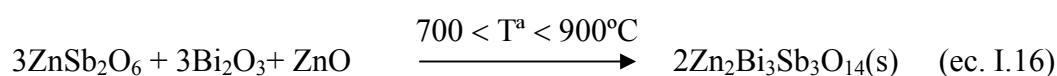
Aún hoy en día existen discrepancias sobre el intervalo de temperaturas para la formación de la fase pirocloro así como sobre su estabilidad. La primera referencia bibliográfica corresponde a Wong,⁵⁸ quien sugirió la existencia de una fase pirocloro, que reaccionaba con el ZnO en exceso en la composición para dar lugar a una fase de estructura tipo espinela Zn₇Sb₂O₁₂:



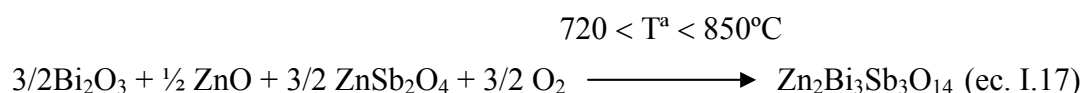
Posteriormente Inada⁴⁸ propuso el siguiente camino de reacción entre los componentes del ternario:



Según este autor la reacción I.14 es reversible durante el enfriamiento, aunque la presencia de dopantes o impurezas como Cr, Mn, Co, Ni, etc. tienden a estabilizar la fase espinela Zn₇Sb₂O₁₂ evitando su descomposición a pirocloro. Como puede observarse, las dos propuestas anteriores difieren en la estequiometría de la fase pirocloro, en un caso la relación ZnO:Sb₂O₃:Bi₂O₃ es 3:2:1 y en el otro 2:3:3. Datos bibliográficos más recientes correspondientes a trabajos de Kim y col.⁴⁶ y Mergen y Lee.⁵⁴ confirman que la fase pirocloro parece corresponderse con una relación estequiométrica ZnO:Sb₂O₃:Bi₂O₃ 2:3:3. Lu y col.⁵⁹ determinaron que la formación del pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ es casi completa a 1000°C y señalaron que a temperaturas más bajas se forman intermedios definidos en el sistema binario Bi₂O₃-Sb₂O₃, como son las fases Bi₃SbO₇ y BiSbO₄. Sin embargo otros autores, como Leite y col.⁴⁵ propusieron que la fase pirocloro se forma a partir de la fase con estructura tri-rutilo ZnSb₂O₆, en lugar de a través de la reacción directa entre los óxidos de partida, según la siguiente reacción:



Además de estas referencias bibliográficas que abordan la obtención de la fase pirocloro a partir de los óxidos de partida o a través de intermedios de reacción como es el caso de la fase tri-rutilo, para Achard y col.⁶⁰ es posible obtener la fase pirocloro mediante el proceso de oxidación directa de los precursores metálicos, donde la fase pirocloro se obtiene a partir de la siguiente reacción:



y donde interviene la fase $ZnSb_2O_4$, formada únicamente por el método de oxidación directa de los elementos metálicos Zn y Sb. El camino de oxidación está descrito por el sistema cuaternario Zn-Bi-Sb-O₂. El diagrama de fases de la figura I.12 muestra la sucesiva formación de las fases ZnO, $ZnSb_2O_4$, Bi_2O_3 y $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$.

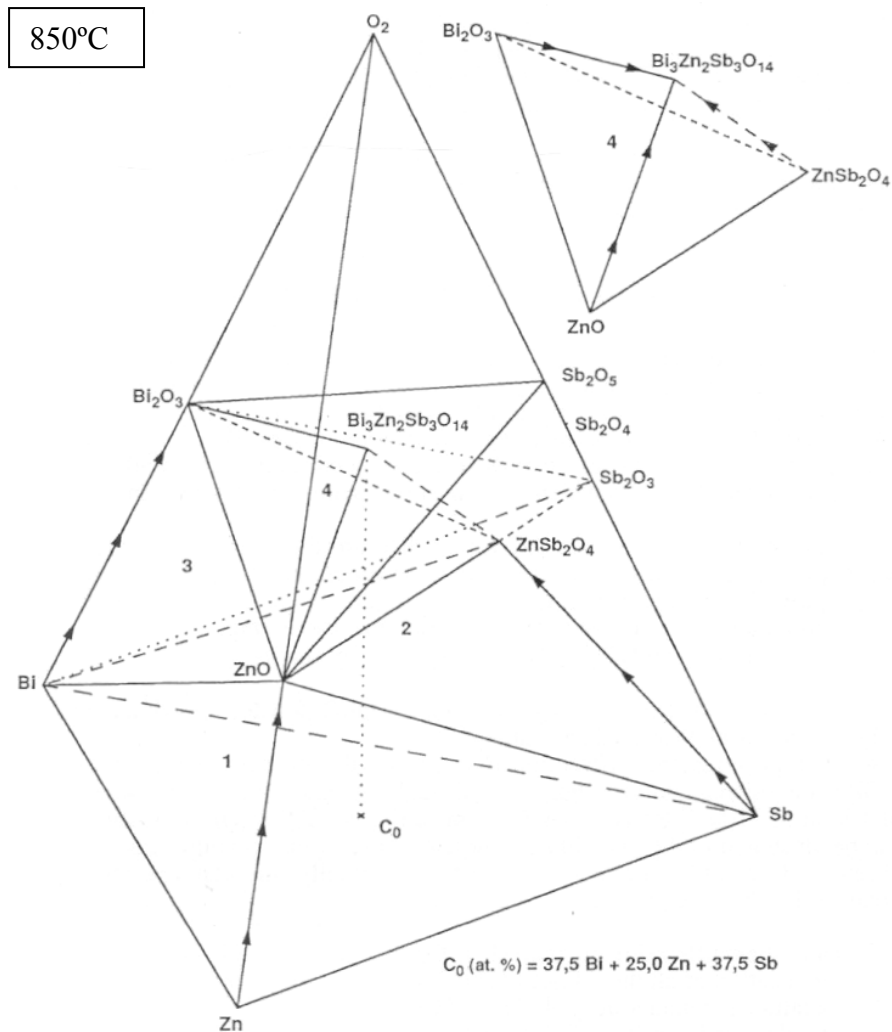
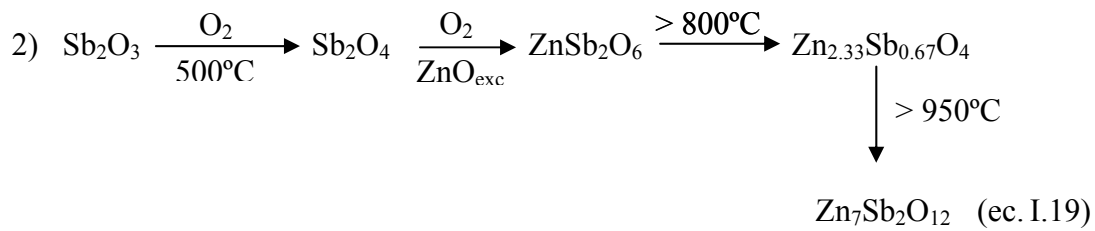
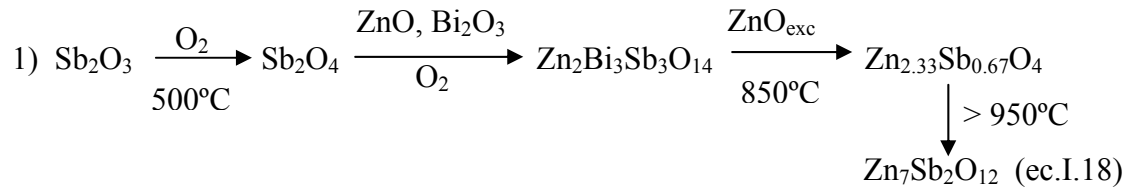


Figura I.12. Camino de oxidación que conduce a la formación de $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$ a 850°C, propuesto por Achard et al.⁶⁰

En el trabajo de Achard y col. no hay estudios sobre las diferentes secciones de los óxidos así como de los campos de compatibilidad de fases sino que únicamente se lleva a cabo el estudio de la formación de la fase con estructura pirocloro a partir de aleaciones.

Peiteado⁵¹ propone los siguientes caminos de reacción para una relación Sb₂O₃/Bi₂O₃ > 1:



La ausencia de un diagrama de fases del sistema ternario basado en los óxidos ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ y del sistema cuaternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-O₂, teniendo en cuenta la oxidación del Sb₂O₃, contribuye a aumentar las discrepancias en cuanto a las fases formadas y los rangos de temperatura en los que existen los diferentes intermedios de reacción.

I.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ T. Seiyama y A. Kato, "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films" *Anal. Chem.* **34**, [11] 1502-1503 (1962).
- ² M. Matsuoka, "Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics" *Jpn. J. Appl. Phys* **10**, 736-746, (1971).
- ³ L.M. Levinson y H.R. Philips. "The physics of metal oxide varistors". *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 1332-1341 (1975).
- ⁴ H.A. Harwig y A.G. Gerards, "Electrical properties of α, β, γ and δ phases of bismuth sesquioxide" *J. Sol. State. Chem.* **26** [3] 265-274 (1978).
- ⁵ M. F. Yan, H.C. Ling y W.W. Rhodes, "Low firing temperatura stable dielectric compositions based on bismuth nickel zinc niobates". *J. Am. Ceram. Soc* **73** [4] 1106-1107 (1990).
- ⁶ S-Y Chen, S-Y Lee y Y-J Lin. "Phase transformation, reactions kinetics and microwave characteristics of Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅ ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** [6] 873-871 (2003).
- ⁷ M. Miyayama, S. Katsuta, Y Suenaga y H. Yanagida "Electrical conduction in β -Bi₂O₃ doped with Sb₂O₃". *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 585-588, (1983).
- ⁸ M. Miyayama y H. Yanagida "Oxygen ion conduction in γ -Bi₂O₃ doped with Sb₂O₃". *J. Mater. Sci.* **21**, 1233-1236 (1986).
- ⁹ A. Tairi, J.C. Champarnaud-mesjard, D. Mercurio y B. Frit. "Sur vuelques phases originales du systeme Bi-Sb-O" *Revue de Chimie Minerale* t22, 699-710 (1985).
- ¹⁰ P. Bonasewicz, W. Hirshwald y G. Neumann "Diffusion of zinc and oxygen in non-stoichiometric zinc oxide" en *Transport in Non-stoichiometric Compounds*. Editado por J. Nowotny, PWN, Warszawa, Elsevier, Amsterdam, 1982.
- ¹¹ H. Haneda, I. Sakaguchi, A. Watanabe, T. Ishikagi y J. Tanaka, "Oxygen Difusión in Single and Polycrystalline Zinc Oxides", *J. Electroceram.* **4**:S1, 41-48 (1999).
- ¹² <http://www.webelements.com>
- ¹³ J.S. Choi y C.H. Yo, "Study of the nonstoichiometric composition of zinc oxide" *J. Phys. Chem. Solids.* **37** [12] 1149-1151(1976).
- ¹⁴ K.I. Hagemark y P.E. Toren "Determination of excess Zn in ZnO. The phase Boundary Zn-ZnO", *J. Electrochem. Soc.* **122** [7] 992 (1975).

- ¹⁵ L. Hozer, “*Metal-Oxide Varistors*”, pp 44-109 en “*Semiconductor Ceramics: Grain Boundary Effects*”, Polish Scientific Publishers, Warszawa, Poland, 1994.
- ¹⁶ R. Metz, C. Machado, M. Elkhatib, J.J. Counioux y H. Delalu “*Stabilite thermique de composes intervenants au cours du frittage des varistances ZnO*” *Silic. Ind.* **66** [1-2] 15-22 (2001).
- ¹⁷ H.A. Harwig y A. G. Gerads, “*The polymorphism of bismuth sesquioxide*” *Thermochimica Acta*, **28** [1] 121-131 (1979).
- ¹⁸ L. G. Sillen, “*X-Ray studies on bismuth trioxide*”, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.* **12A** [18] 1-15 (1937).
- ¹⁹ G. Malmros, “*The crystal structure of α -Bi₂O₃*”, *Acta Chem. Scand.* **24** [2] 384-396 (1970).
- ²⁰ G. Gattow y H. Schroeder, “*Bismuth Oxides: IIP*”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **328** [1-2] 176-189 (1962).
- ²¹ P. Shuk, H. D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel y M. Greenblat, “*Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃*”, *Solid State Ionics* **89**, 179-196 (1996).
- ²² A. A. Zavyalova y R. M. Imanov, “*Special features of the crystal structures of bismuth oxides*”, *J. Struct. Chem.* **13** [5] 811-814 (1972).
- ²³ W.C. Schumb y E.S. Rittner “*Polymorphism of bismuth trioxide*” *J. Am. Ceram. Soc* **65**, 1055-1060 (1943).
- ²⁴ E.M. Levin y C.L. Mc Daniel “*Heats of transformations in bismuth oxide by differential thermal analysis*” *J. Res. Natl. Bur. Stand: A. Phys. Chem.* **69A**, N3 237-243 (1965).
- ²⁵ C.N. Rao, G.V. Subba Rao y S. Ramdas “*Phase transformations and Electrical Properties of Bismuth Sesquioxide*” *J. Phys. Chem.* **75** [5] 672-675 (1969).
- ²⁶ B. Aurivillius y G. Malmros, “*Crystal structure of β -Bi₂O₃*”, *Trans. R. Inst. Technol. Stockholm*, N° 291, p.3 (1972).
- ²⁷ A. A. Zavyalova y R. M. Imanov, “*Structure of β -Bi₂O_{2.5} thin films*”, *Sov. Phys. Crystallogr.* **16** [3] 437-439 (1971).
- ²⁸ B. Begemann y M. Jansen, “*Bi₄O₇, the first defined binary bismuth (III, V)-oxide*”, *J. Less-Common Met.*, **156**, 123-135 (1989).
- ²⁹ A. Peigney y A. Rousset, “*Phase transformations and melting effects during the sintering of bismuth-doped zinc oxide powders*”, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [8] 2113-2126 (1996).

- ³⁰ H.A. Harwig, “*On the structure of bismuthsesquioxide: the α, β, γ and δ -phase*” Z. Anorg. Allg. Chem. **444**, 151-166 (1978).
- ³¹ H.A. Harwig y A.G. Gerards, “*Polymorphism of bismuth sesquioxide*” Thermochim. Acta, **28** (1) 121-131 (1979).
- ³² D. C. Craig y N. C. Stephenson, “*Structural studies of some body-centred cubic phases of mixed oxides involving Bi₂O₃: The structures of Bi₂₅FeO₄₀ and Bi₃₈ZnO₆₀*”, J. Solid State Chem. **15** [1] 1-8 (1975).
- ³³ N.N Greenwood y A. Earshaw “*Chemistry of the elements*” Editado por Pergamon Press Ltd., Oxford, UK, 1984.
- ³⁴ A. Mergen y W.E. Lee, “*Crystal chemistry, thermal expansion and dielectric properties of (Bi_{1.5} Zn_{0.5})(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O₇ pyrochlore*”, Mater. Res. Bull. **32** [2] 175-189 (1997).
- ³⁵ E.R. Leite, M.A.L. Nobre, E. Longo y J.A. Varela, “*Microstructural development of ZnO varistor during reactive liquid phase sintering*”, J. Mater Sci. **31**, 5391-5398 (1996).
- ³⁶ E. Levin y R.Roth, “*Polymorphism of bismuth sesquioxide, II. Effect of oxide additions on the polymorphism of Bi₂O₃*”. J. Res. Natl. Bur. Stand.: A. Phys. Chem, **68A** (2) 197-206 (1964).
- ³⁷ G.M. Safronov, V.N. Batog, T.V.Stepanyuk y P.M.Fedorov. “*Equilibrium diagram of the bismuth oxide-zinc oxide system*”. Russ. J. Inorg.Chem. **16**(3), 460-461 (1971).
- ³⁸ J.Wong y W.G. Morris “*Microstructure and phases in nonohmic ZnO-Bi₂O₃ ceramics*”. Ceram.Bull. **53** [11] 816-820 (1974).
- ³⁹ S. Chehab, P. Conflant, M. Drache, J-C Boivin y G. McDonald. “*Solid state reaction pathways of sillenite-phase formation studied by high-temperature X-ray diffractometry and differential thermal análisis*”. Mat. Res. Bull, **38**, 875-897 (2003).
- ⁴⁰ J.P. Guha, S. Kunej y D. Suvorov, “*Phase equilibrium relations in the binary system Bi₂O₃-ZnO*”. J. Mater. Sci. **39**, 911-918 (2004).
- ⁴¹ S. Kunej, J.P. Guha y D. Suvorov. “*The formation and stability of a body-centered-cubic γ -Bi₂O₃ solid solution in the Bi₂O₃-ZnO system*”. Acta Chi. Slov. **51**, 551-558 (2004).
- ⁴² J-H. Hwang, T.O.Mason y V.P.Draavid.”*Microanalytical determination of ZnO solidus and liquidus boundaries in the ZnO-Bi₂O₃ system*”. J.Am.Ceram.Soc **77** [6]1499-1504 (1994).

- ⁴³ D.C. Craig y N.C. Stephenson “*Structural studies of somebody-centered cubic phases of mixed oxides involving Bi₂O₃: The structures of Bi₂₅FeO₄₀ y Bi₃₈ZnO₆₀*” J. Solid. State Chem. **15**, 1-8 (1975).
- ⁴⁴ R.J. Betsch y W.B. White “*Vibrational spectra of bismuthoxide and the sillenite-structure bismuth oxide derivatives*”. Spectrochimica acta, **34A**, 505-514 (1977).
- ⁴⁵ M.H. Tuilier, H. Dexpert, P.Lagarde, M.Devallete y N. Khachani “*An exafs study of the local distortions in some Bi₁₂(A α +B β y+)O₂₀ oxides with sillenite-type structure*”. J. Phys.Chem.Solids, **48**, [8] 707-711 (1987).
- ⁴⁶ M.Valant, D. Suvorov, “*A stoichiometric model for sillenites*”. Chem. Mater, **14**, 3471-3476 (2002).
- ⁴⁷ K.G.V.Kumari, P.D Vasu, V.Kumar y T. Asokan “*Formation of zinc-antimony based spinel phases*” J. Am. Ceram. Soc. **85** [3] 703-705 (2002).
- ⁴⁸ E.R. Leite, M.A.L. Nobre, E. Longo y J.A. Varela, “*Microstructural development of ZnO varistor during reactive liquid phase sintering*”, J. Mater.Sci, **31**, 5391-5398 (1996).
- ⁴⁹ J.Kim, T.Kimura y T. Yamaguchi. “*Sintering of Sb₂O₃-doped ZnO*”, J. Mater. Sci. **24**, 213-219 (1989).
- ⁵⁰ M.Inada “*Formation mechanism of nonohmic zinc-oxide ceramics*” Jpn. J. Appl. Phys. **19** [3] 409-419 (1980).
- ⁵¹ J.Ott, A.Lorentz, M Harrer, E.A. Preissner, C.Hesse, A. Feliz, A.H. Whitehead y M. Schreiber. “*The influence of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ on the electrical properties of ZnO based varistors*” J. Electroceram. **6:2** 135-146 (2001).
- ⁵² N.Achard, J.J.Counioux y A. Marchand “*Síntesis of the Zn₇Sb₂O₁₂ by direct oxidaction of a precursory alloy (DOPA)*”. Eur. J. Solid. State Inorg. Chem. **t34**, 437-443 (1997).
- ⁵³ M. Peiteado. “*Control de la microestructura funcional en varistores cerámicos de alto voltaje basados en ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃*” Tesis doctoral. 88-127 (2004).
- ⁵⁴ O.Turkoglu, M. Soylak y N. Kulcu, “*The investigation of the phase diagram of the binary system of Bi₂O₃-Sb₂O₃*”, Kuwait J. Sci. Eng. **26**, [2], 289-300 (1999).
- ⁵⁵ A. Mergen y W. E. Lee, “*Fabrication and crystal chemistry of Bi_{3/2}ZnSb_{3/2}O₇ pyrochlore*”, J. Eur. Ceram. Soc. **16**, 1041-1050 (1996).

- ⁵⁶ A. Mergen y W. E. Lee, “*Cristal chemistry, thermal Expansion and Dielectric Properties of Bi_{1.5}Zn_{0.5}(Sb_{1.5}Zn_{0.5})O₇ Pyrochlore*” Mater. Res. Bull. 32 [2] 175-189 (1997).
- ⁵⁷ J. Clayton, H. Takamura, R. Metz , H. L. Tuller y B.J. Wuensch, “*The electrical and defect properties of Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ Pyrochlore: A grain-boundary phase in ZnO-based varistors*” J. Electroceram. 7, 113-120 (2001).
- ⁵⁸ J. Wong, “*Microstructure and phase transformation in a highly Non-ohmic metal oxide varistor ceramic*”, J. Appl. Phys. 46 [4] 1653-1659 (1975).
- ⁵⁹ C-H. Lu, N. C. Chyi, H-W Wong y W-J Hwang Kim. “*Effects of additives and secondary phases on the sintering behaviour of zinc oxide-based varistors*”. Mater. Chem. and Phys. 62, 164-168 (2000).
- ⁶⁰ N.Achard, J-J-Counieux y A. Marchand “*Synthesis of the Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ pyrochlore phase by direct oxidation of a precursory alloy (DOPA)*”. Eur. J. Solid. State Inorg. Chem. 134, 425-436 (1997).

CAPITULO II

***VARISTORES BASADOS EN ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ Y SU OBTENCIÓN
EN FORMA DE LÁMINA GRUESA***

II. VARISTORES BASADOS EN $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ Y SU OBTENCIÓN EN FORMA DE LÁMINA.

II.1. INTRODUCCIÓN

Un varistor es un dispositivo en el que la resistencia eléctrica varía con el campo aplicado. Consecuentemente la curva intensidad-voltaje (respuesta I-V) presenta un comportamiento no lineal (Figura II.1). Este comportamiento permite la utilización de estos dispositivos en sistemas de protección contra pulsos transitorios de corriente. Los sistemas protectores se montan en paralelo al componente a proteger y su principio de funcionamiento puede describirse de la siguiente forma: en situación de espera el varistor se encuentra en un estado altamente resistivo ($\rho > 10^{12} \Omega\text{cm}$) actuando como un circuito abierto; ante un pulso de corriente se vuelve fuertemente conductor ($\rho < 1 \Omega\text{cm}$) en un tiempo del orden de nanosegundos, momento en el cual el varistor actúa como un cortocircuito derivando la corriente a tierra y manteniendo el voltaje constante; finalmente cuando el voltaje recupera su valor normal el varistor vuelve a su estado altamente resistivo.

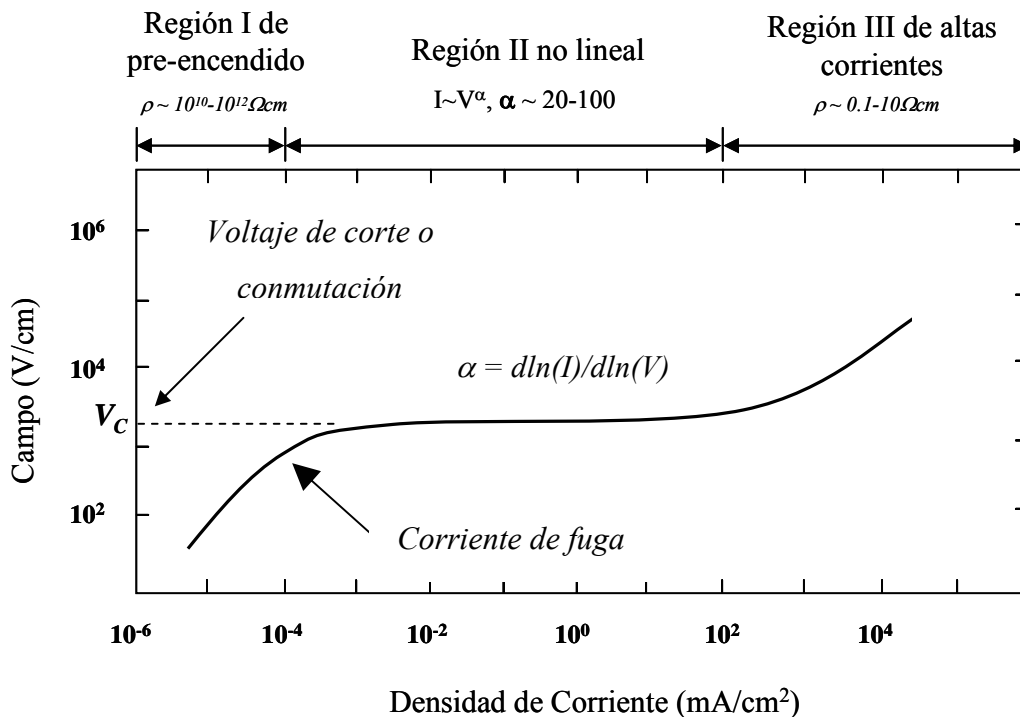


Figura II.1. Respuesta eléctrica I-V característica de un varistor cerámico basado en ZnO.

En la curva I-V se pueden distinguir tres regiones diferenciadas:

(I) Región I de pre-encendido:

En esta zona, la resistividad del varistor es del orden de $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$. La corriente denominada “corriente de fuga” determina la cantidad de energía disipada por el varistor en condiciones operacionales de espera, y depende fuertemente de la temperatura.¹ . Una corriente de fuga elevada conduce a un aumento de la temperatura causado por el efecto Joule, y lleva a la degradación del varistor. De manera estándar se define en la bibliografía como el valor de la corriente correspondiente a un voltaje igual al 85% del voltaje de conmutación.

(II) Región II no lineal:

La entrada en esta región se produce para un valor de voltaje que se denomina voltaje de conmutación o “breakdown voltage”. En esta zona la corriente se expresa mediante la ley empírica:

$$I = kV^\alpha \quad (\text{ec. II.1})$$

donde k es una constante dependiente de la geometría de la cerámica, V la tensión entre los bornes del varistor y α el coeficiente de no linealidad. Este último está definido para un intervalo de corriente determinado y viene dado por $\alpha = d\log(I)/d\log(V)$. El efecto varistor será más pronunciado cuanto mayor sea el valor de este coeficiente. En esta zona la corriente varía en varios órdenes de magnitud mientras que la tensión se mantiene prácticamente constante.

(III) Región III de altas corrientes:

En esta región la resistividad eléctrica decrece bruscamente, y por tanto, el voltaje se incrementa perdiéndose la capacidad protectora del dispositivo.

Junto con la forma de la curva I-V, otro parámetro relevante es la capacidad de disipación energética. Esta capacidad depende del volumen del dispositivo por lo que se suele expresar en unidades de energía/volumen (J/cm^3). Actualmente los varistores basados en ZnO son utilizados en diferentes campos, fundamentalmente en aplicaciones de alta energía pero son menos frecuentes para medio, bajo voltaje y aplicaciones en corriente continua. En estos casos a día de hoy son dispositivos muy problemáticos, ya que presentan serios problemas de estabilidad y reproducibilidad y su optimización

depende de muchos parámetros experimentales. Actualmente no es inmediata la transferencia de la tecnología empleada en la fabricación de varistores de alto voltaje a otros campos de aplicación.

II.2. ORIGEN DEL COMPORTAMIENTO VARISTOR

II.2.1. Respuesta I-V no lineal en materiales policristalinos

Un semiconductor cerámico es un material policristalino constituido por un número indeterminado de granos separados entre sí por bordes o fronteras de grano. Los bordes de grano representan discontinuidades en la periodicidad cristalina debido a que la orientación cristalina de los granos adyacentes es diferente. Esta falta de periodicidad se corresponde con la presencia de defectos que generan estados electrónicos ligados y discretos en las bandas de energía del semiconductor.^{2,3} Incluso en ausencia de defectos cristalinos en borde de grano, la propia superficie del grano genera estados electrónicos. La presencia de impurezas y dopantes da origen también a estados electrónicos en la interfase.

El origen del comportamiento varistor se debe a las propiedades eléctricas de los bordes de grano donde el transporte de portadores mayoritarios a través de un borde de grano cargado es función del voltaje aplicado a través de dicho borde.^{4,5,6,7} En la mayoría de las interfases entre granos se forman dobles barreras Schottky de potencial eléctrico (modelo DSB), debido a electrones atrapados en estados superficiales introducidos en el gap de energías prohibidas del semiconductor.^{8,9,10,11} Pike¹² propone un modelo que muestra la formación de un borde de grano eléctricamente activo uniendo dos granos semiconductores idénticos separados por una capa intermedia de material de borde de grano (A) en el cual se establece la formación de la barrera. El borde de grano está compuesto mayoritariamente por el mismo material que los granos además de defectos y dopantes que dan lugar a estados ligados aceptores que caen dentro del gap de energías del semiconductor.

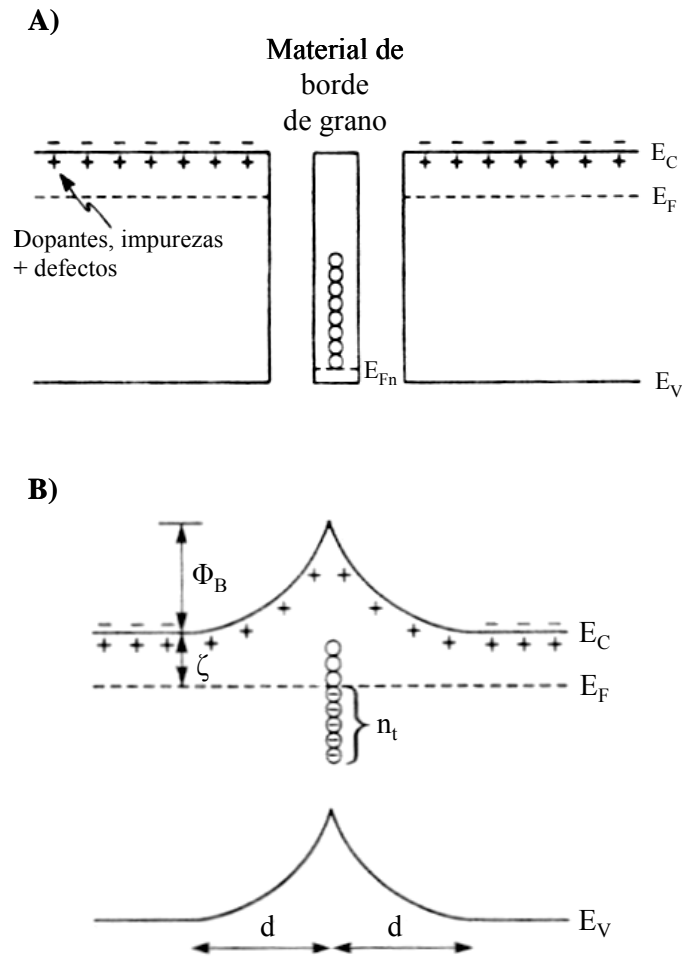


Figura II.2. Simulación de la formación de una barrera de potencial en un borde de grano de un varistor¹⁰. A) Unión de dos granos semiconductores separados por una capa intermedia de material de borde de grano. B) Formación de la barrera Schottky de potencial. Φ_B es la altura de la barrera y d es la anchura de la zona espacial de carga o zona de depleción. E_c es el fondo de la banda de conducción, E_F es el nivel de Fermi, E_v es la banda de valencia E_{Fn} es el nivel de Fermi del material del borde de grano y n_t representa la carga atrapada en la interfase.

Cuando tiene lugar la unión de los granos y el borde de grano, el sistema tiende hacia el equilibrio termodinámico y como consecuencia de ello se produce un flujo de electrones desde los granos hacia el borde de grano hasta que la energía libre de Gibbs por electrón se iguala en todas las partes. En el borde de grano los electrones son atrapados por defectos y dopantes o impurezas, de tal manera que su nivel de Fermi se va incrementando hasta igualarse en todo el material. En el equilibrio, los electrones

atrapados forman una capa de carga negativa en el borde de grano. Para alcanzar la electroneutralidad la carga negativa de la interfase es compensada por la ionización del grano semiconductor,⁹ y como consecuencia de esto se establece una zona espacial de carga ó “depletion layer”, generando un campo electrostático en dicha zona. La existencia de este campo eléctrico provoca la curvatura de las bandas de energía dando lugar a la formación de una barrera Schottky de potencial en el borde de grano, que impide el movimiento de portadores entre uno y otro grano (Fig. IIB). Realmente esta barrera de potencial electrónico está formada por dos barreras simétricamente conectadas entre sí, y debido a esto el modelo se conoce como “DSB Double Schottky Barrier”. En el borde de grano, cuando no hay ningún voltaje aplicado la altura de la barrera viene determinada por la siguiente expresión:²

$$\Phi_B (V = 0) \equiv \Phi_0 = \frac{q_e N_d}{2\epsilon_r \epsilon_0} d^2 = \frac{Q_i^2}{8q_e \epsilon_r \epsilon_0 N_d} \quad (\text{Ec. II.3})$$

La aplicación de un voltaje V a través del borde de grano, conlleva la distorsión de la estructura de bandas, según figura II.3.

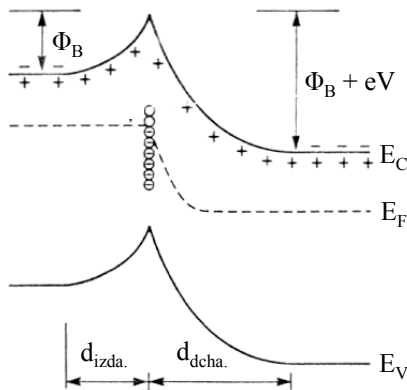


Figura II.3. Efecto del voltaje aplicado sobre la estructura de bandas de un borde de grano de un varistor.¹ La parte izquierda del dibujo se considera la región negativa.

La altura de la barrera de potencial dependerá tanto de la tensión aplicada como de la densidad de estados superficiales. Al disminuir la altura de la barrera por efecto del voltaje aplicado, pueden rellenarse nuevos estados de interfase que se encontrarán vacíos, de tal forma que la carga atrapada, Q_i , aumentará y con ello la altura de la barrera. Cuando se aumenta el voltaje aplicado se modifica la altura de la barrera debido a dos efectos contrapuestos: un efecto directo que tiende a disminuir Φ_B (Fig. II.2) y

otro indirecto que tiende a aumentar Q_i y por tanto a aumentar Φ_B (Ec. II.3). A este fenómeno se le conoce con el nombre de *anclaje de la barrera de potencial*.¹³ La saturación de la barrera sólo se producirá cuando todos los estados de interfase hayan sido ocupados, lo cual es función del voltaje aplicado pero también de la concentración y naturaleza de los estados superficiales. La bibliografía indica que para un varistor basado en ZnO los valores típicos son $\Phi_B(V=0) \sim 0.5-1\text{eV}$, $E_{gap} = 3.2\text{eV}$, $d \sim 50-100\text{nm}$, ancho de la interfase $\sim 1-2\text{nm}$, $N_D \sim 10^{18}\text{cm}^{-3}$ y $Q_i \sim 10^{12}-10^{13}\text{cm}^2$.^{1,2,4,5,6,7,8}

II.2.2. Formulación química de los varistores y microestructura característica

II.2.2.1. Formulación química

Para lograr un buen comportamiento varistor es necesario que existan barreras de potencial elevadas y bien ancladas, así como que los portadores de carga presenten una alta movilidad. Estos efectos se logran mediante el dopado del ZnO (semiconductor tipo n) con elementos químicos que se segregan en el borde de grano dando lugar a estados de carga atrapada en el mismo, responsables del comportamiento varistor altamente no lineal.¹⁴ El dopante que mejor contribuye a la formación del comportamiento varistor es el Bi₂O₃.^{15,16,17,18,19,20} La mayoría de los varistores son preparados a partir de ZnO (concentración > 95% en moles) y de una mezcla de óxidos metálicos tales como Bi₂O₃, Sb₂O₃, MnO₂, NiO, Co₃O₄ y otros óxidos como por ejemplo el SiO₂. Además de la presencia del Bi₂O₃, esencial para la obtención de propiedades no lineales, los otros constituyentes permiten mejorar sensiblemente el comportamiento eléctrico de los varistores. Como consecuencia de la incorporación de Bi₂O₃ tiene lugar la aparición del comportamiento no óhmico en el material, aunque dicho efecto es pequeño, con valores de α en el rango de 2-4.^{21,22} Para mejorar esta respuesta es necesaria la presencia de un exceso de oxígeno en la interfase además de la presencia del bismuto.²³ El oxígeno está implicado en la formación de la doble barrera Schottky debido a que está relacionado con la formación de estados en la interfase capaces de atrapar carga. La presencia de oxígeno en el borde de grano es imprescindible para obtener elevados valores de α . En un material formulado con composición ZnO-Bi₂O₃, aunque aparece una elevada acumulación de bismuto en la interfase, casi no se detecta enriquecimiento de oxígeno en dicha interfase y como consecuencia de ello se obtienen bajos valores del coeficiente

de no linealidad. El dopado simultáneo con óxido de bismuto y algunos óxidos de los metales de transición del grupo IV permite lograr la imprescindible acumulación de oxígeno en los bordes de grano. Debido a su pequeño tamaño, estos iones entran en solución sólida en la red del ZnO y se enlazan con átomos de oxígeno. Entre los diferentes metales de transición, los que permiten obtener un mejor comportamiento no lineal son los óxidos de manganeso y de cobalto.^{1,24,25,26} Los óxidos de níquel,²⁷ y cromo²⁸ son muy habituales en la formulación de los materiales con comportamiento varistor, porque aumentan la estabilidad del material frente a la degradación eléctrica. La mayoría de los dopantes se añaden con objeto de mejorar las propiedades eléctricas del material, aunque hay que destacar que en la formulación del material varistor también se emplean dopantes implicados en el control de la densificación y crecimiento de grano. El óxido de bismuto, en estado puro funde a 825°C y en presencia de ZnO forma un eutéctico a 740°C.^{29,30,31,32} La presencia de fase líquida durante la sinterización favorece los procesos de transporte de materia dando lugar a un aumento de la densificación del material, así como al crecimiento de los granos. La presencia de esta fase líquida puede dar lugar a un crecimiento descontrolado de los granos de ZnO lo cual se traduciría en una microestructura heterogénea en lo que se refiere al tamaño de grano. Hay que tener en cuenta que tanto el voltaje de conmutación del varistor como su capacidad para disipar la energía son función del número total de granos entre los electrodos por unidad de área. Debido a esto, el control efectivo del tamaño de grano se lleva a cabo mediante la presencia de partículas de una fase secundaria no soluble en el líquido que bloquea el movimiento de los bordes de grano. Mayoritariamente en la formulación de los materiales con comportamiento varistor basados en ZnO, se emplea el trióxido de antimonio, Sb₂O₃, para controlar el crecimiento de los granos de óxido de cinc, ya que se forma una fase secundaria con estructura tipo espinela que se sitúa en los bordes de grano, e impide el crecimiento de los granos.^{33,34} Matsuoka estudió el resultado de la adición y combinación de algunos de los principales dopantes sobre la formación de una determinada microestructura y la respuesta eléctrica obtenida en cada caso. Las diferentes composiciones formuladas así como los resultados eléctricos obtenidos se muestran en la tabla II.1.²²

<i>Dopantes</i>	<i>Coefficiente de no linealidad α</i>	<i>Tamaño de grano medio del ZnO (μm)</i>	<i>Temperatura de sinterización ($^{\circ}\text{C}$)</i>
<i>Bi₂O₃</i>	4	20	1150
<i>Sb₂O₃</i>	3.1	3	1150
<i>CoO</i>	Comportamiento lineal	-	1250
<i>Bi₂O₃ + CoO</i>	13	30	1250
<i>Bi₂O₃ + CoO + MnO</i>	22	30	1350
<i>Bi₂O₃ + CoO + MnO + Cr₂O₃</i>	21	20	1250
<i>Bi₂O₃ + CoO + MnO + Cr₂O₃ + Sb₂O₃</i>	50	10	1350

Tabla II.1. Efecto de la incorporación de diferentes dopantes en las propiedades eléctricas y microestructurales de varistores basados en ZnO (cantidades en 0.5% molar, salvo el Sb₂O₃ que es adicionado en un 1% en moles).²²

Otro dopante muy comun en las distintas formulaciones químicas es el óxido de estaño (IV), SnO₂, que presenta un comportamiento muy similar al óxido de antimonio (III) nucleando la formación de partículas con estructura de espinela, aunque también esta relacionado con la concentración de donadores en el varistor.³⁵ El óxido de silicio SiO₂ interviene en la estabilización de los polimorfos de baja temperatura del óxido de bismuto,^{36,37,38} lo cual contribuye a la disminución de las corrientes de fuga, así como en el control del tamaño de grano. El Al₂O₃ se ha utilizado también para controlar el crecimiento de grano del ZnO y para reducir la corriente de fuga.³⁹ Otros óxidos tales como el óxido de titanio (IV), óxido de berilio, y óxido de litio, han sido utilizados en menor medida en diferentes formulaciones para controlar el crecimiento de los granos con diferentes resultados¹.

II.2.2.2. Microestructura funcional

La microestructura funcional característica, responsable del comportamiento varistor es consecuencia de las fases formadas en las diferentes reacciones que tienen lugar dentro del sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ durante el tratamiento térmico de sinterización. Las fases que componen la microestructura son: una fase mayoritaria de

ZnO , la fase con estructura espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, y diferentes fases intergranulares cristalinas y amorfas, ricas en Bi.

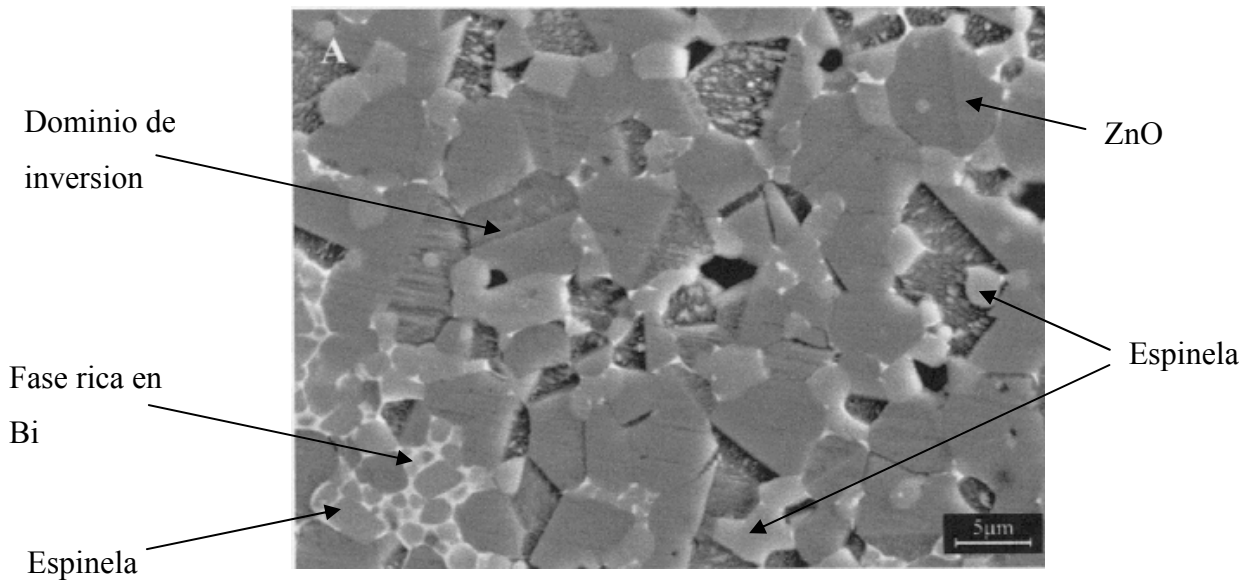


Figura II.4. Micrografía MEB mostrando la microestructura típica de un varistor sinterizado basado en el sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

Fase ZnO

Es el componente mayoritario del varistor cerámico, es semiconductor tipo n. Los cationes de los metales de transición que forman parte de la composición como cobalto, manganeso, cromo y níquel, pueden entrar en solución sólida en pequeña cantidad en diferentes estados de oxidación. La mayoría de los granos de ZnO muestran dominios de inversión (IB) o *twin boundaries*, los cuales pueden distinguirse con facilidad por una línea recta que divide el grano prácticamente en dos mitades (Fig. II.4) Los dominios de inversión son consecuencia del dopado con Sb_2O_3 ,^{40,41,42} y del carácter no-centrosimétrico que presenta la estructura wurtzita del ZnO , con el eje c [0001] polar, que permite distintas orientaciones de las posiciones tetraédricas ocupadas por los átomos de cinc (Figura II.5).

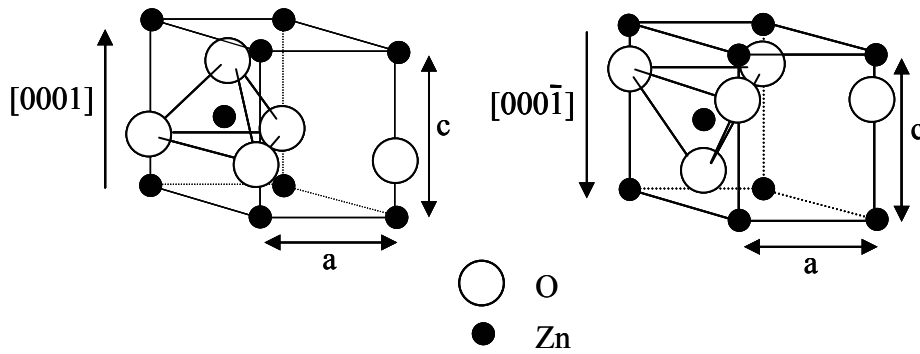


Figura II.5. Diagrama esquemático mostrando las posibles orientaciones de las posiciones tetraédricas en la estructura wurtzita del ZnO.⁴³

Un dominio de inversión es un defecto planar que separa dos dominios de ZnO cuyos ejes c están orientados en sentido opuesto cuya disposición se muestra en la figura anterior. El dominio de inversión es consecuencia de reacciones en estado sólido al inicio de la sinterización entre el ZnO y el Sb_2O_3 que dan lugar a una monocapa de un óxido doble de cinc y antimonio con estructura cúbica tipo espinela, compatible cristalográficamente con la estructura hexagonal del ZnO.⁴⁵ Parece ser que dichas monocapas dan lugar a la formación de barreras tipo Schottky como la formadas en los bordes de grano y por lo tanto contribuirían a la respuesta eléctrica final del material varistor.⁴³

Fase con estructura tipo espinela $Zn_7Sb_2O_{12}$

Presenta estructura ortorrómbica y es una espinela inversa tipo $B(AB)O_4$. Al igual que en el caso del ZnO, la fase espinela $Zn_7Sb_2O_{12}$ contiene iones disueltos de metales de transición como Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} que forman parte de la composición de partida. Se localiza en los bordes de grano y puntos triples. La función principal que ejerce la fase espinela tiene lugar durante la sinterización del material y es la de controlar el crecimiento del grano. Los granos de la fase espinela actúan como inclusiones entre los diferentes granos, impidiendo el movimiento de los bordes de grano y por tanto inhibiendo el proceso de crecimiento de los granos.⁴⁴ La formación de la fase espinela tiene lugar a través de distintas reacciones que ocurren durante el tratamiento térmico de sinterización y dependen tanto de la formulación inicial del material como de dicho tratamiento térmico. Según Inada⁴⁵ la fase de estructura espinela se forma por

descomposición de una fase con estructura tipo pirocloro Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄ previamente formada por reacción entre ZnO, Bi₂O₃ y Sb₂O₃.

A temperaturas entorno a 900°C, esta fase pirocloro reacciona con ZnO en exceso de la matriz para dar lugar a la fase con estructura espinela liberando óxido de bismuto en estado líquido (T^a_{fus} ~ 825°C) según la siguiente reacción:



La reacción anterior sería reversible durante el enfriamiento, sin embargo debido a la presencia de alguno de los cationes de metales de transición formulados inicialmente en la composición de partida, como el Cr⁴⁶ o combinaciones de Co, Mn y Ni,^{2,47}, se evita la reversibilidad de dicha reacción II.4.

Fases secundarias ricas en bismuto

Estas fases ricas en bismuto aparecen localizadas mayoritariamente en los bordes de grano y en los puntos triples, dando lugar a un entramado interconectado que se distribuye homogéneamente por toda la microestructura del material varistor. La figura II.7 representa las posibles interfases entre los granos de ZnO, según sea el espesor de dicha interfase, así como de la presencia de una u otra fase secundaria rica en bismuto, bien sea cristalina o amorfa. Esta situación genera una microestructura característica con diferentes uniones que se detallan a continuación:⁴⁸

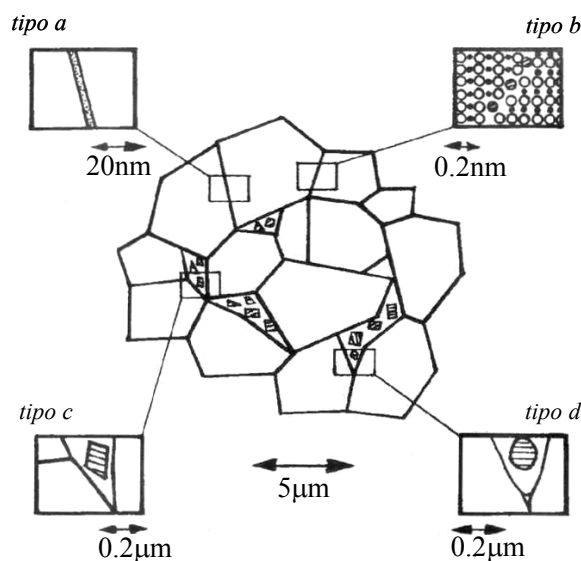


Figura II.6. Representación de las posibles interfases presentes entre los granos de ZnO.⁴⁸

- a) Uniones ZnO/ZnO separadas por una delgada lámina ($\sim 2\text{nm}$) de fase intergranular amorfa rica en bismuto.
- b) Homo-uniones ZnO/ZnO sin ninguna fase intergranular secundaria, pero que contienen átomos de Bi segregados. Dicha segregación es continua a lo largo de todo el borde de grano y no penetra en el interior de los granos de ZnO.
- c) Uniones gruesas donde los granos de ZnO están separados por granos de fases cristalinas con estructura tipo pirocloro y/o espinela.
- d) Uniones gruesas en las que los granos de ZnO están separados por una región intergranular que contiene fases cristalinas de Bi_2O_3 y espinela.

Entre los 4 tipos de uniones indicadas anteriormente las que contribuyen de manera más eficaz al comportamiento eléctrico no lineal son las uniones delgadas tipo a y tipo b, en las cuales la carga atrapada en la interfase es compensada por una región de carga espacial, delgada, bien definida y además simétrica respecto al borde de grano, dando lugar a un buen anclaje de la barrera de potencial. A diferencia de la situación anterior, el aumento de la distancia entre los granos de ZnO en las uniones tipo c y d, da lugar a una situación en la cual la zona de carga espacial de la interfase es asimétrica a un lado y otro del borde de grano, dando lugar a un comportamiento eléctrico que no contribuye positivamente a la respuesta eléctrica global del varistor.⁴⁹

La presencia de la fase tipo pirocloro en la microestructura final del varistor es contraproducente ya que tiene una conductividad eléctrica relativamente elevada.

En lo que se refiere a las fases cristalinas de Bi_2O_3 , la presencia de uno u otro polimorfo del Bi_2O_3 va a depender de la velocidad de enfriamiento, de la atmósfera y temperatura de sinterización y de la composición, ya que, como hemos indicado anteriormente la entrada de ciertos cationes metálicos para formar solución sólida puede hacer que se establezcan formas metaestables del Bi_2O_3 e, incluso, el polimorfo estable de alta temperatura $\delta-Bi_2O_3$. Hay que destacar que la estructura cristalina que presente el óxido de bismuto está directamente relacionada con la respuesta eléctrica del material en condiciones de bajo campo. Para voltajes por encima del voltaje de corte la conducción a través del entramado de bismuto es despreciable frente a la corriente que pasa a través del dispositivo. Sin embargo, para campos por debajo del voltaje de corte, la corriente a través de las uniones ZnO/ZnO activas es tan baja que la conducción a través del entramado continuo de fases ricas en bismuto puede contribuir significativamente a la corriente total, dando lugar a pérdidas de corriente no deseables

(corriente de fuga) cuando el varistor está en estado inactivo y que pueden acarrear la degradación del material. Las fases β , γ , y δ -Bi₂O₃ presentan una conducción predominantemente iónica con los iones oxígeno como portadores de carga.^{50,51} La fase α presenta conductividad electrónica insignificante comparada con la conductividad iónica de la fase de simetría cúbica δ . Por lo tanto, cuanto mayor sea la presencia del polimorfo de simetría monoclinica (fase α) del Bi₂O₃ menor será la corriente de fuga.

II.3. PROCESAMIENTO DE VARISTORES EN VOLUMEN

II.3.1. Aspectos básicos del procesamiento

La fabricación a nivel industrial de varistores en volumen basados en ZnO se lleva a cabo por el método de mezcla de óxidos. El procesamiento incluye una etapa de preparación del polvo de partida, seguida de una etapa de conformado en verde de la que a posteriori será la forma externa definitiva del material cerámico y finalmente un tratamiento térmico ó sinterización del material durante el cual tiene lugar la densificación y el desarrollo microestructural funcional característico responsable del comportamiento eléctrico deseado. La respuesta final del material es consecuencia de las propiedades inherentes a su composición de partida así como de las propiedades adquiridas a través de las diferentes etapas del procesamiento cerámico. De ahí que las diferentes etapas del procesamiento sean críticas en un material con unos requisitos microestructurales tan específicos como son los varistores. Actualmente para intentar mejorar la respuesta eléctrica de los varistores se estudian procedimientos para la preparación de polvos diferentes al método convencional de mezcla de óxidos. Sin embargo a día de hoy, estas variaciones en el procedimiento de obtención del polvo varistor son inviables a nivel industrial dado su elevado coste y la preparación de varistores por estos diferentes métodos se restringe a nivel de laboratorio.

II.3.1.1. Composición y homogenización

En todas las composiciones, el óxido de cinc es la fase mayoritaria (95% en moles). Los demás óxidos que se adicionan se aproximan a un 1% molar e incluso varios en cantidades inferiores. Generalmente la cantidad total de dopantes necesaria

para el desarrollo óptimo de las doble barreras Schottky se sitúa entorno al 3-5% en moles del total^{1,52,53}. La composición base se sitúa en el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃,²⁵ y a ésta se le adicionan cantidades menores de óxidos de cobalto, manganeso y cromo. Esta composición en sí misma presenta problemas de estabilidad eléctrica. Los óxidos de cobalto, manganeso y cromo están implicados en la formación de estados de interfase y favorecen la incorporación de oxígeno a los bordes de grano. La adición de NiO además de SnO₂ da lugar a comportamientos estables y reproducibles.⁵⁴ A día de hoy se continúan ensayando diferentes composiciones basadas en el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ y muchos aspectos acerca de las funciones de los diferentes dopantes adicionados no están del todo claros en el comportamiento varistor final. En la Tabla II.2 se presentan algunas de las composiciones con mejor resultado eléctrico.

	<i>Composición</i>
<i>Matsuoka (1971)</i> ²⁵	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , CoO, MnO, Cr ₂ O ₃
<i>Asokan et al. (1987)</i> ⁵⁵	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , CoO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , NiO, Al ₂ O ₃
<i>Xue Ya et al. (2001)</i> ⁵⁶	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Co ₂ O ₃ , MnO ₂ , Al ₂ O ₃
<i>Bernik et al. (2001)</i> ⁸²	ZnO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , SnO ₂ , Co ₃ O ₄ , Mn ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , NiO

Tabla II.2. Composiciones con comportamiento varistor basadas en el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃.

Según se muestra en la Tabla II.2, en todos los casos las composiciones formuladas son sistemas multicomponentes de óxidos con diferente comportamiento físico-químico, con lo cual uno de los aspectos básicos en la preparación de varistores cerámicos basados en este sistema será la obtención de una mezcla homogénea de todos los componentes. Los óxidos de partida, especialmente el ZnO como fase mayoritaria, deben ser de elevada pureza y tamaño de partícula similar, preferiblemente submicronico. Con este fin son molidos en atricción para reducir su tamaño de partícula y activar la superficie, aumentando su reactividad. La mezcla se lleva a cabo en medio líquido que, generalmente en el caso del procesamiento de varistores cerámicos basados en ZnO es agua. Los fenómenos de aglomeración se evitan mediante aditivos que modifican la superficie de las partículas y dan lugar a repulsiones electrostáticas o

estéricas.^{78,79} Estos aditivos reciben el nombre de defloculantes o dispersantes y suelen ser electrolitos orgánicos que generalmente presentan como grupos funcionales carboxilos que se adsorben en la superficie de las partículas.⁵⁷ A continuación se añaden aglomerantes y/o plastificantes tales como polivinilalcohol (PVA) o polietilenglicol (PEG),⁵⁸ que son polímeros orgánicos de alto peso molecular. Ambos aditivos se adsorben en la superficie de las partículas. Los aglomerantes forman nexos de unión entre las partículas y los plastificantes aumentan la flexibilidad permitiendo una cierta deformación de las partículas. Ambos factores contribuyen a mejorar el comportamiento del polvo en la posterior etapa de prensado. Los contenidos en dispersante, aglomerante y plastificante empleados habitualmente están alrededor de un 0-2% en peso. El método convencional de obtención del polvo cerámico varistor finaliza con el secado de la barbotina para evaporar el disolvente, generalmente mediante atomización obteniendo un polvo varistor formado por aglomerados esféricos con tamaño comprendido entre 50-100 μ m y adecuado para su posterior etapa de prensado. En ocasiones se incluye una etapa adicional de calcinación del polvo obtenido tras la atomización con objeto de pre-reaccionar la mezcla varistora antes de su conformado.

II.3.1.2. Conformado y sinterización

El conformado es la etapa del procesamiento a partir de la cual se dota al polvo cerámico de una geometría concreta según la aplicación final. Consiste en el empaquetamiento de las partículas por aplicación de una presión externa. En el procesamiento de varistores es fundamental que el empaquetamiento sea homogéneo, ya que cualquier heterogeneidad en el material en verde dará lugar a defectos que se traducen en un comportamiento eléctrico inadecuado y facilitará la degradación del material.^{59,60} Para varistores en volumen, el conformado se realiza por una etapa de prensado del polvo homogéneo obtenido por secado de la barbotina mediante la aplicación de una presión externa.

La sinterización es el tratamiento térmico que posibilita las diferentes reacciones químicas, el desarrollo de la microestructura funcional característica y la densificación del material. La sinterización de los varistores en volumen basados en ZnO se lleva a cabo en atmósfera de aire. La densidad final alcanzada está entorno al 97-98% de la densidad teórica. El tratamiento térmico de sinterización consta de una primera etapa de calcinación a bajas temperaturas que permite la eliminación de los aditivos orgánicos

añadidos en el procesamiento y posteriormente se eleva la temperatura hasta alcanzar la temperatura de sinterización durante la cual se completa la densificación. Las temperaturas de sinterización empleadas en varistores en volumen varían entre 1100 y 1200°C con un tiempo de permanencia a estas temperaturas de 1-6h. Un aspecto muy crítico en lo que se refiere a la sinterización de los varistores basados en ZnO dopados con Bi_2O_3 es el tratamiento a temperaturas muy elevadas que provoca la degradación de la respuesta eléctrica I-V no lineal como consecuencia de una volatilización excesiva de Bi_2O_3 .^{61,62,63} La etapa de enfriamiento también es de vital importancia ya que durante esta etapa se produce el retraimiento de la fase líquida rica en bismuto hacia los puntos triples, dando lugar al desarrollo de las barreras de potencial en las uniones delgadas entre granos de ZnO. La velocidad de enfriamiento debe ser moderada además para favorecer una adecuada adsorción de oxígeno en los bordes de grano igualmente implicado en la formación de las barreras de potencial.¹

II.4. PROCESAMIENTO DE VARISTORES EN FORMA DE LÁMINA GRUESA

II.4.1. Métodos de obtención de láminas gruesas

A pesar del amplio espectro de aplicaciones de los varistores conformados en forma de lámina gruesa en los campos de la electrónica, microelectrónica, automoción, a día de hoy, la problemática que conlleva la preparación de dichos dispositivos no está resuelta. Los circuitos actuales tienden a funcionar con voltajes cada vez menores (3-12V) y en este sentido los varistores en forma de discos discretos obtenidos mediante técnicas de prensado no resultan de gran utilidad ya que están limitados a niveles de voltaje de referencia bastante altos (>500V/cm.). Recientemente se recogen en la bibliografía intentos de obtener varistores multicapa para dispositivos de bajo voltaje mediante colado en cinta, con una estructura como la que se detalla en la Figura II.7.^{64,65,66}

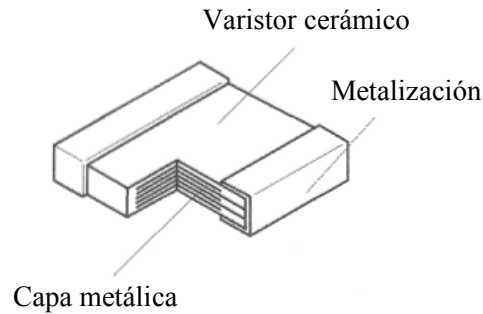


Figura II.7. Estructura esquematizada de un varistor multicapa.⁸⁰

Estos componentes son fáciles de integrar por el procedimiento clásico de microensamblaje de placas en microelectrónica, y se utilizan para tensiones de corte de varias decenas de voltios (80-130V). El uso de estructuras multicapa elimina las limitaciones del tamaño de grano, aumenta el área de electrodo disponible y al mismo tiempo reduce la resistencia de los granos de ZnO por unidad de área de electrodo, reduciendo dramáticamente la longitud del camino de la corriente de conducción. El aumento del área de electrodo da lugar a una mayor disipación de la energía del transitorio y a una distribución más eficaz de la corriente dentro del varistor. De este modo un varistor multicapa presenta un voltaje de referencia pequeño, ya que su voltaje de trabajo es función del espesor de la lámina dieléctrica de ZnO, pero al mismo tiempo posee una alta capacidad de disipar la energía ya que su habilidad para absorber transitorios será función del número de láminas de dieléctrico y de electrodo. A pesar de todas estas ventajas derivadas del conformado en forma de multicapa, la ejecución de estos varistores multicapa requiere un control del proceso muy sofisticado ya que los óxidos metálicos que contiene el material pueden reaccionar muy fácilmente con los electrodos terminales formando una lámina conductora. Estas limitaciones del procesamiento han minimizado la fabricación a nivel industrial de varistores de bajo voltaje conformados como multicapa.⁶⁷

En relación a esta problemática se han ensayado diferentes técnicas a nivel de laboratorio como por ejemplo la deposición por vía química (CVD)⁶⁸ de capas delgadas de ZnO dopado o por pulverización química reactiva en fase líquida.^{69,70} Estas técnicas presentan serias dificultades para controlar la composición y obtener la respuesta no lineal compatible con la aplicación. Mediante la utilización de un proceso sol-gel y “spin coating” se pueden obtener láminas de varistor entre 2 y 4 μ m. Sin embargo, los

problemas de reproducibilidad no permiten su aplicación a nivel industrial. Así mismo se han preparado láminas gruesas de varistores basados en ZnO mediante el empleo de otras técnicas como el “micropen”.⁷¹ Mediante esta técnica se han obtenido varistores multicapa con una tensión de conmutación de 11900V/cm, aunque con baja reproducibilidad.

Varios autores han preparado varistores de baja tensión basados en ZnO mediante otras técnicas como es el caso de la serigrafía, con y sin frita en su composición. Dentro de los primeros se recogen en la bibliografía varistores basados en ZnO (30-95%) con una frita de vidrio (5-70%) para los que se obtienen valores para el coeficiente de no linealidad de 8 y una tensión de conmutación de 15V. Sin embargo éstos se degradan rápidamente incluso a bajas energías. La fase vítrea introducida en la pasta para asegurar la densificación y la adhesión de la lámina al sustrato perturba la microestructura de los componentes y modifica las propiedades de las uniones intergranulares. Estudios más recientes sobre la composición de la fase vítrea y su concentración no han permitido mejorar las propiedades eléctricas de este tipo de varistores, siendo las propiedades en todos los casos muy inferiores a las de los varistores en volumen. Chiou⁷² obtuvo tensiones de corte de 36V y coeficiente de no linealidad de 16 para varistores serigrafiados en “sandwich”. La adición de proporciones crecientes de frita de vidrio en varistores “sándwich” basados en ZnO da lugar a una disminución severa del coeficiente de no linealidad.⁷³

En lo que se refiere a los varistores de baja tensión sin frita Gouverneur y col.⁷⁴ así como Menil y col.⁷⁵, llevaron a cabo diferentes modificaciones en el procesamiento cerámico para preparar láminas gruesas ya que sin frita de vidrio todas las láminas serigrafiadas sinterizadas presentan siempre una porosidad residual muy elevada. Para alcanzar una densificación del orden de las cerámicas en volumen y evitar el cortocircuito entre los dos electrodos, añadieron una etapa de prensado isostático ó uniaxial de la lámina después del secado. Esta etapa de prensado permite obtener varistores con voltaje de conmutación de 30V y coeficientes no lineales de 15 en el caso de presión isostática y entre 17-19 en el caso de presión uniaxial para temperaturas de sinterización de 1150°C. Estos autores señalan que la mayoría de las láminas serigrafiadas sin la etapa adicional de prensado se cortocircuitan. Perrot⁷⁶ prensó de manera uniaxial láminas de varistor serigrafiadas obteniendo varistores con voltajes de corte de 675V y coeficientes no lineales de 12, siendo estos valores muy alejados de los que se necesitan para su aplicación.

En un trabajo muy reciente Martin⁷⁷ prepara varistores con configuración “plana” donde los electrodos son serigrafiados de forma paralela en la cara exterior de la lámina (Figura II.8) y por lo tanto la medida del comportamiento eléctrico varistor se lleva a cabo en la superficie y no en volumen como en los dispositivos monocapa con electrodo externo e interno.

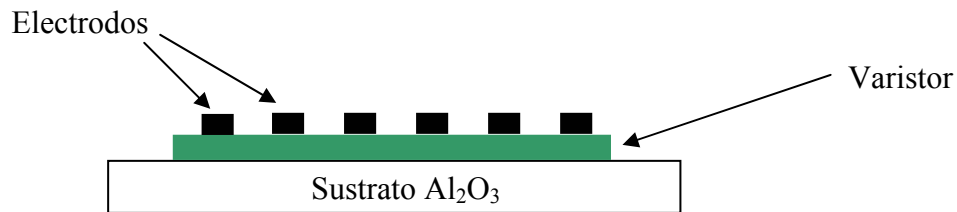


Figura II.8. Configuración “plana” para varistores en forma de lámina gruesa.⁷⁶

Esta configuración presenta ciertas ventajas como el hecho de que la elección de la tinta de electrodo no depende de la temperatura de sinterización de la lámina de ZnO ya que los electrodos son depositados después de la sinterización de la lámina gruesa. Para los varistores conformados según este diseño, incorporando además una etapa de prensado en las muestras calcinadas, el autor obtiene unos valores del coeficiente de no linealidad entorno a 15, para una temperatura de sinterización de 1150°C. Estos resultados están en el orden de los anteriormente obtenidos por Tohver⁷⁰. La evaporación de Bi₂O₃ es muy significativa a partir de 1123°C, como aparece reflejado en la bibliografía⁷⁸, favorecida además por parámetros geométricos que corresponden al conformado en forma de lámina gruesa como son: el volumen muy reducido de los varistores serigrafiados y que la superficie desarrollada está ligada a la porosidad de la lámina. Hay que resaltar que en todos los casos el resultado obtenido refleja el comportamiento eléctrico de la superficie más externa de la lámina. Por lo tanto cualquier etapa del procesamiento final que de lugar a algún tipo de interacción con la superficie, como puede ser el encapsulado final del dispositivo para su utilización como elemento discreto, puede dar lugar a una alteración de la superficie que se traduciría en la pérdida de las propiedades como material varistor.

De acuerdo con los datos reflejados en la bibliografía, la mayoría de los varistores en lámina gruesa tienen coeficientes de no linealidad α relativamente bajos, comprendidos entre 10 y 20. Únicamente Martin obtiene valores del coeficiente de no

linealidad α comparables a los de los varistores en volumen. Sin embargo hay que hacer hincapié en que dicho resultado eléctrico no refleja la respuesta eléctrica de toda la microestructura de la lámina gruesa sino únicamente la parte más superficial. Así mismo presentan un elevado voltaje de conmutación para el campo de aplicación.

Las técnicas más prometedoras para la preparación de láminas gruesas de varistores basados en ZnO con el objetivo de obtener dispositivos aplicables a nivel industrial son la serigrafía y el colado en cinta.

II.4.2. Aspectos del procesamiento de láminas obtenidas por serigrafía y colado.

II.4.2.1. Composición del material varistor y conformado

Las composiciones empleadas en la preparación de las láminas gruesas de varistores cerámicos basados en ZnO presentan las mismas características detalladas anteriormente en el apartado II.3. La preparación del polvo empleado en la fabricación de láminas gruesas es idéntico al empleado en la preparación de varistores en volumen. Las suspensiones son homogeneizadas en molino planetario y son preparadas en medio orgánico con un contenido muy elevado de aditivos orgánicos (entorno al 40% en peso) para ambas tecnologías de conformado⁷⁹. En el conformado por colado en cinta la suspensión orgánica concentrada se extiende sobre un sustrato mediante unas cuchillas que extienden y nivelan la suspensión. La velocidad de colado y apertura de las cuchillas determina el espesor de la cinta. En el conformado por serigrafía la pasta se coloca en el lado opuesto de la pantalla serigráfica y mediante una presión ejercida por una espátula se fuerza a que la pasta atraviese la malla depositándose en forma de lámina sobre el sustrato el cual permanece en posición horizontal mediante una corriente de vacío. La separación entre la malla y el sustrato puede ajustarse en el rango de <1mm. Además dejando secar las láminas es posible depositar más láminas con el objetivo de lograr el espesor deseado. Para ambas técnicas las pastas deben ser muy homogéneas pero además es imprescindible que presenten un comportamiento reológico adecuado en cada caso. Los aditivos orgánicos además de favorecer la homogenización de la pasta la confieren unas características reológicas determinadas. El comportamiento reológico de las pastas debe ser pseudoplástico, es decir, cuando se fuerza a la pasta a pasar a través de la malla se necesita una viscosidad baja, después, sin embargo, la

lámina debe retener su geometría de impresión y no fluir, para lo cual se requiere una alta viscosidad.

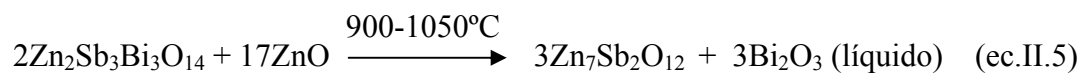
El serigrafado de las láminas se lleva a cabo sobre un sustrato. Generalmente, en el caso del colado en cinta se incorpora una etapa adicional que consiste en un prensado de la cinta sobre el sustrato con el objetivo de fijar la cinta al mismo y lograr una buena adherencia entre ambos. La presión y la temperatura de prensado aplicada pueden variar en un amplio rango dependiendo de la composición del vehículo orgánico empleado. Los sustratos deben proporcionar el soporte mecánico y el aislamiento eléctrico de los diferentes dispositivos preparados en forma de lámina gruesa. Dicho sustrato no tiene que ser forzosamente inerte.

Durante el conformado de los varistores previamente a la serigrafía o a la adhesión de la cinta, se serigrafía un electrodo que puede actuar de barrera química entre el sustrato y el material activo. Las propiedades eléctricas del sustrato vienen marcadas por el valor de la constante dieléctrica y por el factor de disipación. Su conductividad térmica es fundamental debido a la tendencia existente hacia la miniaturización de los dispositivos y su coeficiente de expansión térmica determina la compatibilidad entre el sustrato y los componentes añadidos⁸⁰. Además de todo esto el sustrato debe presentar capacidad para soportar las elevadas temperaturas necesarias para consolidar el material activo.

II.4.2.2. Sinterización

Las temperaturas de sinterización de los varistores en forma de lámina gruesa basados en ZnO reflejadas en la literatura varían entre 850 y 1150°C, para un rango de tiempo relativamente estrecho, 0-1h. Las técnicas empleadas generalmente en el conformado de láminas gruesas introducen una elevada porosidad inicial, inherente a dichas tecnologías lo cual se traduce en una baja densidad final del compacto comparado con el dispositivo discreto conformado en volumen. El tratamiento térmico de sinterización de los varistores basados en ZnO conformados en forma de lámina gruesa resulta mucho más crítico que en la sinterización de varistores en volumen debido a dos aspectos fundamentales; la etapa de calcinación a bajas temperaturas debe realizarse a una velocidad extremadamente lenta ($\sim 0.1^\circ\text{C}/\text{min}$) para facilitar la eliminación del elevado contenido en aditivos orgánicos añadidos en el procesamiento y por otra parte la temperatura máxima de sinterización, así como el tiempo a esta temperatura, deben

evitar la excesiva volatilización de Bi₂O₃. Es necesario compaginar una elevada densificación, crecimiento de grano notable y mantener el Bi₂O₃ en el seno del material. A día de hoy esto es aún objeto de estudio ya que la excesiva volatilización de Bi₂O₃ es ya un problema en la fabricación de varistores en volumen. En un estudio reciente de Metz y col.⁹⁸ sobre la influencia de la concentración de Bi₂O₃ en las propiedades eléctricas de varistores basados en ZnO pone en evidencia la importancia de las condiciones de sinterización. Un varistor en volumen sinterizado sobre un sustrato de alúmina a 1250°C no contiene más que un 5% del bismuto introducido en el polvo de partida del mismo modo que otro varistor sinterizado en un crisol de platino abierto contiene todavía el 50% del bismuto después de la sinterización. Si este varistor es sinterizado en atmósfera cerrada permanece el 85% del bismuto en el varistor. Peiteado y col.⁶² han medido pérdidas de hasta el 60% en peso del Bi₂O₃ inicial en varistores para aplicaciones en alto voltaje. La volatilización de Bi₂O₃ tiene lugar a partir de la fase líquida rica en Bi₂O₃¹⁰³ que se forma durante la sinterización según la reacción II.5, la cual corresponde a la descomposición de la fase con estructura tipo pirocloro.



Por lo tanto la investigación a realizar tiene como objetivos: reducir la temperatura de sinterización para controlar la volatilización de Bi₂O₃ permitiendo que el material desarrolle la microestructura característica y se obtenga una mejor respuesta eléctrica tanto a nivel de los parámetros característicos como son coeficiente de no linealidad y corriente de fuga así como en cuanto a la reproducibilidad de dicha respuesta eléctrica.

II.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ H.R. Philipp, L.M. Levinson, “*Degradation phenomena in ZnO varistors: a review*” pp1-21 en *Advances in Ceramics*, vol 7, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, ed. por M.F. Yan y A.H. Heder, Am.Ceram. Soc, Columbus OH, 1983.
- ² G. Blatter y F. Greuter, “*Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound ceramics*”, *Semicond. Sci. Technol.* **5** [1] 111-137 (1990).
- ³ K. Mukae, “*Electrical properties of grain boundaries in ceramic semiconductors*”, pp. 317-330 en “*Key Engineering Materials, Vol. 125-126: Electrical Properties of Oxide Materials*”. Editado por J. Nowotny y C. C. Sorrell, Trans Tech Publications, Switzerland, 1997.
- ⁴ L.M. Levinson y H.R. Philipp, “*The physics of metal oxide varistors*”, *J. Appl. Phys.* **46**, 1332-1341 (1975)
- ⁵ J.O. Levine, “*Theory of varistor electrical properties*”, *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.* **5**, 597-608 (1975).
- ⁶ K. Eda, “*Conduction mechanism of nonohmic zinc oxide ceramics*”, *J. Appl. Phys.* **49**, 2964-2972 (1978).
- ⁷ G.D. Mahan, L.M. Levinson y H.R. Philipp, “*Theory of conduction in ZnO varistors*”, *J. Appl. Phys.* **50** [4] 2799-2812 (1979).
- ⁸ W.G. Morris, “*Physical Properties of Electrical Barriers in Varistors*”, *J. Vac. Sci. Technol.* **13** [4] 926-931 (1976).
- ⁹ J. Bernasconi, S. Strassler, B. Knecht, H.P. Klein y A. Menth, “*Zinc oxide-based varistors: A posible mechanism*”, *Solid State Comun.* **21**, 867-870 (1977).
- ¹⁰ P.L. Hower y T.K. Gupta, “*A barrier model for ZnO varistors*”, *J. Appl. Phys.* **50**, 4847-4855 (1979).
- ¹¹ R. Eizinger, “*Grain boundary phenomena in ZnO varistors*”, pp 343-355 en “*Grain Boundaries in Semiconductors*” Editado por H.J.Leamy, G.E.Pike y C.H. Seager. Elsevier, New York, 1982.
- ¹² G. E. Pike, “*Semi-conducting polycrystalline ceramics*”, pp. 731-754 in “*Materials Science and Technology*”, Vol 11. Editado por M. V. Swain. VCH, Weinheim, Germany, 1994.
- ¹³ D. Fernández Hevia, J. de Frutos, A. C. Caballero, y J. F. Fernández, “*Mott-Schottky behaviour of strongly pinned barriers and characterization of ceramic varistors*”, *J. Appl. Phys.* **92** [5] 2890-2898 (2002).

- ¹⁴ H.L. Tuller, “ZnO grain boundaries: Electrical activity and diffusion” J. Electroceram. **4**:S1, 33-40 (1999).
- ¹⁵ W. G. Morris, “Electrical properties of ZnO-Bi₂O₃ ceramics”, J. Am. Ceram. Soc. **56** [7] 360-364 (1973).
- ¹⁶ M. Inada, “Formation mechanism of nonohmic zinc oxide ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys. **19** [3] 409-419 (1980).
- ¹⁷ J. Wong, “Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi₂O₃ ceramics”, J. Appl. Phys. **51** [8] 4453-4459 (1980).
- ¹⁸ T. Takemura, M. Kobayashi, Y. Takada y K. Sato, “Effects of bismuth sesquioxide on the characteristics of ZnO varistors”, J. Am. Ceram. Soc. **69** [5] 430-436 (1986)
- ¹⁹ E. Olsson y G. L. Dunlop, “The effect of Bi₂O₃ content on the microstructure and electrical properties of ZnO varistor materials”, J. Appl. Phys. **66** [9] 4317-4324 (1989).
- ²⁰ K. O. Magnusson y S. Wiklund, “Interface formation of Bi on ceramic ZnO: A simple model varistors grain boundary”, J. Appl. Phys. **76** [11] 7405-7409 (1994).
- ²¹ S. Tanaka, C. Akita, N. Ohashi, J. Hawaii, H. Haneda y J. Tanaka, “Chemical state analysis of grain boundaries in ZnO varistors”, J. Solid State Chem. **105** [1] 36-43 (1993).
- ²² M. Matsuoka, “Nonohmic properties of zinc oxide ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys. **10** [6] 736-746 (1971).
- ²³ F. Stucki y F. Greuter, “Key role of oxygen at zinc oxide varistor grain boundaries”, Appl. Phys. Lett. **57** [5] 446-448 (1990).
- ²⁴ M. Yodogawa y T. Yamakazi, “The role of Co Ions on the appearance of nonlinear I-V characteristics in ZnO based ceramics”, J. Electroceram. **4**:S1, 49-53 (1999).
- ²⁵ Y. C. Chen, Y. C. Shen, H. Z. Chen, Y. F. Wei y L. Wu, “The effects of valence states of manganese on electrical properties of ZnO varistors”, Jpn. J. Appl. Phys. **30** [8] 1746-1752 (1991).
- ²⁶ J. Han, A. M. R. Senos y P. Q. Mantas, “Varistor behaviour of Mn-doped ZnO ceramics”, J. Eur. Ceram. Soc. **22** 1653-1660 (2002).
- ²⁷ T. Asokan, G. N. K. Iyengar y G.R.Nagabhushana, “Influence of additive oxides on the electrical characteristics of ZnO-based composites”, Br. Ceram. Trans. J. **86**, 190-193 (1987).

- ²⁸ T. H. Kim, H. Kawamura y M. Nawata, “*The effect of Cr₂O₃ additive on the electrical properties of ZnO varistor*”, J. Mater. Sci. **32**, 1665-1670 (1997).
- ²⁹ J. Kim, T. Kimura y T. Yamaguchi, “*Effect of bismuth oxide content on the sintering of zinc oxide*”, J. Am. Ceram. Soc. **72** [8] 1541-44 (1989).
- ³⁰ T. Senda y R. C. Bradt, “*Grain growth in sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc. **73** [1] 106-114 (1990).
- ³¹ D. Dey y R. C. Bradt “*Grain growth of ZnO during Bi₂O₃ liquid-phase sintering*”, J. Am. Ceram. Soc. **75** [9] 2529-2534 (1992).
- ³² J.P. Guha, S. Kunej y D. Suvorov, “*Phase equilibrium relations in the binary system Bi₂O₃-ZnO*”. J. Mater. Sci. **39**, 911-918, (2004).
- ³³ T. Senda y R. C. Bradt, “*Grain growth of zinc oxide during the sintering of zinc oxide-antimony oxide ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc. **74** [6] 1296-1302 (1991).
- ³⁴ L. Wu, C. Y. Shen, Y. C. Chen, Y. F. Wei, M. H. Chen y K. C. Huang, “*The microstructure of ZnO varistor doped with antimony oxide*”, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2850-2856 (1991).
- ³⁵ S. Bernik y N. Daneu, “*Characteristics of SnO₂-doped ZnO-based varistor ceramics*”, J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 1879-1882 (2001).
- ³⁶ E. M. Levin y R. S. Roth, “*Polymorphism of bismuth sesquioxide II. Effect of oxide additions on the polymorphism of Bi₂O₃*”, J. Res. Natl. Bur. Stand.: A Phys. Chem. **68A** [2], 197-206 (1964).
- ³⁷ H. Q. Shao, X. H. Gao y Z. C. Cao, “*Effect of annealing on phase structure and degradation of a zinc oxide varistor with Si-additive*”, J. Eur. Ceram. Soc. **17**, 55-59 (1997).
- ³⁸ T. R. N. Kutty y S. Ezhilvalavan, “*The role of silica in enhancing the nonlinearity coefficients by modifying the trap states of zinc oxide ceramic varistors*”, J. Phys. D: Appl. Phys. **29**, 809-819 (1996).
- ³⁹ M. Tanahashi, M. Ito, M. Murao y A. Iga, “*Effect of Al-doping on the grain growth of ZnO*”, Jpn. J. Appl. Phys. **36** [Part2- 5A] 573-576 (1997).
- ⁴⁰ M. A. McCoy, R. W. Grimes y W. E. Lee, “*Inversion domain boundaries in ZnO ceramics*”, J. Mater. Res. **11** [8] 2009-2019 (1996).
- ⁴¹ A. Recnik, N. Daneu, T. Walther y W. Mader, “*Structure and chemistry of basal-plane inversion boundaries in antimony oxide-doped zinc oxide*”, J. Am. Ceram. Soc. **84** [11] 2657-2668 (2001).

- ⁴² V. Krasevec, M. Trontelj y L. Golic, “*Transmission electron microscope study of antimony-doped zinc oxide ceramics*”, J. Am. Ceram. Soc. **74** [4] 760-766 (1991).
- ⁴³ B.A. Haskell, S.J. Souri y M.A. Helfand, “*Varistor behaviour at twin boundaries in ZnO*”, J. Am. Ceram. Soc **82** [8] 2106-2110 (1999).
- ⁴⁴ M. N. Rahaman, “*Ceramic processing and sintering*”, editado por: Marcel Dekker Inc., New York, 1995.
- ⁴⁵ M. Inada, “*Formation mechanism of nonohmic zinc oxide ceramics*” Jpn. J. Appl. Phys. **19** [3] 409-419 (1980).
- ⁴⁶ S. G. Cho, H. Lee y H. S. Kim, “*Effect of chromium on the phase evolution and microstructure of ZnO doped with bismuth and antimony*”, J. Mater. Sci. **32**, 4283-4287 (1997).
- ⁴⁷ Y. Karacas y W. E. Lee, “*Processing and phase evolution in ZnO varistor prepared by oxide coprecipitation*”, Brit. Ceram. Trans. **93** [2] 65-70 (1994).
- ⁴⁸ E. Olsson y G. Dunlop, “*Characterization of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material*”, J. Appl. Phys. **66** [8] 3666-3675 (1989).
- ⁴⁹ E. Olsson y G. Dunlop, “*Characterization of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material*”, J. Appl. Phys. **66** [8] 3666-3675, (1989).
- ⁵⁰ H. A. Harwig y A. G. Gerards, “*Electrical properties of the α , β , γ and δ phases of bismuth sesquioxide*”, J. Solid State Chem. **26**, 265-274 (1978).
- ⁵¹ P. de Battle, C. R. A. Catlow, J. Drennan y A. D. Murray, “*The structural properties of the oxygen conducting delta-phase of Bi₂O₃*”, J. Phys. C: Sol. State Phys. **16**, 561 (1983).
- ⁵² D.K. Kharat, S.R. Sainkar y S.K. Date, “*Zinc oxide varistors: synthesis, characterization and applications*”, J. Sci. Ind. Res, **50**, 596-605 (1991).
- ⁵³ C. Y. Shen, L. Wu y Y.C. Chen, “*Effect of additions on conduction properties of ZnO varistors*”, Jpn. J. Appl. Phys. **32** [Parte 1-5A] 2043-2046, (1993).
- ⁵⁴ S. Bernik, N. Daneu, “*Characteristics of SnO₂-doped ZnO-based varistor ceramics*”, J. Eur. Ceram. Soc, **21**, 1879-1882, (2001).
- ⁵⁵ T. Asokan, G. N. K. Yyengar y G.R. Nagabhushana, “*Influence of additive oxides on the electrical characteristics of ZnO-based composites*”, Br. Ceram. Trans. J. **86**, 190-193 (1987).
- ⁵⁶ K. X. Ya, W. T. Diao, H. Yin, T. M. De y T. M. Jing, “*Sol-Gel process doped nanopowders and their grain growth*”, Mar. Res. Bull. **32** [9] 1165-1171 (1997).

- ⁵⁷ A. Degen y M. Kosec, “*Influence of pH and impurities on the adsorption of poly(acrylic) dispersant onto a zinc oxide surface*”, J. Am. Ceram. Soc. **86** [12] 2001-2010 (2003).
- ⁵⁸ T. K. Gupta y W. D. Straub, “*Method of producing homogeneous sintered ZnO non-linear resistors*”, US Patent n° 4094061, 1978.
- ⁵⁹ K. Eda, “*Destruction mechanism of ZnO varistors due to high currents*”, J. Appl. Phys. **56**, 2948-2955 (1984).
- ⁶⁰ A. Votja y D. R. Clarke, “*Microstructural origin of current localization and “puncture” failure in varistor ceramics*”, J. Appl. Phys. **81** [2] 985-993 (1997).
- ⁶¹ R. Metz, H. Delalu, J. R. Vignalou, N. Achard y M. Elkhatib, “*Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering*”, Mater. Chem. Phys. **63**, 157-162 (2000).
- ⁶² M. Peiteado, M. A. de la Rubia, M. J. Velasco, F. J. Valle, y A. C. Caballero, “*Bi₂O₃ vaporization from ZnO-based varistors*”, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (9) 1675-1680 (2005).
- ⁶³ M.A de la Rubia, M. Peiteado, J.F. Fernandez y A.C. Caballero, “*Compact shape as relevant parameter for sintering ZnO-Bi₂O₃ based varistors*”, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (6) 1209-1212 (2004).
- ⁶⁴ “Varistors: General Technical Information” Epcos AG Product Catalogue, Munich, Germany, 2002.
- ⁶⁵ M. Villegas, “*Materiales cerámicos multicapa*” pp. 26.1-26.10 en “Introducción a la Electrocerámica”. Editado por: J. F. Fernández y J. de Frutos, Fundación Rogelio Segovia para el Desarrollo de las Telecomunicaciones, Madrid, 2003.
- ⁶⁶ D. Rocak, M. Kosec y A. Degen, “*Ceramic suspension optimization using factorial design of experiments*”, J. Europ. Ceram. Soc. **22**, 391-395 (2002).
- ⁶⁷ R. Puyané, “*Applications and product development in varistor technology*”, J. Mat. Proc. Tech. **55** 268-277 (1995).
- ⁶⁸ H. Sato, T. Minami, T. Miyata, S. Takata y M. Ishii, “*Transparent conducting ZnO thin films prepared on low temperatura substrates by chemical vapour deposition using Zn(C₅H₇O₂)₂*”, Thin Solid Films, **246** 65-70 (1994).
- ⁶⁹ C. Lee, K. Lim y J. Song, “*Highly textured ZnO thin films doped with indium prepared by pyrosol method*”, Solar Energy Material and Solar Cells **43** 37-45 (1996).

- ⁷⁰ M. de la Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza y S. Tirado-Guerra, “*Characteristics of transparent and conductive undoped ZnO thin films obtained by chemical spray using zinc pentanedionate*” Thin Solid films 411 (2) 198-202 (2002).
- ⁷¹ V. Tovher, S.L. Morissette, J.A. Lewis, “*Direct-write fabrication of zinc oxide varistors*”, J. Am. Ceram. Soc. **85** [1] 123-128 (2002).
- ⁷² B-S. Chiou y F.W. Jih, “*Studies on oxide doped-ZnO varistors with convencional pellet form and thick film form*”, British Ceramic proceedings, 36 129-141 (1985).
- ⁷³ D. Navarro, B. Maire, C. Lucas y J.L. Aucouturier, “*Low voltaje glaze varistor prepared by screen printing technology*” Symposium on Advanced Materials, Israel, (1986).
- ⁷⁴ S. Gouverneur, C. Lucat, F. Menil, J.L. Aucouturier, “*New densification process of thick film*” IEEE Trans. Compon. Hybrids, Manuf. Technol. 16 505-510, (1993).
- ⁷⁵ F. Menil, H. Debeda, C. Lucat, “*Screen printed thick films: From materials to funcional devices*”, J. Eur. Ceram. Soc, 25 [12] 2105-2113, (2005).
- ⁷⁶ F. Perrot, Tesis doctoral “*The effects of multicurrent impulses on the low current bula distribution in varistor materials, under continuous AC operation*” Brighton University, (England) (1995).
- ⁷⁷ M.P. Martin, Tesis doctoral “*Realisation de varistances serigraphies a base de ZnO pour des applications en electronique de puissance : Influence des electrodes sur les propietes electriques du composant de protection*” Universite de Bordeaux 1(France) , (2003).
- ⁷⁸ R. Metz, H. Delalu, J.R. Vignalou, N. Achard y M. Elkhatib, “*Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering*”, Mater.Chem. Phys. **63** 157-162 (2000).
- ⁷⁹ C. Buchanan, “*Ceramic materials for electronics. Processing, properties and Application*”. 1991.
- ⁸⁰ Y. Chable, “*Circuits Hybrides a couches epaisses*”

CAPÍTULO III

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

III. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

III.1 INTRODUCCIÓN

En función de los objetivos del trabajo se han realizado dos tipos de procedimientos experimentales: uno asociado al estudio de las reacciones y fases en equilibrio en los sistemas binarios ZnO-Bi₂O₃, ZnO-Sb₂O₃, Bi₂O₃-Sb₂O₃ así como en el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ y otro correspondiente a la preparación de varistores en forma de lámina gruesa. Hay que señalar, que en el estudio de los diferentes sistemas donde está involucrado el antimonio, el estudio de las diferentes fases en equilibrio, se lleva a cabo formulando inicialmente las diferentes composiciones con Sb₂O₃ y Sb₂O₅.

La tabla III.1 muestra las principales características de las materias primas comerciales empleadas en la formulación de las diferentes composiciones objeto de estudio, tanto en lo que se refiere a los diferentes diagramas de fases en equilibrio así como en la preparación de varistores en forma de lámina gruesa.

	<i>Porcentaje de Pureza (%)</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>	<i>Tamaño de partícula d₅₀ (μm)</i>	<i>Referencia comercial</i>
<i>ZnO</i>	99.99	5.61	0.9	Sigma-Aldrich
<i>Bi₂O₃</i>	99.99	8.90	5.0	Sigma-Aldrich
<i>Sb₂O₃</i>	99.99	5.20	4.0	Sigma-Aldrich
<i>Sb₂O₅</i>	99.999	3.78	1.0	Alfa Aesar
<i>SnO₂</i>	99.90	6.95	1.5	Alfa Aesar
<i>Co₃O₄</i>	99.99	6.11	10.3	Sigma-Aldrich
<i>MnO</i>	99.99	5.45	134.2	Sigma-Aldrich
<i>NiO</i>	99.99	6.67	12.5	Alfa Aesar

Tabla III.1. Características principales de las materias primas comerciales utilizadas.

El grado de homogeneidad de la mezcla de los diferentes óxidos bien sea para el estudio de los diferentes diagramas de fases así como para la preparación de los materiales con comportamiento varistor está directamente relacionado con el tamaño y estado de aglomeración de las partículas que componen cada polvo. Una elevada diferencia en el tamaño de grano de los diferentes óxidos puede dar lugar a heterogeneidades composicionales en los diferentes polvos preparados. Este problema se minimiza mediante un proceso de molienda en atrición. Los diferentes óxidos con

excepción del ZnO y del Sb₂O₅, se molieron durante 2h en un molino de atrición empleando bolas de zirconia-ceria ($\phi = 1.2-2.4$ mm) con objeto de obtener un tamaño de partícula inferior a 1 μ m. Como disolvente se empleó agua con un 0.1% en peso de dispersante Dolapix CE 64 (Zschimmer Schwarz GmbH) para impedir la floculación de las partículas durante dicho proceso de molienda. Tanto el ZnO como el Sb₂O₅ no se molieron debido a su pequeño tamaño de partida.

La tabla III.2 muestra el tamaño de partícula de cada óxido una vez llevada a cabo la molienda en atrición durante 2h.

	d ₅₀ sin moler (μ m)	d ₅₀ molido (μ m)
Bi ₂ O ₃	5.0	1.9
Sb ₂ O ₃	4.0	2.9
SnO ₂	1.5	1.2
Co ₃ O ₄	10.3	1.4
MnO	134.2	3.4
NiO	12.5	2.2

Tabla III.2. Disminución del tamaño de partícula como consecuencia de la molienda

III.2 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PARA EL ESTUDIO DE LAS FASES EN EQUILIBRIO

III.2.1 Óxido de bismuto Bi₂O₃

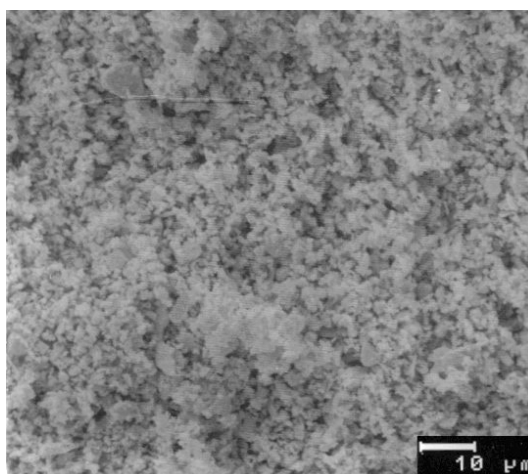


Figura III.1. Micrografía del Bi₂O₃ después de la molienda en atrición durante 2h.

La micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB), (figura III.1) muestra el tamaño de partícula del Bi_2O_3 después de la molienda.

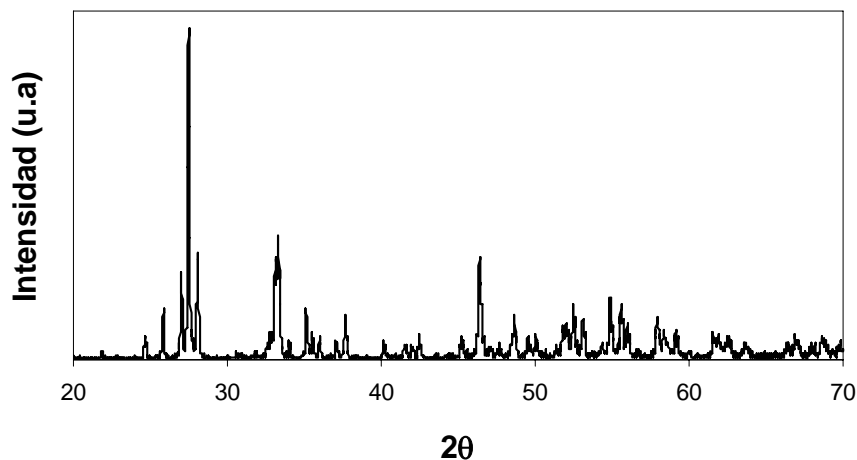


Figura III.2. Difractograma de Rayos X correspondiente al Bi_2O_3 empleado como material de partida.

La figura III.2 muestra el difractograma de rayos X para dicho óxido empleado como material de partida. El óxido de bismuto corresponde a la fase α , con simetría monoclinica, la cual es el polimorfo estable de baja temperatura del Bi_2O_3 .

En lo que se refiere al comportamiento térmico en estado puro, el análisis térmico diferencial (ATD) del Bi_2O_3 (figura III.3) muestra dos picos endotérmicos, un primer pico a 730°C , correspondiente a la transformación polimórfica de la fase monoclinica α a la fase estable de alta temperatura de simetría cúbica δ ; y un segundo pico endotérmico a 825°C , correspondiente a la fusión de dicha fase de simetría cúbica.

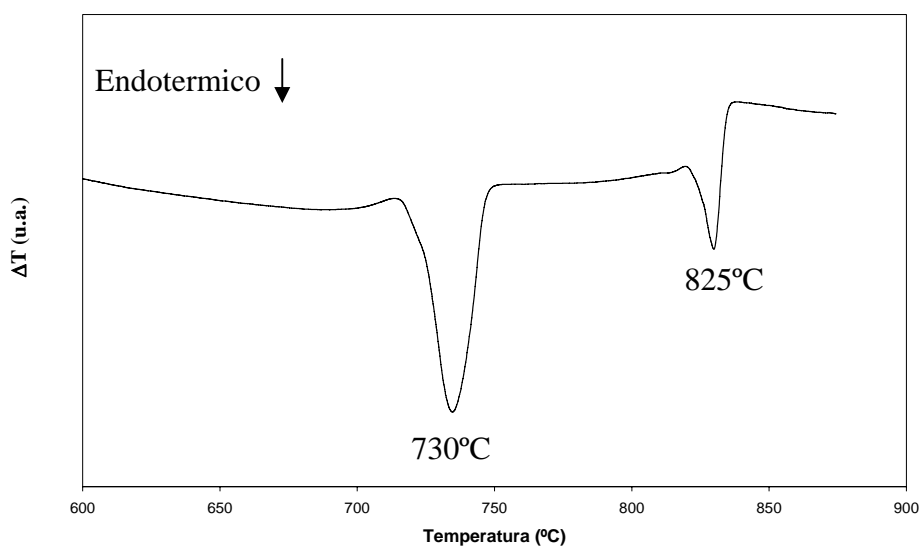


Figura III.3. ATD correspondiente al Bi_2O_3 puro

El óxido de Bi_2O_3 caracterizado anteriormente ha sido empleado en la preparación de las composiciones formuladas con el objeto de estudiar los sistemas binarios, $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ y el ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ así como en la preparación de las pastas de material cerámico varistor implicadas en el desarrollo de varistores basados en ZnO conformados en forma de lámina gruesa, los cuales serán presentados en detalle en posteriores capítulos.

III.2.2 Óxido de cinc ZnO

El difractograma de rayos X del polvo de ZnO confirma que se trata de la fase wurzita con simetría hexagonal (figura III.4).

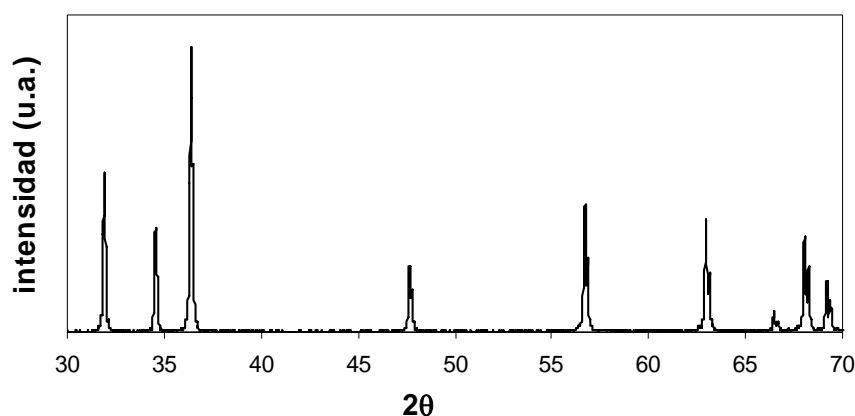


Figura III.4. Difractograma de Rayos X correspondiente al ZnO empleado como material de partida

Por otro lado, aunque el tamaño de partícula reflejado en la Tabla III.1 es de $0.9\mu\text{m}$, en la micrografía de MEB (figura III.5) puede observarse que las partículas de ZnO son realmente más pequeñas. La diferencia se debe precisamente al pequeño de las partículas, que hace que éstas tiendan a aglomerarse, haciendo que el tamaño de partícula medido con un analizador de pulso láser (Tabla III.1) sea el de estos aglomerados.

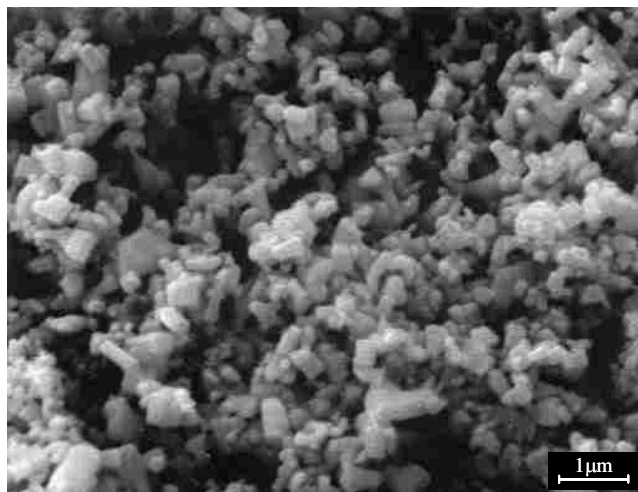
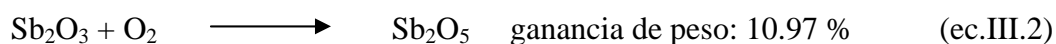


Figura III.5. Micrografía del óxido de cinc de partida

Del mismo modo que en el caso del óxido de bismuto, este óxido de cinc ha sido empleado en la preparación de todas las muestras objeto de estudio en capítulos posteriores.

III.2.3 Trióxido de antimonio Sb_2O_3

El ATD del polvo de Sb_2O_3 muestra un pico exotérmico a $520^\circ C$, que corresponde a la oxidación a la especie Sb_2O_4 ($Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$) lo que justifica la ganancia de peso reflejada en la curva de termogravimetría de la figura III.6. La ganancia de peso que se observa es de aproximadamente un 5 %, lo cual, de acuerdo con los cálculos teóricos:



indica la oxidación parcial a la fase Sb_2O_4 , sin que se alcance la oxidación completa a la especie Sb_2O_5 . Esto se confirma mediante DRX de una muestra de Sb_2O_3 tratada a $550^\circ C$ -4h, donde las líneas del difractograma corresponden únicamente a la fase Sb_2O_4 (Figura III.7)

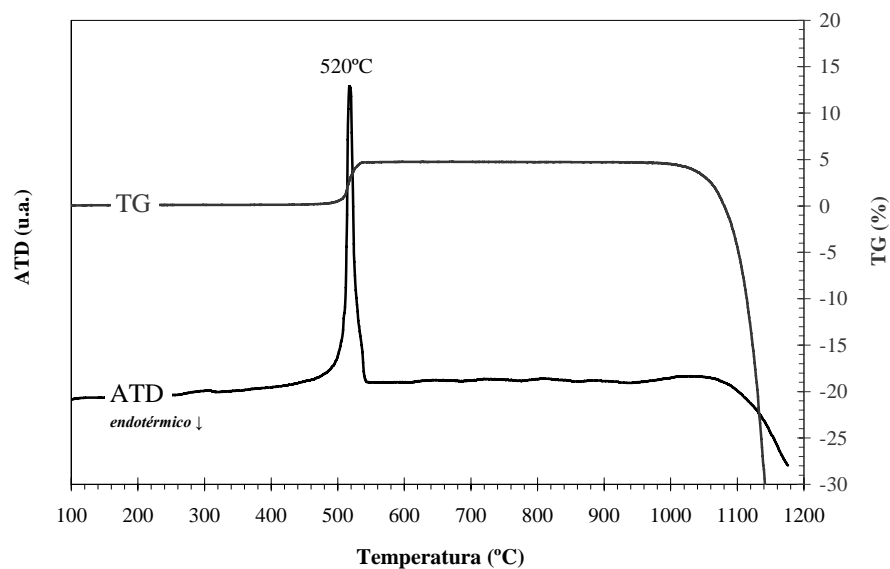


Figura III.6. Ensayo de ATD-TG correspondiente al Sb_2O_3 puro en aire.

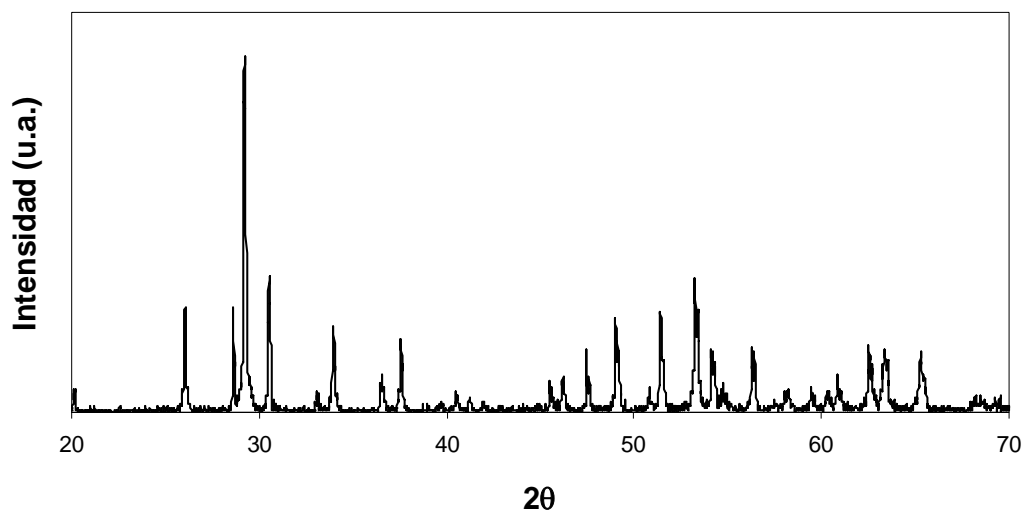


Figura III.7. Difractograma de Rayos X correspondiente a Sb_2O_3 tratado a 550°C -4h

El Sb_2O_3 caracterizado en este apartado, será el empleado como material de partida para todos los estudios posteriores.

III.2.4 Pentóxido de antimonio Sb_2O_5

El difractograma obtenido por Rayos X (Fig. III.8) muestra que se trata de un polvo prácticamente amorfo.

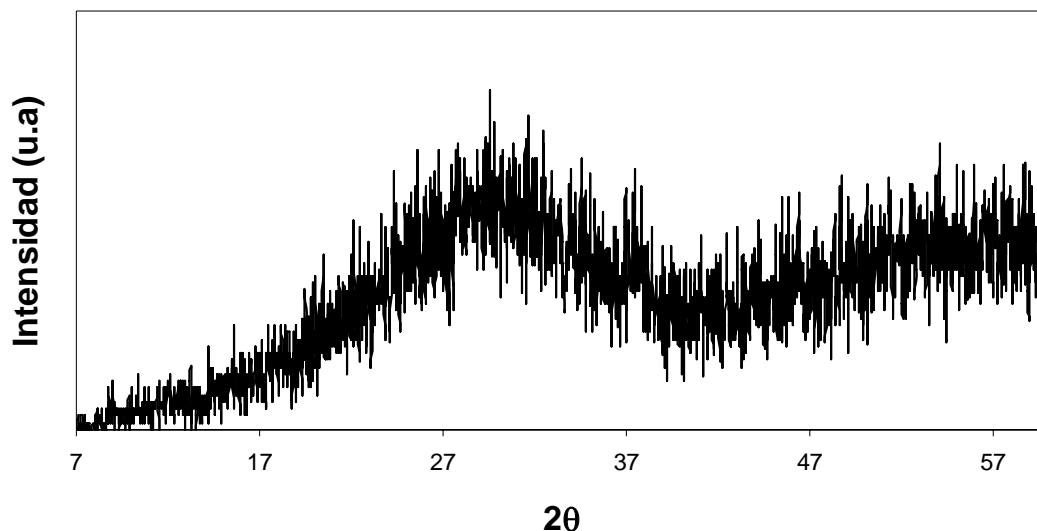


Figura III.8. Difractograma de Rayos X correspondiente a Sb_2O_5

Además, este resultado de la difracción de rayos X indica que el tamaño de partícula del Sb_2O_5 es bastante inferior al valor de $1.0\mu\text{m}$ reflejado en la tabla III.1, donde dicho valor corresponde en realidad a la medida del tamaño medio de agregado o aglomerado. Dicho polvo es de tamaño nanométrico lo cual da lugar a un difractograma de rayos de X de un polvo casi amorfo.

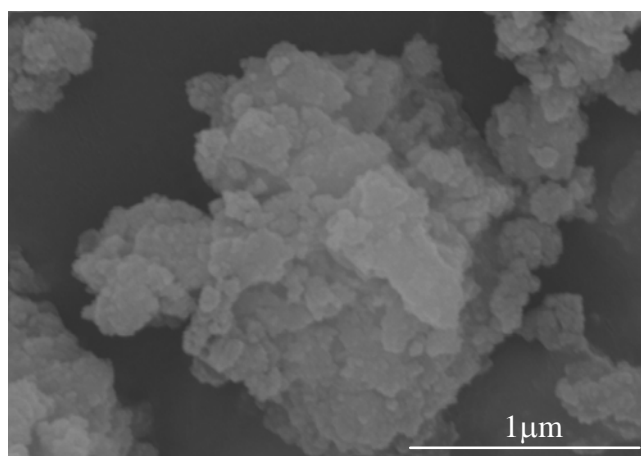


Figura III.9. Micrografía MEB del Sb_2O_5 de partida

La micrografía obtenida por MEB confirma este hecho así como que dichas partículas están formando agregados del orden $1-1.5\mu\text{m}$, valor que se corresponde con la medida de tamaño de partícula.

El Sb_2O_5 únicamente será empleado en el estudio del sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ para determinar la influencia en las fases en equilibrio presentes en dicho sistema ternario comparado con el pseudoternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-O}_2$ cuando las diferentes composiciones son formuladas inicialmente con óxido de antimonio (III) teniendo lugar su oxidación a Sb^{5+} (oxidación parcial, Sb_2O_4) y cuando dichas composiciones son formuladas inicialmente con óxido de antimonio (V). En todas las formulaciones de materiales con comportamiento varistor basados en este sistema únicamente se emplea como material de partida el Sb_2O_3 dado el elevadísimo coste del Sb_2O_5 .

III.3 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ESTUDIO DE LOS DIFERENTES DIAGRAMAS DE FASES

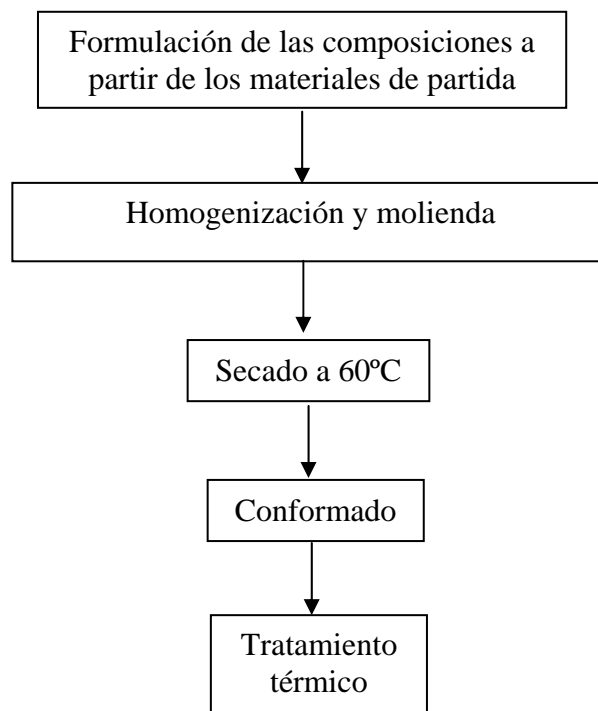


Figura III.10. Esquema de las operaciones llevadas a cabo en la preparación de las muestras para estudio de diagramas de fases.

La homogenización y molienda se realizó en un molino planetario con bolas de circonita durante 2h, empleando etanol como medio. Este proceso se lleva a cabo con objeto de lograr una elevada homogeneidad de las diferentes composiciones formuladas ya que el tamaño de partida de los diferentes componentes, una vez efectuada la

molienda previa en atrición de cada uno de ellos, se encuentra en el entorno de 1-5 μ m. La molienda en molino planetario es efectiva a la hora de romper posibles aglomerados (del orden de decenas de micras) que se formen en el material. Para el estudio de los diferentes diagramas de fases resulta fundamental partir de una composición con una elevada homogeneidad con objeto de obtener fases en equilibrio, ya que en algunos casos dichas formulaciones corresponden a composiciones estequiométricas de algunas fases en concreto y una falta de homogeneidad en la composición de partida impediría lograr una situación real de equilibrio.

El conformado de los polvos se llevó a cabo en forma de pastillas de 0.8 cm de diámetro y 3mm de espesor, mediante prensado uniaxial. Las muestras fueron tratadas térmicamente en un amplio rango de temperaturas según el diagrama de fases objeto de estudio. Para ello se empleó un horno de ascensor con resistencias de disilicuro de Molibdeno (MoSi_2) para temperaturas superiores a 1050°C. Para tratamientos térmicos inferiores a 1050°C se utilizó una mufla. Se calibraron los hornos utilizados, a las diferentes temperaturas de trabajo con un termopar externo Pt-Rh 30-60% obteniendo en todos los casos una diferencia de temperatura entre el termopar del horno y el termopar de referencia externo de $\pm 3^\circ\text{C}$. Los tratamientos térmicos llevados a cabo para asegurar que se alcanza el equilibrio termodinámico y cinético, en cada muestra objeto de estudio, fueron de 72-100 horas a la temperatura de estudio seguido de congelado ó “quenching” en aire, agua o nitrógeno líquido dependiendo de las características de la muestra. El “quenching” consiste en enfriar de manera muy brusca hasta temperatura ambiente una muestra que se encuentra a una determinada temperatura logrando “congelar” las fases presentes a esa temperatura. Este método se conoce como “Método de congelación del equilibrio por enfriamiento brusco o estático de templado”.¹²⁰

Parte de las diferentes muestras “sobreenfriadas” se molieron llevándose a cabo la determinación de las diferentes fases cristalinas presentes mediante análisis por difracción de rayos X. Del mismo modo, otra parte de las muestras se pulió para llevar a cabo su análisis microestructural por MEB así como su análisis químico semicuantitativo por EDS en muestras metalizadas. La metalización de las muestras se lleva a cabo con diferentes metales, Au y Ag entre otros, según la composición de partida de cada muestra objeto de estudio.

Dentro del estudio del diagrama de fases en equilibrio del sistema binario ZnO- Bi_2O_3 se llevó a cabo el análisis de una determinada composición de interés dentro de dicho sistema por termodifracción de neutrones.

III.4 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE VARISTORES EN FORMA DE LÁMINA GRUESA

III.4.1 Preparación del polvo

Basada en la bibliografía, la formulación química empleada en la preparación de las pastas para varistores en forma de lámina gruesa corresponde a la siguiente composición en % molar: ZnO (95.5%), Bi₂O₃ (0.5 %), Sb₂O₃ (1.5 %), SnO₂ (0.5 %), Co₃O₄ (0.5 %), MnO (0.5 %) y NiO (1.0 %), a partir de la cual se prepararon 3 pastas con la composición nominal anterior, pero diferentes en cuanto a las fases presentes. Las tablas III.1 y III.2 resumen las principales características de las materias primas comerciales que se emplearon en la preparación así como el tamaño de partícula de los óxidos de partida una vez llevada a cabo la molienda en atrición.

A continuación se enumeran las distintas etapas del método convencional por mezcla de óxidos seguidas para la obtención del polvo varistor homogéneo. A partir de este polvo se preparan posteriormente las pastas que después serán conformadas en forma de láminas gruesas, bien sea por serigrafía o por colado en cinta.

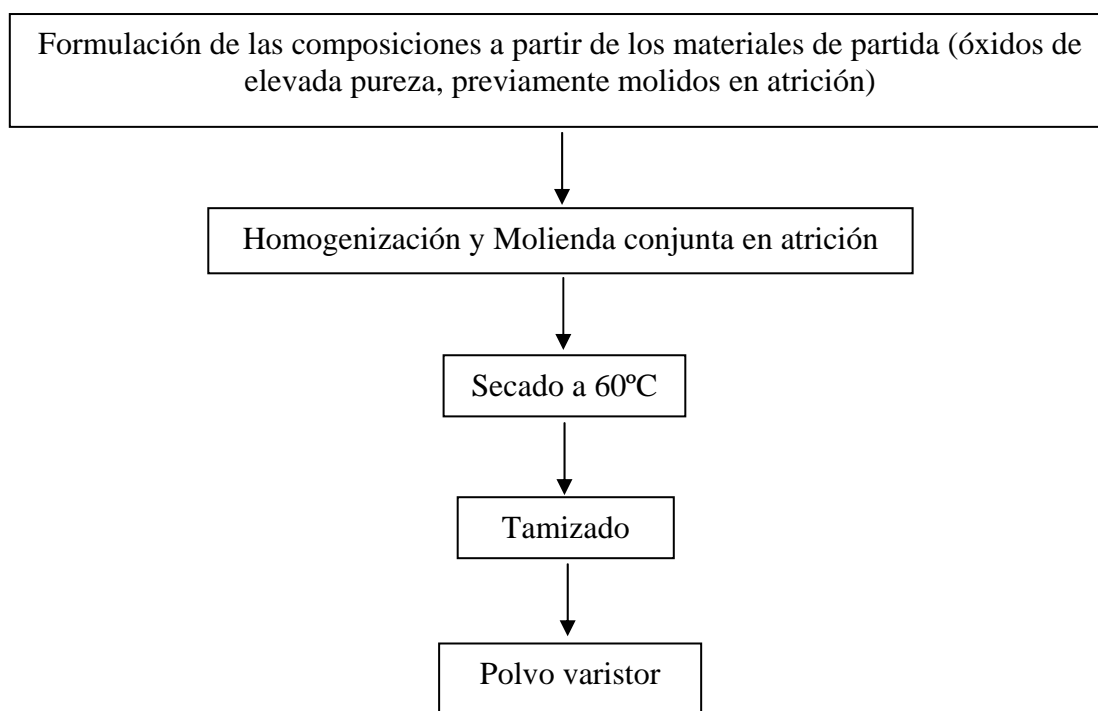


Figura III.11. Esquema de las etapas llevadas a cabo en la obtención del polvo varistor por mezcla de los óxidos constituyentes.

El grado de homogeneidad de la mezcla de los óxidos está directamente relacionado con el tamaño y estado de aglomeración de las partículas que la componen. Hay que tener en cuenta que el ZnO supone más de un 95 % en moles del total, por lo tanto el tamaño de partida de este óxido condicionará el comportamiento de los distintos polvos preparados ($\sim 1\mu\text{m}$). Para la homogeneización de las composiciones se llevó a cabo una molienda en atrición durante 2h con bolas de zirconia-ceria ($\phi = 1.2\text{-}2.4\text{ mm}$) en etanol. Señalar que el esquema mostrado en la figura III.11 para la preparación del polvo varistor presenta alguna modificación según la estrategia de procesamiento llevada a cabo para la obtención de los diferentes polvos. En todos los casos los polvos obtenidos según diferentes estrategias de procesamiento tienen la misma composición nominal y las diferencias radican en las distintas fases presentes una vez concluida la preparación del polvo. Las diferentes estrategias de procesamiento llevadas a cabo consisten en:

Material 1: Se lleva a cabo un pretratamiento térmico a 900°C -1h de la mezcla con la composición indicada anteriormente. Posteriormente a dicho tratamiento térmico se lleva a cabo una nueva molienda en atrición en las mismas condiciones que las indicadas anteriormente.¹²¹

Material 2: Se adiciona inicialmente la fase espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ previamente sintetizada a 900°C -4h, como precursor de Sb_2O_3 .¹²¹

Material 3: Se adiciona inicialmente la fase espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ previamente sintetizada a 900°C -4h, como precursor de Sb_2O_3 y la fase silenita $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ previamente sintetizada a 700°C -48h, como precursor de Bi_2O_3 .

III.4.2 Obtención de láminas por serigrafía: conformado y sinterización

Las pastas de material varistor empleadas en la obtención de láminas gruesas de varistor mediante serigrafía fueron preparadas siguiendo el esquema:

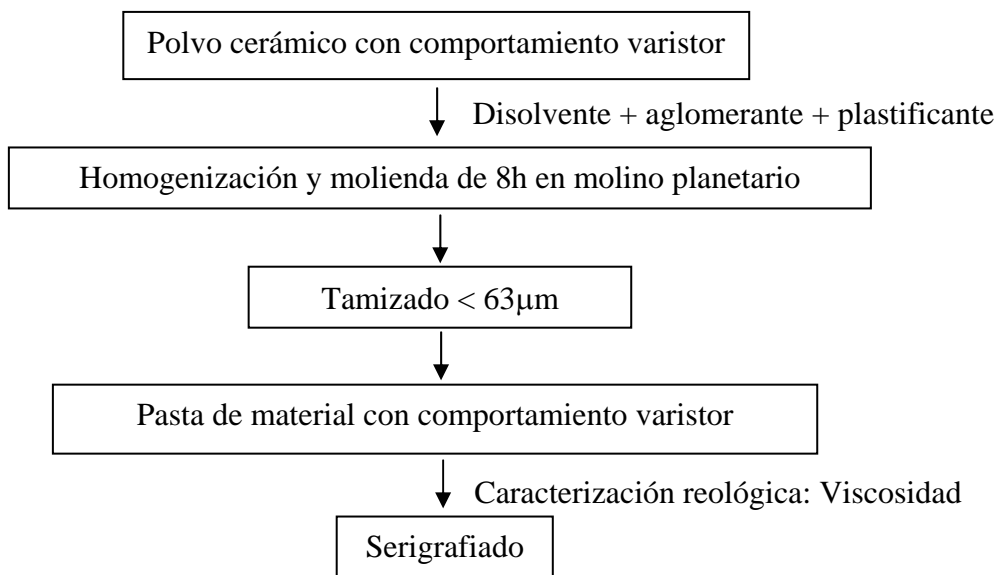


Figura III.12. Esquema de las etapas de preparación de las pastas para serigrafía.

La composición de la mezcla molida en el molino planetario contiene un 60% en peso de polvo activo (varistor) con un 40% en peso del vehículo orgánico compuesto de α -terpineol, como disolvente, etilcelulosa como aglomerante y [2-(2-butoxi-etoxi-etil)] acetato como plastificante. Las distintas pastas se caracterizaron reológicamente obteniéndose en todos los casos un comportamiento pseudoplástico, como se muestra en la figura III.13, con valores de viscosidad entre 4000-5000mPa·s para una velocidad de cizalla de 200s^{-1} .

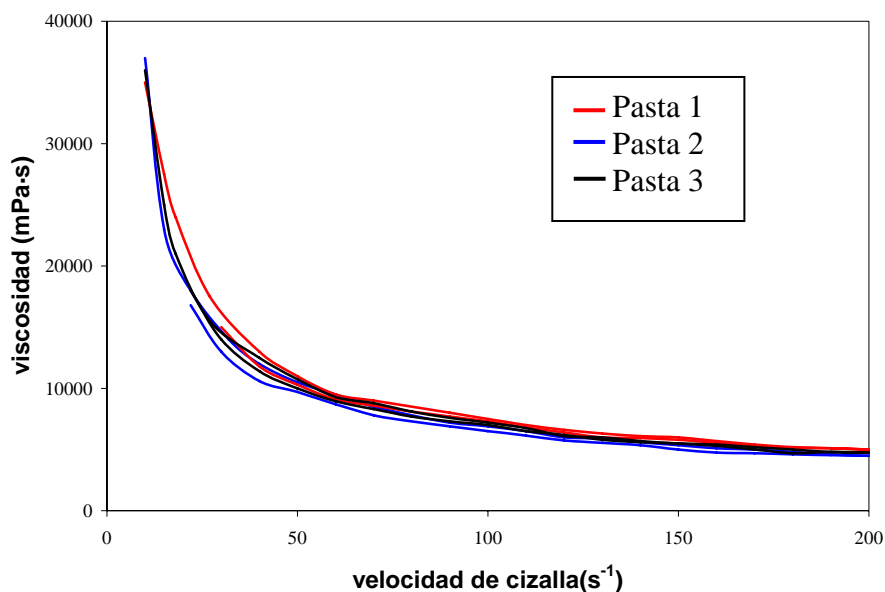


Figura III.13. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las pastas de polvo varistor preparadas según diferentes estrategias de procesamiento.

La técnica de serigrafía se basa en depositar la pasta sobre un sustrato comercial de alúmina densa, con una pureza del 96% que actúa de soporte mecánico para la lámina. Los sustratos previamente son electrodados mediante serigrafía con una lámina de tinta de platino comercial, de la casa Engelhard. A continuación el electrodo se seca a 150°C-30min y se sinteriza a 850°C-30min. Una vez curados los electrodos se mide la resistencia del electrodo entre varios puntos situados sobre su superficie mediante un multímetro obteniéndose valores entorno a 0.5-1Ω. Una vez electrodados los sustratos, la pasta se hace pasar al otro lado de la malla de serigrafía mediante la aplicación de una presión ejercida por una espátula.

Como se ha indicado en el apartado III.3.3 los aditivos orgánicos además de favorecer la homogenización de la pasta la confieren unas características reológicas que permiten el serigrafiado y la deposición de la pasta sobre el sustrato. El comportamiento reológico de las pastas para serigrafía debe ser pseudoplástico, es decir, cuando se fuerza a la pasta para atravesar la malla se necesita una viscosidad baja, después de la impresión, la lámina debe retener su geometría de impresión y no fluir y por lo tanto requiere una alta viscosidad. Es decir, las pastas empleadas en serigrafía requieren un cambio en la viscosidad en función de la presión aplicada. La medida del comportamiento reológico de una suspensión coloidal indica cómo este sistema se comporta frente a una presión aplicada o a una deformación. Esta respuesta está relacionada con su viscosidad, η , la cual se modifica en función de la velocidad de cizalla, γ , aplicada durante el ensayo.¹²² Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un viscosímetro rotacional Rotovisco RV20 de la marca Haake con un cabezal M5. Se emplearon sensores tipo MV. La muestra se deposita en una superficie circular fija y se mueve un cabezal con idéntica superficie sobre la muestra ejerciendo una velocidad o esfuerzo de cizalla actuando a su vez de sensor. Las propiedades reológicas de las pastas de varistor se determinan empleando el modo de velocidad controlada. Las condiciones experimentales para su determinación fueron: aumento de la velocidad desde 0 hasta 200s⁻¹ en 2min. Permanencia a la máxima velocidad durante 1min y disminución desde 200s⁻¹ hasta 0s⁻¹ en 2min.

En nuestro caso las láminas gruesas fueron preparadas por una máquina de serigrafía DEK65 (Figura III.14), con una malla de poliéster como la que se muestra a continuación en la figura III.15. El poliéster es un material óptimo para serigrafiar estas pastas debido a sus buenas propiedades como son; la elevada tensión de deformación,

su resistencia química, resistencia a la abrasión y moderado coste. La separación entre la malla y el sustrato está entorno a 0.5mm. Dejando secar las láminas es posible depositar más láminas con el objetivo de lograr el espesor deseado por apilamiento de las mismas.

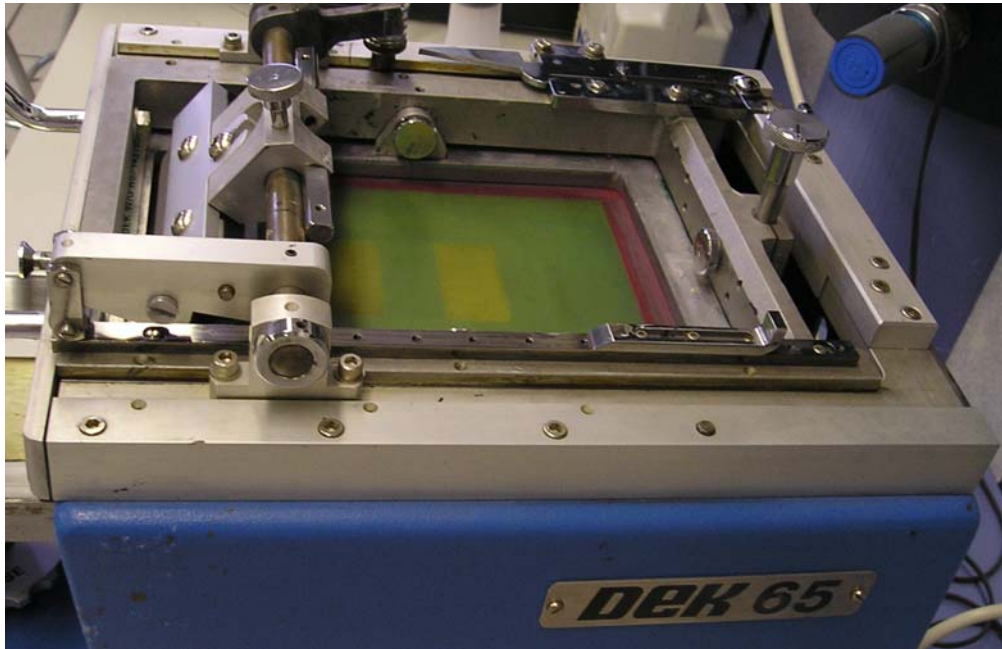


Figura III.14. Máquina de serigrafía DEK 65.

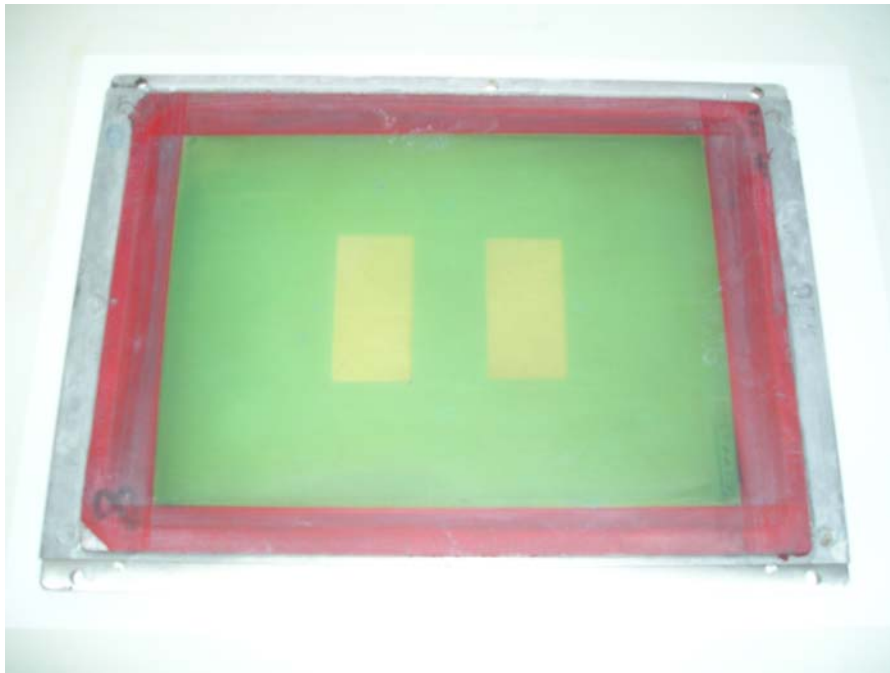


Figura III.15. Malla de serigrafía empleada en la fabricación de láminas gruesas de varistores basado en ZnO.

La malla de serigrafía ha sido diseñada con un motivo idéntico al tamaño del sustrato a serigrafiar. Con la apertura de la malla empleada cada lámina serigrafiada da lugar a un espesor entorno a $10\ \mu\text{m}$ después de las etapas de secado y calcinación. El serigrafiado de un número de capas superior a 10 sobre un mismo sustrato, dejando secar la lámina entre el serigrafiado de una lámina y la sucesiva da lugar a defectos macroestructurales (grietas, abombamientos) como los que se muestran en la figura III.16. Una vez que aparecen estos defectos son imposibles de eliminar incluso con la deposición de una nueva lámina, volviendo a aparecer de nuevo después del secado.

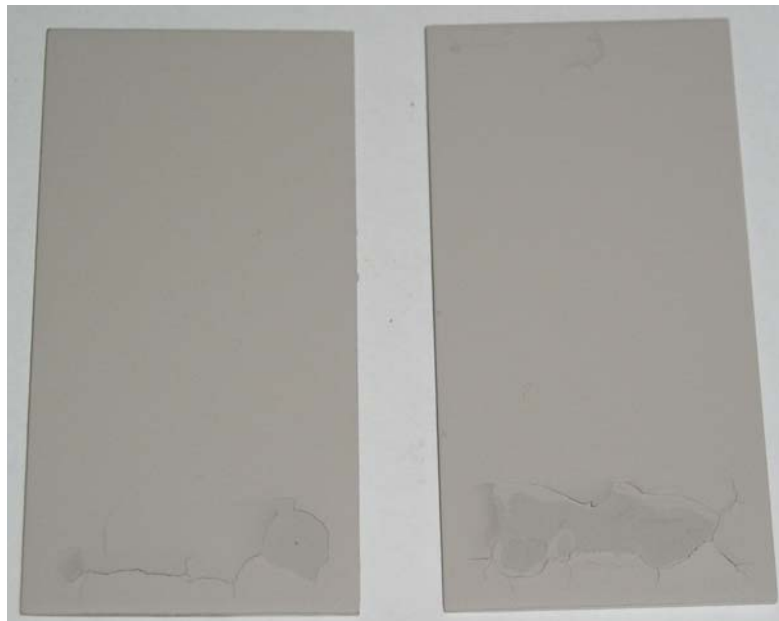


Figura III.16. Defectos macroestructurales después de la etapa de secado en láminas gruesas obtenidas por serigrafía, al aumentar el espesor.

Con el objetivo de lograr un espesor razonable y evitar la aparición de estos defectos macroestructurales se depositan en todos los casos 6 láminas, llevando a cabo el secado entre lámina y lámina a 150°C -15min. Una vez que las láminas han sido secadas se lleva a cabo la etapa de calcinación. Esta etapa es crítica debido al elevado contenido en aditivos orgánicos empleados ($\sim 40\%$ en peso) en la preparación de las pastas para dotarlas de un adecuado comportamiento reológico así como de homogeneidad. Las láminas secadas se calcinaron siguiendo un ciclo diseñado de acuerdo con los resultados de ATD de una de las pastas que contiene dicha mezcla de aditivos. Este tratamiento de calcinación consiste en el tratamiento a una temperatura máxima de 425°C -0h, con velocidad de calentamiento y enfriamiento a $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y con

paradas intermedias a 195, 270 y 385°C durante 30, 20 y 20min respectivamente. Las láminas calcinadas no muestran ningún defecto macroestructural (poros, cráteres o grietas) después de la sinterización con independencia de la temperatura, como puede verse en la figura III.17.

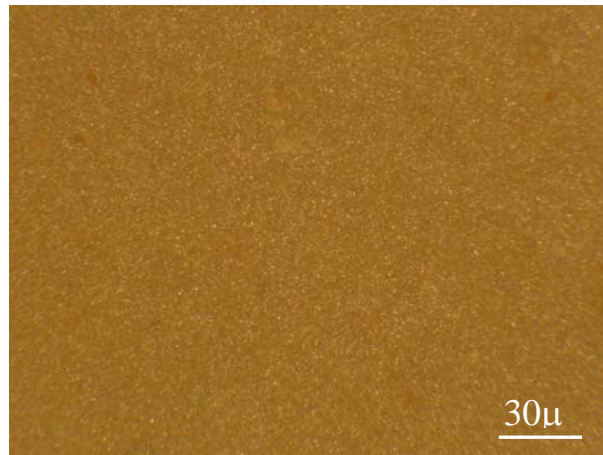


Figura III.17. Micrografía obtenida por microscopía óptica para una lámina gruesa sinterizada a 1050°C-1h y previamente calcinada a 425°C-0h con paradas intermedias.

Las muestras calcinadas según el tratamiento térmico anterior generalmente no se cortocircuitan y muestran una razonable fiabilidad en la respuesta eléctrica.

Para las diferentes muestras calcinadas se lleva a cabo la medida de su espesor en verde y se mide el perfil de rugosidad de la superficie. En todos los casos el espesor de dichas láminas se encuentra dentro del rango de 60-70μm. Sobre láminas calcinadas de las series 1 y 2 se midió el tamaño medio de poro así como el volumen de poros por unidad de masa mediante porosimetría por intrusión de mercurio sobre muestras calcinadas con un equipo Pore Master 33 de Quantachrome Instruments.

Posteriormente dichas láminas se sinterizaron en un amplio intervalo de temperaturas (850-1150°C) y tiempos (0-8h) con el objetivo de optimizar las condiciones de sinterización. Las dificultades para controlar ciertos parámetros debidos a las técnicas de conformado empleadas como son la elevada porosidad y el elevado contenido de aditivos orgánicos y en otros casos debido al conformado de las varistores en forma de lámina gruesa, por ejemplo, la excesiva volatilización de bismuto debido a la relación área-volumen de dicha lámina hacen necesaria la optimización del tratamiento de sinterización. Hay que señalar que el polvo varistor correspondiente a las

composiciones 1 y 2 cuando son conformadas como varistores en volumen presentan un comportamiento eléctrico no lineal muy bueno con valores del coeficiente de no linealidad α entorno a 50, para un rango de temperaturas de sinterización, entre 1140-1180°C/2h.

Por otra parte también se han realizado diferentes ensayos en cuanto a la velocidad de calentamiento y enfriamiento durante el ciclo térmico de sinterización, en unos casos siguiendo la sinterización de varistores en volumen donde la velocidad empleada es calentamiento a 3°C/min y enfriamiento a 5°C/min y en otros casos ensayándose ciclos de sinterización habituales en la fabricación de otros materiales conformados en forma de lámina gruesa y que se caracterizan por velocidades más elevadas tanto de calentamiento como de enfriamiento y tiempos más cortos de estancia a la temperatura de sinterización.

III.4.3 Obtención de láminas por colado en cinta: conformado y sinterización

Las pastas de material varistor empleadas en la obtención de láminas gruesas de varistor mediante colado en cinta fueron preparadas siguiendo el esquema:

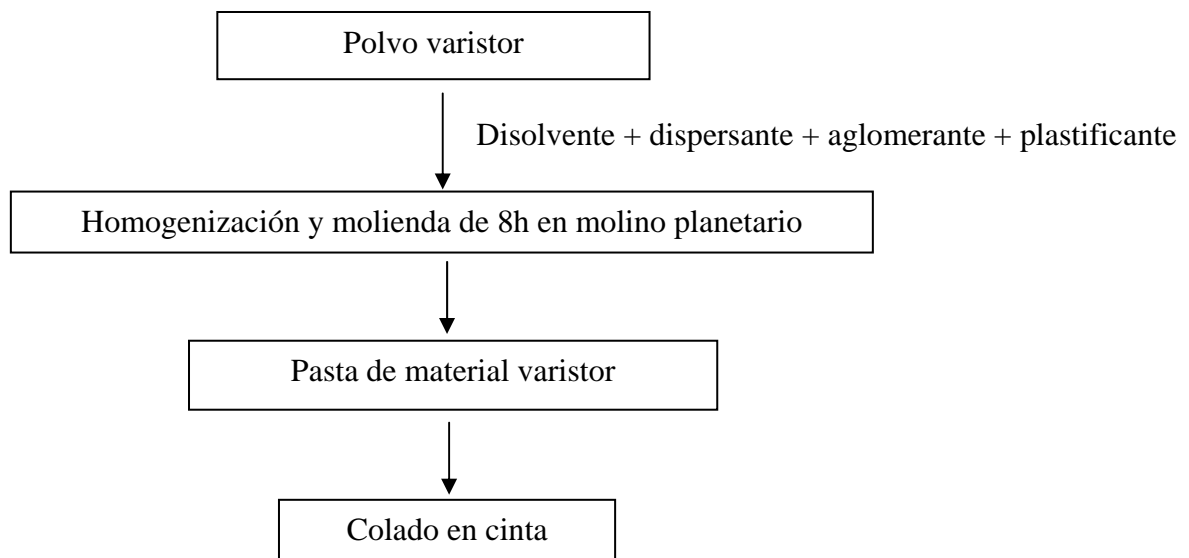


Figura III.18. Esquema de las etapas de preparación de las pastas para colado en cinta.

En el colado en cinta los aditivos orgánicos empleados son: como disolvente, una mezcla azeotrópica de etanol absoluto y etilmetilcetona en una relación 34/64% en peso; como dispersante dolapix, como aglomerante polivinilbutiral (PVB) y como plastificantes polietilenglicol (PEG) y benzilbutilftalato (BBFT). Estos últimos dotan a

la cinta de homogeneidad y flexibilidad facilitando su manejo. La medida de la viscosidad de las pastas obtenidas para colado en cinta no se puede llevar a cabo siguiendo el mismo procedimiento que para las pastas para serigrafía debido a que la elevada volatilidad de los aditivos orgánicos empleados en la preparación de las pastas para colado impide obtener una medida real de dicha viscosidad. La caracterización visual de la tinta indica una viscosidad similar a la obtenida para las tintas de serigrafía.

En el conformado por colado en cinta la suspensión orgánica concentrada se extiende sobre un sustrato plástico comercial recubierto (Mylar®) mediante unas cuchillas que extienden y nivelan la suspensión. El sistema consiste en una pieza compuesta por un recipiente y un sistema de doble cuchilla de acero inoxidable, cuya altura es regulada mediante tornillos micrométricos. Además, la mesa de colado donde el sustrato se mantiene fijo y la cuchilla es la que se mueve y se muestra en la figura III.19.



Figura III.19. Mesa de colado en cinta.

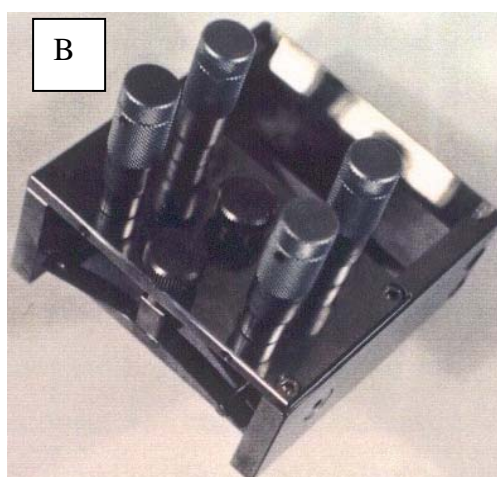
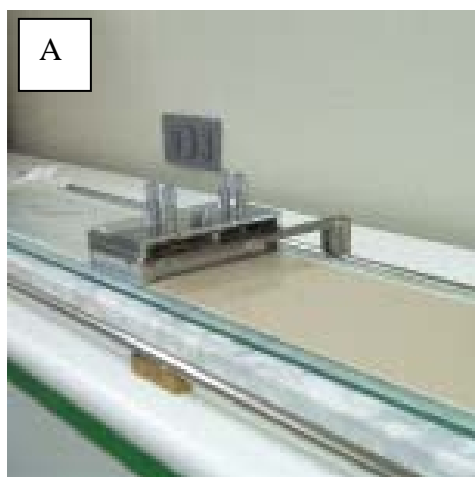


Figura III.20. A) Ejemplo de colado de una cinta, B) Cuchillas de colado en cinta

La apertura de las cuchillas (Fig. III.20B) determina el espesor de la cinta. Es un sistema discontinuo y permite obtener de forma reproducible láminas de espesores mayores de $10\mu\text{m}$ y hasta varios milímetros. El sistema está dotado de un regulador programador (Movitrac® 1006-403-4). La apertura de cuchillas empleada es de 0.4mm obteniendo un espesor de cinta una vez secada a temperatura ambiente, de $90\mu\text{m}$ para la pasta 1 y de $75\mu\text{m}$ para la pasta 2.

El secado de las cintas se lleva a cabo en una cámara situada en la misma mesa de colado mediante flujo de aire a 30°C . Posteriormente las láminas secas se despegan del sustrato plástico y a continuación la lámina se corta de acuerdo al tamaño del sustrato de alúmina (idéntico al empleado en la preparación de las láminas por serigrafía) y que previamente ha sido electrodado por serigrafía con Pt. Sustrato y cinta se prensan conjuntamente entre $60\text{-}80^\circ\text{C}$ durante 5-10 minutos, dando como resultado una lámina gruesa bien adherida al sustrato. La temperatura del prensado corresponde a una temperatura cercana a la temperatura de reblandecimiento del aglomerante empleado en la preparación de las pastas. Por otra parte hay que señalar que es posible prensar varias cintas en una sola etapa. Las variables a tener en cuenta en el proceso de laminado son: temperatura, tiempo, número de láminas y presión. En el caso de las cintas de varistores basados en ZnO, éstas se prensaron a 0.6bar de presión, a 80°C y durante 10 minutos (temperatura cercana al reblandecimiento de los polímeros) sobre el sustrato de alúmina previamente electrodado con Pt por serigrafía, obteniéndose una cinta bien adherida al sustrato. La calcinación es incluso más importante si cabe, que en el caso de las láminas preparadas por serigrafía ya que, aunque el contenido en aditivos orgánicos es similar ($\sim 40\%$ en peso) la lámina obtenida por colado en cinta es más densa que la lámina de serigrafía, independientemente del material activo empleado en la preparación de dichas láminas. Por lo tanto, en las láminas obtenidas por colado en cinta la eliminación de los aditivos orgánicos es más difícil debido a esta mayor densidad y la calcinación se lleva a cabo a 500°C -2h con velocidad de calentamiento de $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ y enfriamiento a $1^\circ\text{C}/\text{min}$.¹²³ Los ciclos de sinterización ensayados son los mismos que en el caso de las láminas obtenidas por serigrafía, es decir, tratamiento térmicos comprendidos entre 850 y 1150°C , con tiempos de sinterización que van desde 0 a 8h y diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento, entre 3 y $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

III.4.4 Caracterización microestructural y eléctrica de las láminas gruesas

La caracterización microestructural de las láminas gruesas se efectuó mediante microscopía óptica de luz reflejada (MOLR), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis de energía dispersada (EDS). La caracterización transversal de las láminas se lleva a cabo en muestras pulidas, mientras que la caracterización superficial de las láminas se efectúa sobre muestras sin pulir. El pulido se realiza con discos de carburo de silicio seguido del empleo de pasta de diamante de 6,3 y 1 μ m. Por otro lado hay que resaltar la dificultad para obtener medidas de densidad final de las láminas gruesas debido a la pequeña masa de la lámina gruesa unida, además, a la elevada masa del sustrato de alúmina. Mediante el análisis por microscopía de barrido es posible corroborar que las láminas gruesas obtenidas tanto por serigrafía como por colado en cinta presentan una mayor porosidad que los varistores en volumen.

La caracterización eléctrica se llevó a cabo sobre láminas gruesas obtenidas por serigrafía y por colado en cinta, conformadas y sinterizadas en forma rectangular con dimensiones de 1*2.5cm con un espesor de 30-40 μ m. En los ensayos donde se prensaron 3 láminas obtenidas por colado en cinta el espesor es del orden de 100 μ m. El electrodo inferior (Pt) se depositó mediante serigrafía y se sinterizó sobre el sustrato de alúmina previamente a la deposición de la lámina de varistor. Los electrodos superiores (Pt ó Au) se depositaron mediante “sputtering”, con un equipo SCD 050 de BALTEC, con una distribución uniforme sobre la superficie externa de la lámina gruesa sinterizada mediante la ayuda de un enrejado metálico que permite la deposición en unos determinados puntos y en otros no de manera homogénea. De este modo es posible llevar a cabo la caracterización eléctrica en el global de toda la superficie y de manera concreta en cada pequeña región de la lámina.

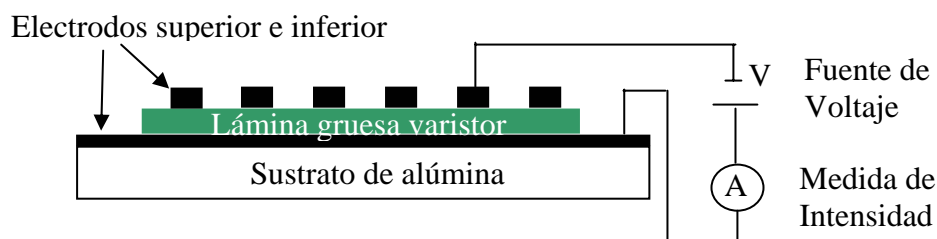


Figura III. 21. Esquema de la caracterización eléctrica de una lámina gruesa de varistor.

La respuesta eléctrica del material varistor se define mediante la representación de la curva I-V (J-E en parámetros intensivos). A partir de esta curva se extraen los valores del voltaje de conmutación o campo efectivo de conmutación, medido a $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$, la densidad de corriente de fuga, medida a un valor de voltaje correspondiente al 85% del voltaje de conmutación y el coeficiente de no linealidad α medido entre 1 y $10\text{mA}/\text{cm}^2$.

III.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

III.5.1 Tamaño de partícula.

El tamaño medio de partícula d_{50} (diámetro medio) y la distribución de tamaños de los materiales de partida se determinaron mediante un analizador de pulso láser Coulter LS130 de Malvern Instruments. El sistema de medida se basa en la difracción que experimenta un haz láser al interactuar con las partículas de sólido, ya que las características de la luz dispersada dependen del tamaño de las partículas. Este método permite determinar tamaños de partícula entre 0.5 y $800\ \mu\text{m}$; para partículas por debajo de las $0.5\ \mu\text{m}$, cercano a la longitud de onda de la luz, el equipo realiza la determinación mediante dispersión diferencial de luz polarizada. El material en polvo cuyo tamaño de partícula se quiere medir se pone en suspensión en agua, dispersado mediante ultrasonidos y/o un dispersante.

III.5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Para el estudio de los materiales por difracción de Rayos X se empleó la técnica de análisis de polvo cristalino de Hull-Debye-Scherrer¹²⁴, empleando un difractómetro Siemens modelo D5000 con un generador kristalloflex 710 totalmente computerizado. La técnica de difracción en polvo se utiliza para identificar muestras sólidas cristalinas comparando la posición de sus líneas de difracción y sus intensidades con los datos presentes en la base de datos (*The powder diffraction files* mantenido por el Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS). Las condiciones de trabajo empleadas fueron un voltaje de 50 kV y una intensidad de 30 mA, con un programa de barrido con un intervalo de medida variable de $0.01\text{-}0.03^\circ$ y un tiempo en cada paso de

1-5seg. La radiación utilizada fue $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con filtro de Ni, para ángulos 2θ entre 20 y 70° . Además se empleó una portamuestras rotatorio (30 rpm) para minimizar la influencia del tamaño de grano y de la orientación cristalina sobre la intensidad de las señales obtenidas. El alineamiento del goniómetro se ha comprobado mediante el empleo de un patrón estándar de silicio policristalino.

III.5.3 Termodifracción de Neutrones

Mediante difracción de neutrones se puede estudiar la secuencia de reacciones que tienen lugar en las muestras, determinación de fases presentes de forma cualitativa y semicuantitativa. También llevar a cabo estudios cinéticos ya que esta técnica permite seguir *in situ* la evolución de diferentes composiciones, tanto en el ciclo térmico de calentamiento como de enfriamiento, con posibilidad de realizarlos a diferentes atmósferas así como en presencia de campos eléctricos y magnéticos. La ventaja del empleo de difracción de neutrones^{125,126} está relacionada con la mayor profundidad de penetración de los neutrones en el material ya que alcanzan longitudes de penetración en las muestras muy superiores a las obtenidas con la difracción de rayos X. Los datos de difracción de neutrones han sido registrados en el difractómetro de dos ejes D1B, del Laue-Langevin Institute (I.L.L.). Este equipo está dotado de un horno que hace posible la toma de espectros al mismo tiempo que se somete la muestra al ciclo de tratamiento térmico deseado tanto en calentamiento como en enfriamiento. El difractómetro empleado, D1B emplea neutrones térmicos y cuenta con dos monocromadores que permiten seleccionar entre dos longitudes de onda: $2,52\text{\AA}$ (monocromador de grafito pirolítico) con la que el flujo de neutrones sobre la muestra es de $6.5 \times 10^6 \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ y 1.28\AA (monocromador de germanio) con la que el flujo de neutrones sobre la muestra es de $0.4 \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$. La detección se lleva a cabo en un detector multicanal con 400 celdas que reciben el haz difractado de forma simultánea en un rango 2θ de 80° . El alto flujo de neutrones que se obtiene para la longitud de onda de 2.52\AA , unido al detector multicanal, permite llevar a cabo estudios de difracción en tiempo real. Para los tratamientos térmicos se ha empleado un horno de espejos, en el que se colocan las muestras en forma de cilindros (de 8mm de diámetro por 6 cm de altura). Los datos de difracción de neutrones se han analizado comparando la intensidad difractada en función del ángulo 2θ y la temperatura, $I(2\theta, T^a)$. Para favorecer la reacción entre los

componentes la mezcla se compacta mediante prensado isostático a 2000bar. La forma final de la muestra es un cilindro de unos 0.8cm de diámetro. Estas muestras se introducen en un portamuestras cilíndrico de Niobio de 8cm y de 1cm de diámetro. El portamuestras únicamente presenta un extremo abierto que se cierra con una rosca que permite el acoplamiento al equipo de medida. El estudio *in situ* se realiza para un tiempo de adquisición de 150sg, un paso de 0.2° y un ángulo 2θ entre 10 y 90° . El experimento se realiza en un horno de alta temperatura controlando la temperatura con dos termopares Pt-Rh, uno que controla la temperatura del horno y otro la de la muestra en cada instante. El ciclo térmico es de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 760°C . Para el tratamiento de los datos se han realizado representaciones $(2\theta-I)$ para diferentes temperaturas tanto para la etapa de calentamiento como para la de enfriamiento.

III.5.4 Análisis térmico diferencial y termogravimetría

Esta técnica registra las diferencias de temperatura entre la muestra objeto de estudio y un material de referencia, generalmente α -alúmina, cuando ambos se someten a idénticos regímenes de temperatura en un horno calentado a velocidad controlada, pudiendo llevarse a cabo en aire o en diferentes atmósferas. La temperatura de la muestra y la del material de referencia es la misma hasta que ocurra alguna transformación (fusión, transformación polimórfica, oxidación...) en la muestra, ya que el material de referencia no sufre ningún cambio térmico. Cuando se produce una reacción endotérmica la temperatura de la muestra será inferior a la temperatura de referencia, y superior si la reacción es exotérmica. En el termograma aparecen los picos correspondientes a cambios energéticos (endotérmicos o exotérmicos) localizados a las temperaturas a las que ocurren, así como la ganancia o pérdida de peso en cada cambio. Las curvas de ATD y TG se obtuvieron simultáneamente en un termoanalizador STA 409 de la firma Netzch, con una velocidad de calentamiento de 5°C , en atmósfera de aire seco y usando como sustancia referencia Al_2O_3 calcinada.

III.5.5 Microscopía óptica de luz reflejada (MOLR)

Esta técnica emplea un haz de luz sobre una superficie que permite observar partículas de tamaño milimétrico (límite de observación cuando el tamaño de la partícula se acerca a la longitud de onda de la luz visible, de 0.4 a $0.7 \mu\text{m}$), fases,

distribución de fases, porosidad, tamaños de grano. También se emplea para verificar el pulido y el grado de ataque químico. Se ha utilizado un microscopio óptico CARL ZEISS Axiophot H-P1.

III.5.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido permite determinar de una manera directa el tamaño de partícula o de grano y analizar la microestructura. En esta microscopía un haz de electrones se enfoca sobre la muestra y barre un área rectangular pequeña. Los electrones que conforman el haz interactúan con la muestra produciendo electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc., que son apropiadamente detectados. Estos productos de la interacción son utilizados para generar una imagen de la zona que barre el haz. Esta imagen se puede amplificar, al igual que en el microscopio óptico, pero presenta una mayor profundidad de campo.

La observación microestructural de las muestras se realizó en un microscopio electrónico de emisión de campo Hitachi S-4700 FE-SEM con una resolución de 1.5 nm a 15kV, que permite una variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30kV; el voltaje de trabajo empleado para nuestras muestras fue entre 20-25 kV. El equipo incorpora una microsonda EDS Noran provista de software de adquisición de datos System Six. Las muestras observadas por MEB fueron metalizadas mediante oro y/o plata.

III.5.6 Porosimetría

La medida de la porosidad de los varistores conformados en forma de lámina gruesa se llevó a cabo mediante porosimetría por intrusión de mercurio sobre muestras calcinadas con un equipo Pore Master 33 de Quantachrome Instruments. El procedimiento de medida consiste en la aplicación de presión para facilitar la penetración del mercurio en las muestras rellenando los poros. Para cada presión se mide el volumen de mercurio introducido en cada muestra y mediante la ecuación de Washburn ($r_p = -2\gamma\cos\theta/P$) se determina el tamaño de poro. El equipo proporciona resultados de tamaño medio de poro y volumen de poro por gramo de muestra.

III.5.6 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica de los varistores conformados en forma de lámina gruesa se realizó mediante medidas en corriente continua, utilizando un multímetro Keithley 2410 provisto de una fuente de alto voltaje, aplicando voltajes en un intervalo pequeño según la muestra y obteniendo los valores de corriente correspondiente. El error de medida es siempre inferior que la propia estadística de la respuesta del material. Con objeto de llevar a cabo la caracterización eléctrica de las muestras es necesario electrodarlas previamente. Para las láminas el electrodo inferior consiste en una tinta de platino comercial (Engelhard), la cual se deposita sobre el sustrato de alúmina mediante serigrafía obteniéndose un recubrimiento muy fino y homogéneo en toda la superficie del sustrato. Posteriormente este electrodo se cura a 850°C-30min. A continuación, una vez que el electrodo inferior ha sido curado, se deposita el material varistor bien sea por serigrafía o por colado en cinta, llevándose a cabo a continuación el tratamiento térmico de calcinación y sinterización. En las muestras sinterizadas se deposita oro como electrodo superior mediante “sputtering” con un equipo SCD 050 de BAL-TEC. El electrodo superior se deposita en forma de pequeños “spots” distribuidos homogéneamente en toda la superficie de la lámina de tal manera que nos permite realizar medidas eléctricas en toda la superficie. La homogeneidad o no en la respuesta eléctrica obtenida en el conjunto de los diferentes “spots” es indicativo de la homogeneidad de la microestructura de cada lámina y nos aporta información acerca de la formación o no de la microestructura característica así como de la presencia de Bi_2O_3 en dicha microestructura.

III.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹²⁰ A. H. De Aza, “*Diseño y desarrollo de materiales de alta alúmina con matrices de espinela y hexaaluminato calcico*” Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid,(1997).
- ¹²¹ M.Peiteado, “*Control de la microestructura funcional en varistores cerámicos de alto voltaje basados en ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃*”. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, (2004).
- ¹²² H. Barnes, J. F. Hutton y K. Walters, “*An Introduction to Rheology*”, editado por Elsevier Science Publishers, Amsterdam,1989.
- ¹²³ E. Nieto, “*Preparacion y caracterizacion de peliculas gruesas y delgadas de materiales ceramicos ferroelectricos del sistema PbO-ZrO₂-TiO₂ (PZT)*”. Tesis doctoral, (1995).
- ¹²⁴ H.P. Klug y I.E. Alexander, “*X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*” ED. John Wiley and Sons, New York, pp. 996, (1974).
- ¹²⁵ T.E. Mason y A.D. Taylor, “*Neutron Scattering in Materials Research*” Mrs Bulletin, Dec. P. 14 (1999).
- ¹²⁶ G.E. Bacon. “*Neutron scattering in Chemistry*”, London, Butterworths, 20, (1977).

CAPÍTULO IV

***DIAGRAMA DE FASES EN EQUILIBRIO DEL SISTEMA
ZnO-Bi₂O₃***

IV. DIAGRAMA DE FASES EN EQUILIBRIO DEL SISTEMA ZnO-Bi₂O₃

IV.1 INTRODUCCIÓN

En el sistema ZnO-Bi₂O₃ existen discrepancias en la literatura reflejadas con anterioridad en el capítulo I. A modo de recordatorio, dichas discrepancias fundamentalmente se centran en: la estequiometría que se propone para la fase con estructura silenita, la composición del eutéctico y la existencia o no de algunos campos donde coexisten diversas fases, entre ellas los diferentes polimorfos del Bi₂O₃.

El conocimiento de este diagrama binario es fundamental en la determinación de sistemas ternarios basados en este binario y por lo tanto en el diseño y preparación de nuevos materiales con potencial demanda tecnológica. Por ello, se lleva a cabo el estudio y determinación del diagrama de fases en equilibrio, en concreto para la región rica en Bi₂O₃, ya que como se ha indicado con anterioridad dicha región del diagrama binario es la que presenta mayores discrepancias.

Al iniciar este trabajo, el diagrama de fases en equilibrio para la región rica en Bi₂O₃ recogido en la bibliografía correspondía al sugerido por Safronov y col.,¹ Fig. IV.1, donde se destaca la existencia de un compuesto con estequiometría 24Bi₂O₃·ZnO, de estructura cúbica centrada en el cuerpo y de fusión incongruente a 750°C, junto con la existencia de un eutéctico a 740°C, para una composición con relación molar Bi₂O₃/ZnO 6:1.

Muy recientemente Guha y col.² Fig. IV.2, proponen un diagrama de fases en equilibrio para la región rica en Bi₂O₃ donde se señala la existencia de un compuesto con estequiometría 19Bi₂O₃·ZnO así como la existencia de una región de solución sólida γ y proponen la existencia del eutéctico binario entre las fases Bi₃₈ZnO₅₈ y ZnO para una composición cercana al 25% en moles de ZnO.

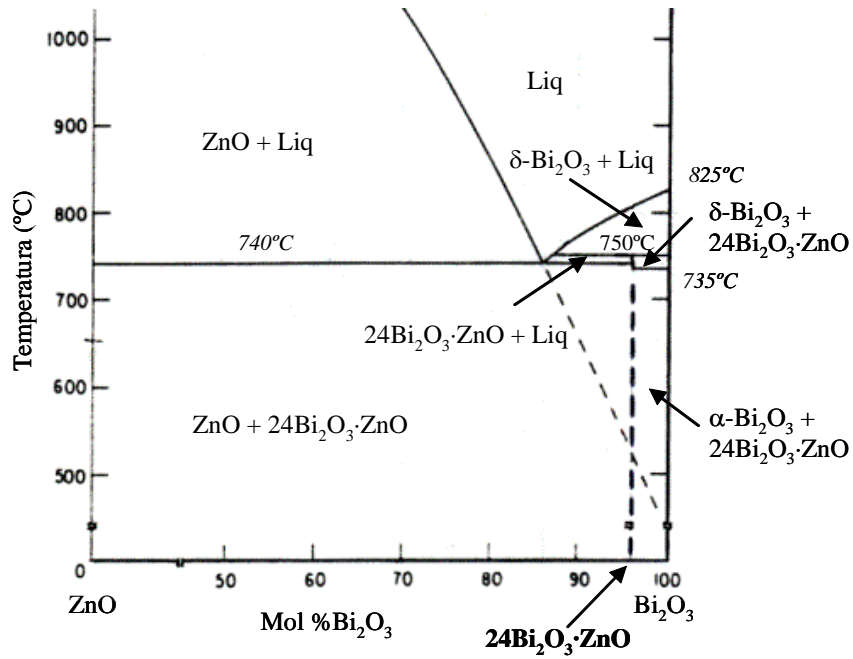


Figura IV.1. Diagrama de equilibrio de fases Bi₂O₃-ZnO, según Safronov y col.¹

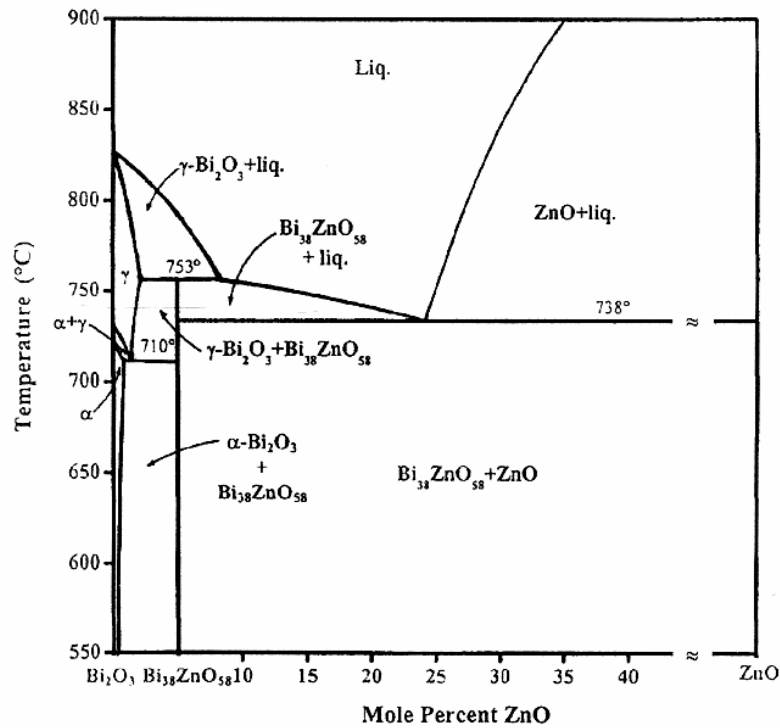


Figura IV.2. Diagrama de equilibrio de fases Bi₂O₃-ZnO propuesto por Guha y col.²

A continuación se presentan las composiciones objeto de estudio para la determinación de la región rica en Bi₂O₃ del sistema binario ZnO-Bi₂O₃ llevadas a cabo dentro de este

trabajo. Señalar que se toma como referencia para la nomenclatura de los diferentes campos, el sistema binario propuesto por Safronov y col. aunque algunas de las composiciones formuladas también nos van a permitir estudiar los diferentes campos propuestos por Guha y col. con respecto al diagrama de Safronov.

IV.2 SELECCIÓN DE COMPOSICIONES

Las composiciones formuladas y las diferentes temperaturas de tratamiento para las distintas composiciones aparecen reflejadas en la tabla que se muestra a continuación.

Temperatura (°C)	Nomenclatura	Composición (%mol)	
		Bi ₂ O ₃	ZnO
720, 740, 760	C1	99.00	1.00
720, 740, 760	C2 (24Bi ₂ O ₃ ·ZnO)	96.00	4.00
720, 740, 760	C3	95.00	5.00
720, 745	C4	92.00	8.00
720, 745	C5	88.75	11.25
745, 735	C6 (Eutectico)	85.70	14.30

Tabla IV.1. Composiciones formuladas para determinar los campos de coexistencia en función de la temperatura, para la región rica en Bi₂O₃ del sistema Bi₂O₃-ZnO.

Las distintas composiciones están formuladas en los diferentes campos de coexistencia de fases propuestos por Safronov y col. llevándose a cabo diferentes tratamientos térmicos para su estudio, como se muestra en la figura IV.3

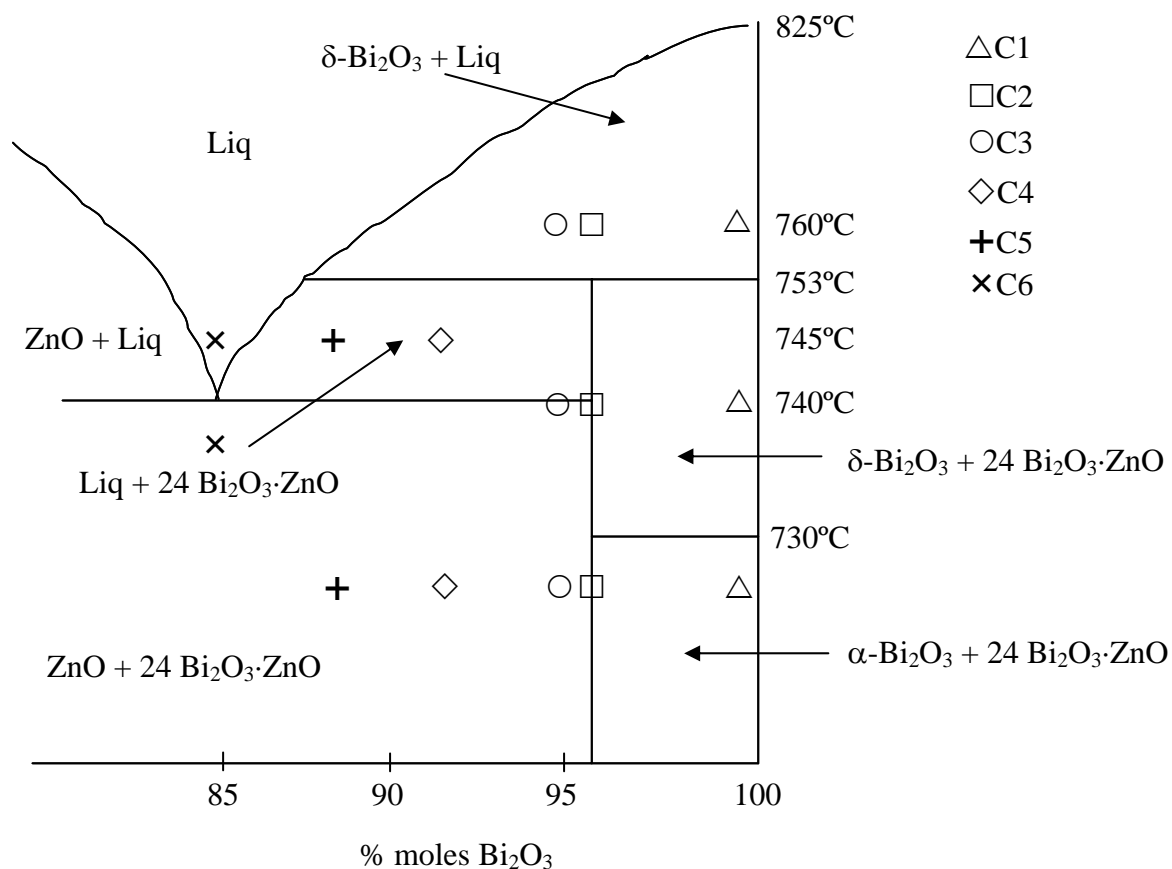


Figura IV.3. Composiciones formuladas en la región rica en Bi₂O₃ para el estudio del diagrama de fases en equilibrio ZnO-Bi₂O₃.

Señalar que la composición C1 según la temperatura se localiza en los campos de coexistencia de fases que presentan las mayores discrepancias entre la propuesta de Safronov y la de Guha. Por lo tanto, el estudio de dicha composición nos va a permitir simultáneamente corroborar si las propuestas de Guha son correctas.

IV.3 DETERMINACIÓN DE LOS CAMPOS DE COEXISTENCIA DE FASES; ESTUDIO ISOPLETEL

IV.3.1 Campo de coexistencia de las fases [α-Bi₂O₃ y 24Bi₂O₃·ZnO]

Se han formulado las composiciones C1 y C2 para establecer la extensión del campo de estabilidad de las fases [α-Bi₂O₃ y 24Bi₂O₃·ZnO], el cual según Safronov y col. se extendía hasta un 4% en moles de ZnO y 730°C (Fig IV.1). La composición C2 corresponde con la formulación estequiométrica del compuesto 24Bi₂O₃·ZnO. Los

resultados de DRX para estas composiciones tratadas a 720°C se muestran en la Fig IV.4.

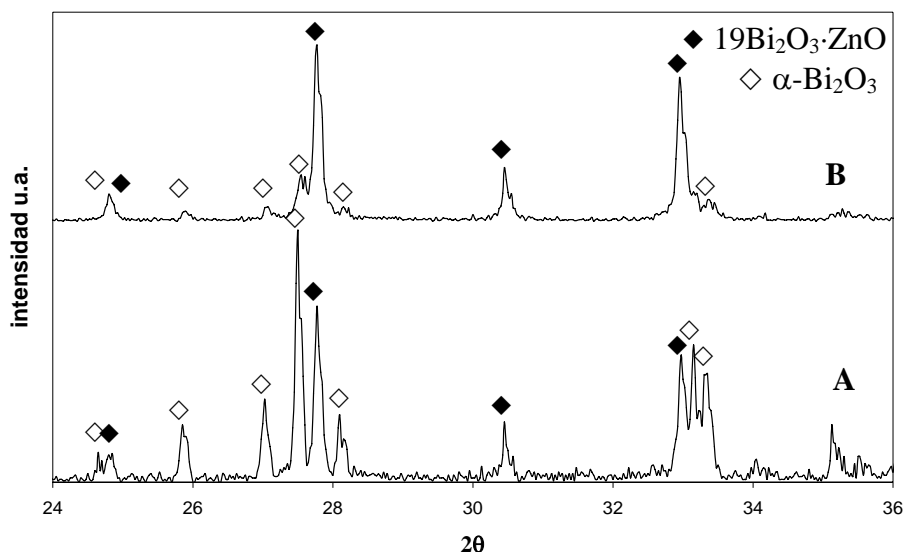


Figura IV.4. Difractogramas de rayos X de las composiciones C1(A) y C2 (B) tratadas a 720°C durante 82h.

Como puede verse en la figura anterior, el difractograma de rayos X de la muestra C2 indica que las fases estables que existen en equilibrio para esta composición son realmente las fases α -Bi₂O₃ (JCPDS 71-065) y como fase principal 19Bi₂O₃·ZnO (Bi₃₈ZnO₅₈) (JCPDS 42-0183), en lugar del compuesto 24Bi₂O₃·ZnO (Bi₄₈ZnO₇₃) (JCPDS 26-0230), reflejado hasta ahora en la bibliografía si exceptuamos la propuesta de Guha y col. la cual coincide en el tiempo con el desarrollo de este trabajo.

Para la muestra C1 se obtienen las mismas fases; α -Bi₂O₃ y 19Bi₂O₃·ZnO, donde la fase mayoritaria es α -Bi₂O₃. Por lo tanto, las muestras C1 y C2 a esta temperatura pertenecen al mismo campo, donde coexisten como fases estables en equilibrio α -Bi₂O₃ y 19Bi₂O₃·ZnO. Basándonos en estos resultados obtenidos se deduce que el límite del campo de coexistencia de las fases α -Bi₂O₃ y 19Bi₂O₃·ZnO es menor que la relación molar Bi₂O₃/ZnO 96/4, la cual corresponde a la formulación estequiométrica del compuesto “24Bi₂O₃·ZnO”. Por lo tanto, el campo de coexistencia de las fases α -Bi₂O₃ y 19Bi₂O₃·ZnO se extiende hasta una relación molar Bi₂O₃/ZnO 95/5, cuyo límite corresponde a la composición estequiométrica 19Bi₂O₃·ZnO. Como consecuencia de los resultados obtenidos por difracción de rayos X para la composición C2 y con objeto de

corroborar que en realidad dicha composición no es monofásica sino que corresponde a las fases 19Bi₂O₃·ZnO y Bi₂O₃ se lleva a cabo el análisis térmico diferencial (ATD) de las composiciones C2, C3 (composición estequiométrica 19Bi₂O₃·ZnO) y del Bi₂O₃ puro (Figura IV.5).

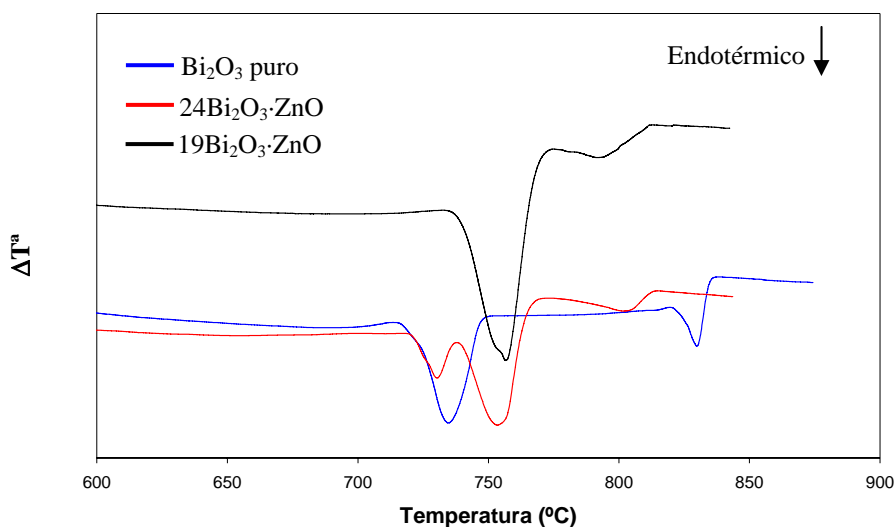


Figura IV.5. ATD del Bi₂O₃ puro (azul), de las muestras C2 (24Bi₂O₃·ZnO) (rojo) y C3 (19Bi₂O₃·ZnO) (negro)

El ATD del Bi₂O₃ puro presenta dos picos endotérmicos; uno a 730°C correspondiente a la transformación polimórfica de la fase monoclinica α estable a baja temperatura a la fase cúbica δ estable a alta temperatura, y un segundo pico endotérmico correspondiente a su fusión a 825°C, de acuerdo con la bibliografía³. La muestra C2 presenta 3 picos endotérmicos, siendo el primero de ellos a 730°C, lo que corresponde a la transición entre los dos polimorfos estables del óxido de bismuto, de acuerdo con el ATD del Bi₂O₃ puro. Esto confirma los resultados obtenidos por DRX y por lo tanto la composición C2 no puede ser monofásica, ya que ambos análisis verifican la presencia de Bi₂O₃ libre. Por otra parte, la composición C3 muestra dos picos endotérmicos y no presenta el pico endotérmico correspondiente a la transformación entre los polimorfos estables de baja y de alta temperatura del Bi₂O₃ puro. Por lo tanto, el ATD muestra que la composición C3 es monofásica y que dicho compuesto compuesto funde incongruentemente a 753°C, para dar lugar a un líquido y a otro sólido. La fusión completa de este compuesto tiene lugar en el entorno de 800°C.

Por lo tanto, a partir de ahora la nomenclatura de los diferentes campos de coexistencia de fases propuestos por Safronov contienen como fase estable en equilibrio la fase 19Bi₂O₃·ZnO en lugar de la fase 24Bi₂O₃·ZnO.

IV.3.2 Campo de coexistencia de las fases [19Bi₂O₃·ZnO y ZnO]

Las composiciones formuladas para el estudio de esta región son C3, C4 y C5. Como se ha indicado anteriormente, la composición C3 corresponde al compuesto monofásico 19Bi₂O₃·ZnO y aunque para Safronov y col. esta composición estaría situada dentro del campo donde coexisten como fases estables en equilibrio 19Bi₂O₃·ZnO y ZnO dicha situación es errónea. La composición C3 marca la separación de los campos donde coexisten como fases en equilibrio 19Bi₂O₃·ZnO con α -Bi₂O₃ y 19Bi₂O₃·ZnO y ZnO. Para las composiciones C4 y C5 coexisten como fases en equilibrio 19Bi₂O₃·ZnO y ZnO. Mediante DRX se identifica únicamente la fase 19Bi₂O₃·ZnO debido a que la pequeña cantidad de fase ZnO no permite su detección mediante dicha técnica de caracterización. La presencia de la fase ZnO para ambas muestras se observa mediante MEB (Fig IV.6) y se confirma mediante análisis por EDS.

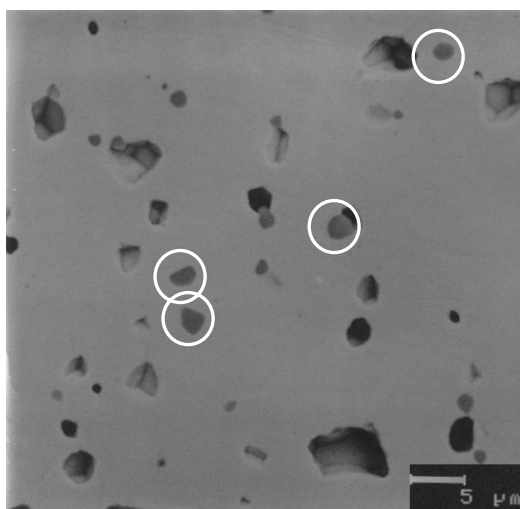


Figura IV.6. Micrografía de MEB de la muestra C4, donde se confirma la existencia de la fase ZnO (O) detectada por EDS.

Por lo tanto, y a modo de resumen de los resultados obtenidos hasta este punto señalar que: las muestras C1 y C2 forman parte del mismo campo bifásico donde

coexisten como fases estables en equilibrio 19Bi₂O₃·ZnO y α-Bi₂O₃, y que este campo se extiende hasta 730°C (temperatura para la transición polimórfica α-δ del Bi₂O₃). La muestra C3 corresponde al límite del campo, cuya composición corresponde al compuesto 19Bi₂O₃·ZnO. Esta fase desaparece a 753°C por fusión incongruente dando lugar a líquido y a la fase δ-Bi₂O₃. Las composiciones C4 y C5 corresponden al campo donde coexisten como fases estables en equilibrio 19Bi₂O₃·ZnO y ZnO. Este último campo se extiende hasta 740°C (temperatura del eutéctico).

IV.3.3 Campo de coexistencia de las fases [19Bi₂O₃·ZnO y δ-Bi₂O₃]

Según los resultados anteriores de DRX y de ATD, existe como fase en equilibrio el compuesto 19Bi₂O₃·ZnO en lugar del 24Bi₂O₃·ZnO, por lo tanto cabe esperar para este campo que coexistan como fases estables en equilibrio la fases 19Bi₂O₃·ZnO y δ-Bi₂O₃ y que dicho campo se extienda hasta 753°C (temperatura de la fusión incongruente de la fase 19Bi₂O₃·ZnO; según los resultados de ATD, Figura IV.5). La extensión de dicho campo tendría lugar para una composición de ZnO ≤ 5 mol %.

En la figura Figura IV.7 se representan los difractogramas de rayos X para las muestras formuladas en este campo.

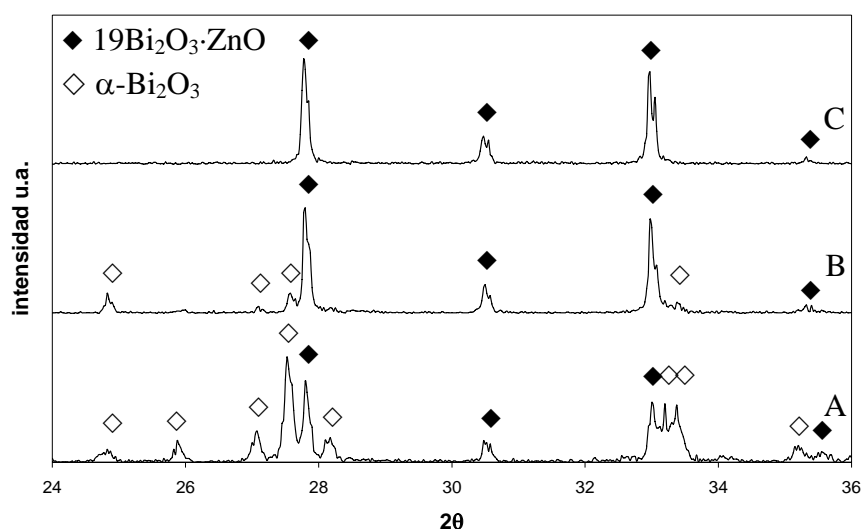


Figura IV.7. Difractograma de rayos X de las muestras C1(A), C2(B) y C3 (C) tratadas a 740°C.

Según los resultados obtenidos para las muestras tratadas en el campo de coexistencia de las fases 19Bi₂O₃·ZnO y δ-Bi₂O₃, nuevamente se confirma que la

composición C3 es una composición monofásica. Por otra parte como indican los resultados obtenidos para las composiciones C1 y C2 resulta imposible congelar la fase polimórfica estable de alta temperatura del Bi₂O₃, la fase δ , con independencia de que el quenching se efectue en aire, agua o nitrógeno líquido. Esto indica que la fase δ puede coexistir como fase estable en este campo para estas temperaturas, de acuerdo con los resultados de ATD y con la literatura pero sin embargo no ha sido posible congelarla.

Por otra parte y en discrepancia con el diagrama propuesto por Guha y col. (fig. IV.2) no se observa la solución sólida γ -Bi₂O₃ como única fase, como se esperaría para la composición C1. Tampoco coexiste dicha solución sólida con la fase 19Bi₂O₃·ZnO, campo en el que se localizaría la composición C2, para temperaturas entre 710 y 753°C, según propone este autor.

IV.3.4 Campo de coexistencia de las fases [19Bi₂O₃·ZnO y líquido]

Este campo de acuerdo con todo lo anterior se extenderá desde concentraciones $\geq 5\%$ moles de ZnO para una temperatura de 753°C (fusión incongruente de la fase 19Bi₂O₃·ZnO) hasta la composición del punto eutéctico a 740°C. Según Guha el punto eutéctico se corresponde con un 25% moles de ZnO, siendo para Safronov este valor de aproximadamente 14.3% moles de ZnO.

Para estudiar este campo se han tratado las muestras C4 y C5 a 745°C. Los resultados de los diferentes espectros de DRX se muestran en la figura IV.8.

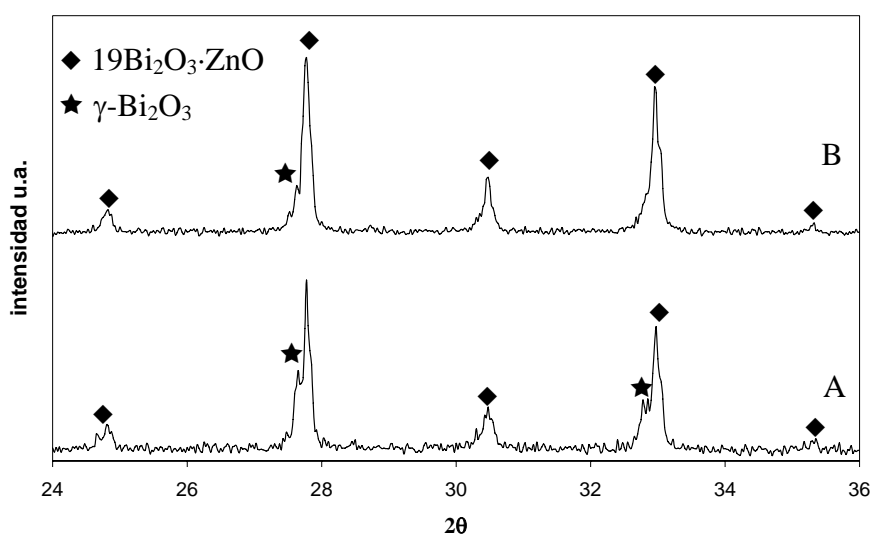


Figura IV.8. Difractogramas de rayos-X de las muestras C4(A), y C5(C) tratadas a 745°C.

Como puede verse en la figura anterior los resultados de difracción de Rayos X indican que para ambas composiciones coexisten las fases γ -Bi₂O₃ y 19Bi₂O₃·ZnO. Según los resultados obtenidos la fase γ -Bi₂O₃ está relacionada con la presencia de fase líquida. Esta fase γ -Bi₂O₃ aparece a partir de la cristalización del líquido y se estabiliza por la presencia de ZnO. El líquido no se congela sino que cristaliza en γ -Bi₂O₃ + 19Bi₂O₃·ZnO, aunque dicha fase γ no es la fase estable en equilibrio. Por lo tanto al desplazarnos hacia composiciones más ricas en ZnO es posible obtener la fase γ -Bi₂O₃. Como consecuencia de la fusión del eutéctico queda libre ZnO que puede entrar en la red del Bi₂O₃ dando lugar a la solución sólida γ -Bi₂O₃ y que se estabiliza por la presencia de ZnO durante el enfriamiento.

IV.3.5 Campo de coexistencia de las fases [δ -Bi₂O₃ y líquido]

Para la región más rica en Bi₂O₃ (Bi₂O₃ > 87% moles) y temperatura mayor de 750°C, coexisten como fases en equilibrio δ -Bi₂O₃ y líquido. Como se ha señalado con anterioridad, la fase 19Bi₂O₃·ZnO funde incongruentemente a 753°C según los resultados de ATD mostrados en la figura IV.5. La fusión completa de cada composición determinará la línea de *liquidus* del campo. Para llevar a cabo el estudio de esta región del diagrama de fases se trataron diferentes muestras por encima de 753°C. La figura IV.9 muestra los resultados obtenidos para dichas muestras.

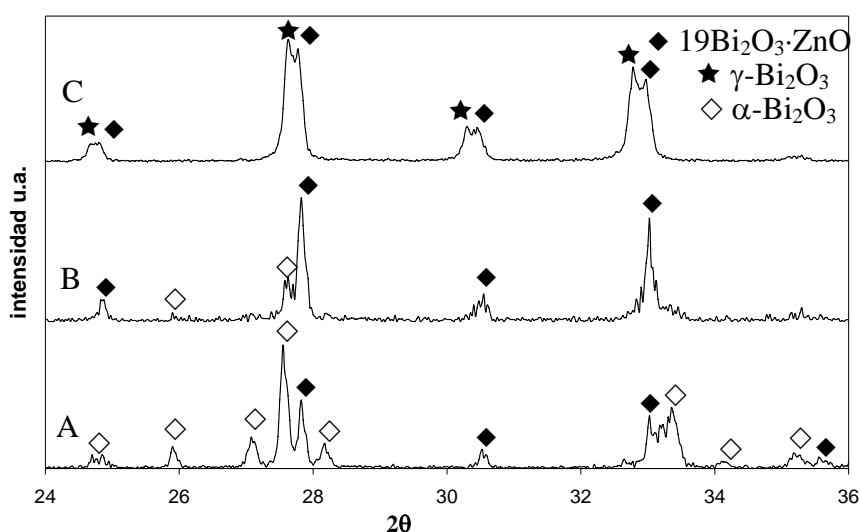


Figura IV.9. Difractogramas de rayos X de las muestras C1(A), C2 (B) y C3 (C) tratadas a 760°C.

Según muestran los difractogramas anteriores, los resultados experimentales obtenidos confirman los resultados obtenidos para el campo donde coexistían como fases estables en equilibrio las fases 19Bi₂O₃·ZnO y líquido, es decir, la fase γ -Bi₂O₃ cristaliza a partir del líquido en presencia de ZnO ya que éste permite la estabilización de dicha fase. Esta afirmación se corrobora con el resultado obtenido para la composición más rica en ZnO, en este caso la composición C3. Es decir, es necesario que exista un contenido mínimo de ZnO en la composición para que en el momento de la aparición de fase líquida se produzca la aparición de la fase γ -Bi₂O₃. Del mismo modo puede resolverse que al aumentar el contenido en Bi₂O₃ en las composiciones ya no aparece la fase γ -Bi₂O₃ sino que aparece la fase α -Bi₂O₃, por la imposibilidad de congelar el polimorfo estable de alta temperatura del Bi₂O₃. Por lo tanto, la fase γ -Bi₂O₃ es una fase metaestable que se forma a partir de la cristalización del líquido en presencia de ZnO. La figura IV.10 muestra la microestructura de la muestra C2 enfriada desde 760°C confirmando la presencia de fase líquida en este campo.

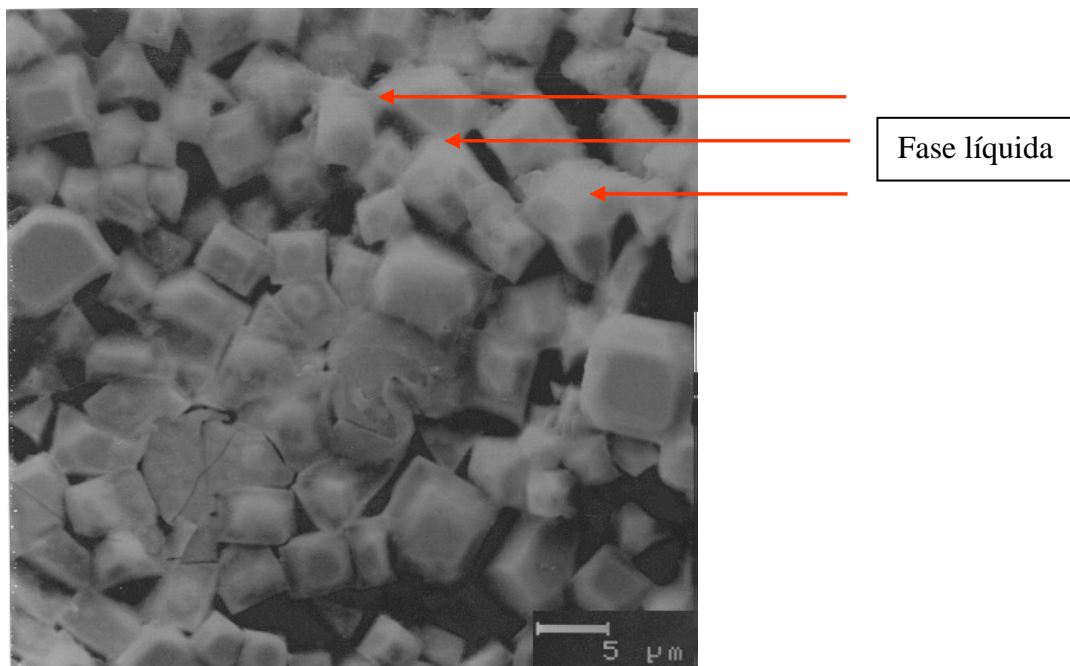


Figura IV.10. Micrografía de MEB para la muestra C2 tratada a 760°C.

Cabe destacar que en ningún caso se consigue congelar la fase estable de alta temperatura δ -Bi₂O₃, al igual que ha ocurrido con anterioridad en el caso del estudio del campo donde coexistían como fases estables en equilibrio las fases 24Bi₂O₃·ZnO y δ -

Bi₂O₃. Esto sugiere una vez más la imposibilidad de congelar las fases presentes a alta temperatura debido a sus cinéticas de transformación en el polimorfo estable de baja temperatura α o en la formación de la fase metaestable γ -Bi₂O₃ a partir de la fase líquida en presencia de ZnO, como se pone de manifiesto para la composición que contiene mayor cantidad de ZnO (C3). Además de esto hay que señalar que en todos los casos en las muestras congeladas se identifica la fase 19Bi₂O₃·ZnO cuando dichas muestras han sido tratadas a 760°C, es decir, a temperatura superior a la temperatura de fusión de dicha fase (753°C). Una posible explicación a este resultado experimental puede ser consecuencia de que el “quenching” no sea efectivo, es decir que la cinética de la reacción peritética sea tan rápida que impida congelar las fases de alta temperatura (fase líquida y δ) dando lugar a α -Bi₂O₃ y 19Bi₂O₃·ZnO. También puede ocurrir que el líquido no se congele, es decir que la cinética de cristalización del líquido sea muy rápida, dando lugar a las fases 19Bi₂O₃·ZnO y α -Bi₂O₃.

Debido a la diversidad de los resultados obtenidos por DRX para los campos donde coexisten las fases δ -Bi₂O₃-líquido y 24Bi₂O₃·ZnO- δ -Bi₂O₃ se llevó a cabo el estudio por termodifracción de neutrones de la composición C2 (estequiometría 24Bi₂O₃·ZnO), con el objetivo de estudiar el rango de temperaturas donde existe el polimorfo estable de alta temperatura del Bi₂O₃ (fase δ) así como detectar la existencia de la fase γ -Bi₂O₃ (solución sólida).

IV.4 ESTUDIO POR TERMODIFRACCIÓN DE NEUTRONES DE LA COMPOSICIÓN C2 (COMPOSICIÓN ESTEQUIOMÉTRICA “24Bi₂O₃·ZnO”)

El estudio mediante termodifracción de neutrones del proceso de reacción para la composición C2 se llevó a cabo sobre la muestra previamente tratada a 695°C-48h con el objetivo de formar previamente la fase 19Bi₂O₃·ZnO y de este modo poder seguir la evolución del sistema partiendo de las fases 19Bi₂O₃·ZnO y α -Bi₂O₃ completamente formadas. Esto es así porque el ensayo de termodifracción es rápido y sería difícil seguir la evolución de las diferentes fases si estas no han acabado de formarse. La figura IV.11 muestra el difractograma de DRX para la composición inicial tratada a 690°C-48h donde se confirma que la composición C2, corresponde en realidad a las fases Bi₃₈ZnO₅₈ (19Bi₂O₃·ZnO) y α -Bi₂O₃, como por otra parte se ha visto con anterioridad en el estudio de los diferentes campos de coexistencia de fases para el sistema binario.

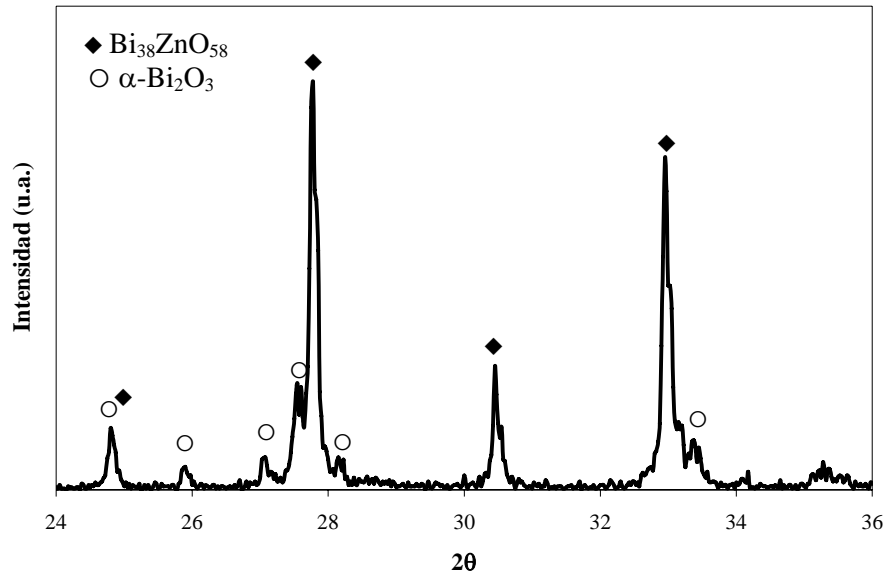


Figura IV.11. Difractograma de RX para la composición de partida (C2) tratada a 690°C-48h.

Tras el tratamiento a 695°C-48h, el polvo fue prensado isostáticamente a 200MPa, en probetas con una altura de 5cm y 0.5cm de diámetro. El tratamiento térmico en la termodifracción de neutrones consistió en un calentamiento a 10°C/min hasta 650°C, dado que la fase 19Bi₂O₃·ZnO había sido formada previamente y desde esta temperatura hasta 765°C con un velocidad de calentamiento de 2°C/min, con el fin de analizar con más detalle el margen de temperaturas donde ocurren las distintas transformaciones. Se realizaron paradas de 20min a 720°C y de 10min a 765°C (T^a max), ambas en el calentamiento, y de 40min a 700°C en el enfriamiento. Se registraron espectros de difracción de neutrones a temperatura ambiente y cada 2.5min en las paradas a 720°C y a 765°C durante la etapa de calentamiento. Del mismo modo se registró completamente el enfriamiento con medidas igualmente cada 2.5min. El paso que se empleó fue de 0.2° en el rango de ángulos 2θ de 10-90°. La longitud de onda de los neutrones es de 2.514Å. Los espectros de difracción de neutrones registrados fueron transformados mediante el Software Noesys⁷ para obtener diagramas de intensidad de difracción en función del ángulo de difracción y la temperatura, I(2θ, T^a).

Los difractogramas de neutrones han sido transformados teniendo en cuenta las longitudes de onda de la difracción de neutrones y de la difracción de Rayos-X de tal modo que los picos obtenidos por termodifracción de neutrones coincidan en el ángulo 2θ con los obtenidos por difracción de rayos-X, lo cual facilita la identificación de los

picos ya que permite el empleo de los mismos patrones de identificación de fases empleados en DRX.

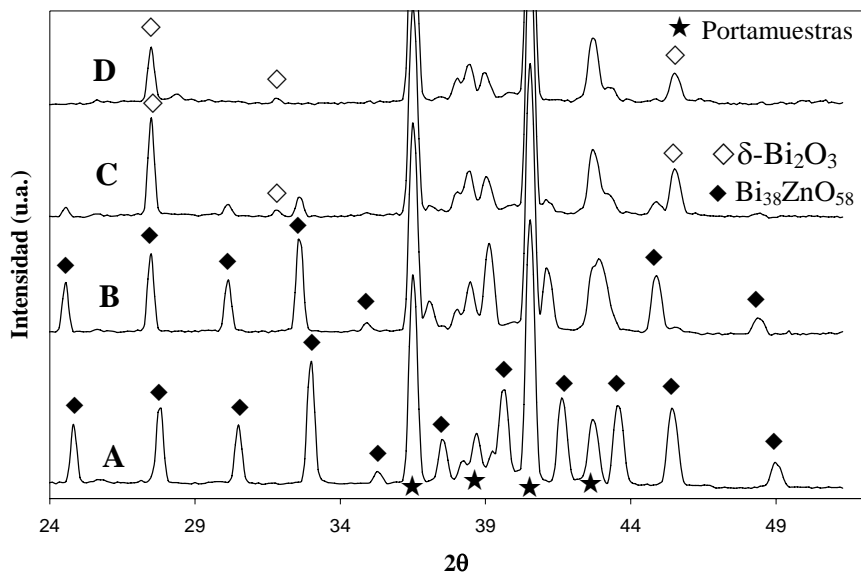


Figura IV.12 Difractograma de neutrones para la composición C2 en la etapa de calentamiento. A) T^a amb, B) 720°C, C) 765°C-0min y D) 765°C-10min.

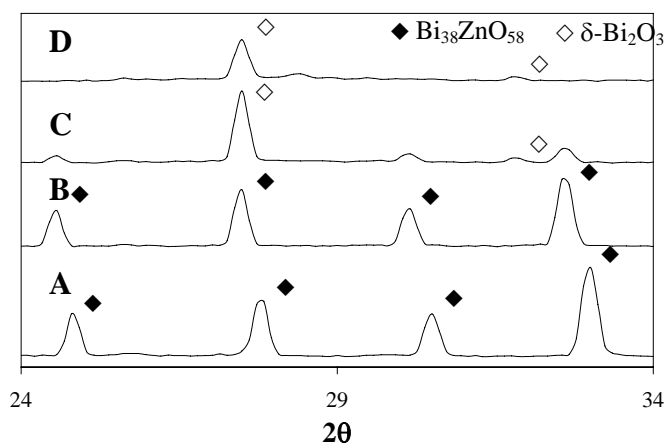


Figura IV.13. Intervalo de interés del difractograma de neutrones para la composición C2 en la etapa de calentamiento. A) T^a amb, B) 720°C, C) 765°C-0min y D) 765°C-10min.

En la zona ampliada del difractograma se puede ver con detalle el desplazamiento a ángulos más bajos de todos los picos como consecuencia de la dilatación térmica. Por otra parte se confirma la fusión incongruente de la fase $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$, dando lugar a un líquido y óxido de bismuto libre, que a esta temperatura corresponde a $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, según los patrones de difracción y de acuerdo con la bibliografía. Con estos resultados se confirma la existencia de la fase polimórfica

estable a alta temperatura δ para temperaturas superiores a 730°C (transformación polimórfica) así como que la fase cúbica δ no se puede congelar, observándose a temperatura ambiente el polimorfo estable de baja temperatura, α -Bi₂O₃ monoclinico. Por otra parte se confirma que no se forma la solución sólida γ -Bi₂O₃ como fase estable a alta temperatura para un rango de composiciones con ZnO \leq 5 mol% como propone Guha y col. Este autor propone para este rango de composiciones un campo que se extiende desde 710° hasta 753°C donde coexisten como fases en equilibrio γ -Bi₂O₃ y Bi₃₈ZnO₅₈ y otro campo para temperaturas por encima de 753°C donde coexisten la fase γ -Bi₂O₃ y el líquido. Esta fase γ -Bi₂O₃ presenta un patrón de difracción de rayos X muy parecido a la fase Bi₃₈ZnO₅₈, siendo éste el origen de la duda en cuanto a que la fase que estamos identificando sea la solución sólida γ -Bi₂O₃ o la fase 19Bi₂O₃·ZnO. Ambas fases presentan estructura silenita, con empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo, donde la única diferencia radica en que como consecuencia de la incorporación de Zn²⁺ en la red del óxido de bismuto, tiene lugar la formación de la solución sólida y se producen variaciones muy ligeras de las distancias interplanares dando lugar a un pequeño desplazamiento de todos los picos a ángulos más bajos. Como se ha dicho anteriormente en difracción de neutrones las medidas se realizan “in situ” pudiendo existir errores de interpretación que hagan difícil distinguir entre una solución sólida y el desplazamiento térmico de los picos de una fase en concreto, consecuencia de las vibraciones de los átomos en la red. En el caso que nos ocupa si se formara la solución sólida γ -Bi₂O₃, cuando se produce la fusión completa de la fase mayoritaria Bi₃₈ZnO₅₈, una vez transcurridos 10min desde que se alcanza la temperatura máxima (765°C) en la figura IV.13 se podrían identificar los picos correspondientes a la solución sólida sin ningún género de dudas independientemente del efecto térmico sobre los picos, ya que al ser la única fase cristalina presente no habría posibilidad de solapamiento entre picos de ambas fases. Como puede verse en la figura IV.13, cuando desaparece por fusión la fase Bi₃₈ZnO₅₈ no hay señal de ninguna otra fase en los ángulos referidos, exceptuando el pico que corresponde al δ -Bi₂O₃. Por lo tanto, mediante el estudio por termodifracción de neutrones se puede asegurar que para la composición C2, en todo el rango de temperaturas estudiado, no se forma la solución sólida γ -Bi₂O₃ como fase estable en equilibrio. Como se ha señalado con anterioridad, la fase γ -Bi₂O₃ es metaestable y aparece en la cristalización de la fase líquida, siempre en presencia de ZnO que contribuye a estabilizar dicha fase. La información obtenida por difracción de

neutrones nos permite explicar los resultados obtenidos; la fase α -Bi₂O₃ se obtiene como consecuencia de la imposibilidad de congelar la fase δ -Bi₂O₃, la solución sólida γ -Bi₂O₃ se forma por cristalización del líquido en presencia de ZnO y en todos los casos queda claro que la solución sólida γ -Bi₂O₃ no existe como fase estable en equilibrio.

IV.5 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DEL PUNTO EUTÉCTICO

Según el diagrama de Safronov¹ el punto eutectico (740°C) se localiza para una composición 85.70% moles de Bi₂O₃-14.30% moles de ZnO, que corresponde a una relación molar 6Bi₂O₃·ZnO. Para corroborar los datos correspondientes a la composición del punto eutético se formuló la composición C6, la cual se corresponde con la composición propuesta por Safronov para el punto eutectico. La evolución de dicha composición se llevó a cabo mediante estudios de difracción de Rayos-X y ATD y fue caracterizada microestructuralmente por MEB.

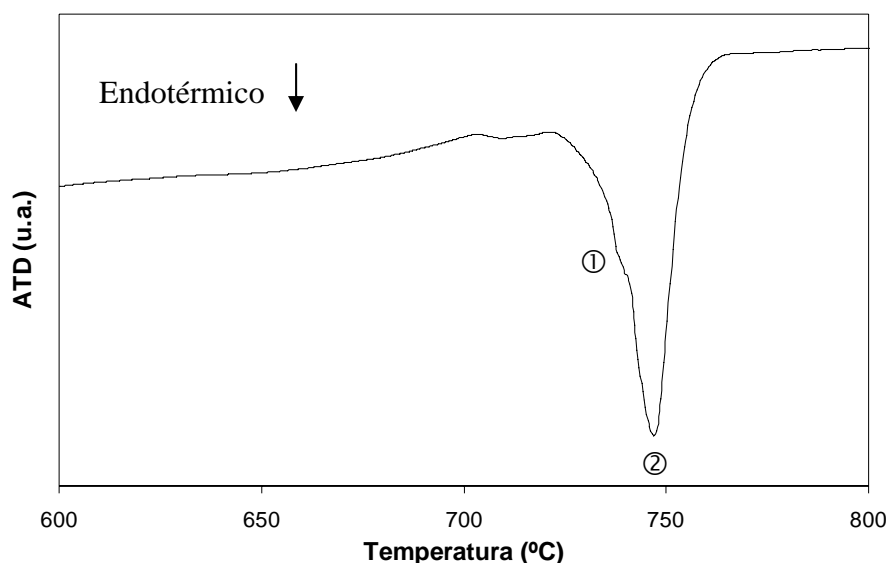


Figura IV.14. ATD de la muestra C6, correspondiente a la composición 6Bi₂O₃·ZnO propuesta por Safronov como la composición del eutético.

La figura IV.14 muestra el ATD para la composición (C6) correspondiente al eutectico propuesto por Safronov y col. Los resultados de ATD indican que la composición 6Bi₂O₃·ZnO no se corresponde exactamente con la composición del eutético ya que se pueden identificar 2 picos endotérmicos, casi solapados. El primer pico a 740°C (①) corresponde a la fusión del eutético y el segundo, en el entorno de 750°C (②) corresponde a la fusión incongruente de la fase 9Bi₂O₃·ZnO.

La muestra C6 fue tratada a 745°C durante 1 hora para su fusión, a continuación se enfrió muy lentamente hasta 735°C, permaneciendo a esta temperatura 48h para permitir la cristalización del eutéctico, y realizando finalmente el quenching. El análisis por MEB de la muestra anterior (C6) después de permitir la cristalización confirma los resultados obtenidos por ATD, identificándose dos fases bien diferenciadas; una fase minoritaria que se corresponde con la cristalización característica de un eutéctico, en nuestro caso (19Bi₂O₃·ZnO + ZnO) y como fase mayoritaria 19Bi₂O₃·ZnO.

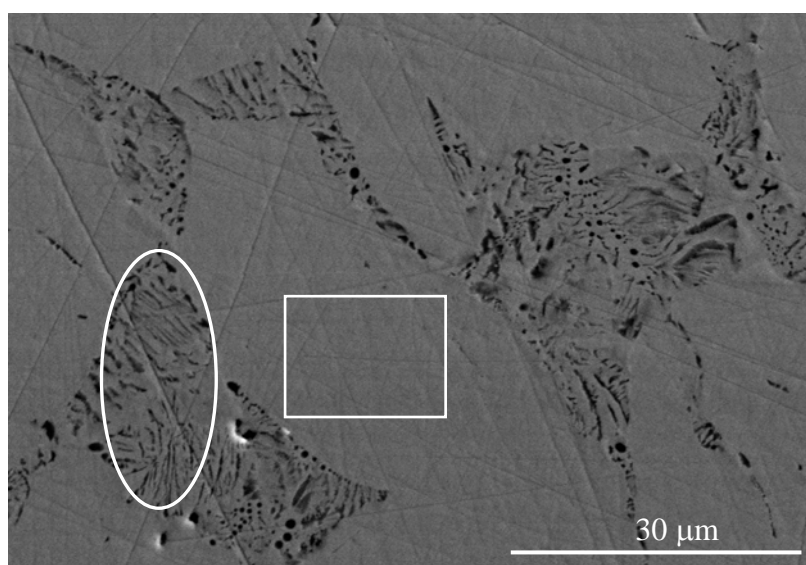


Figura IV.15. Micrografía de MEB para la muestra C6 (6Bi₂O₃·ZnO) tratada a 745°C-1h, enfriada hasta 735°C en 24h y tiempo de permanencia a esta temperatura de 48h.
Fase 19Bi₂O₃·ZnO (□), Eutéctico (○).

Según los resultados anteriores la composición con estequiometría 6Bi₂O₃·ZnO (C6) no se corresponde con la composición del eutéctico. Como consecuencia de esto se preparó la composición con relación molar Bi₂O₃/ZnO (%): 75/25, propuesta recientemente por Guha y col. como la composición del eutéctico.

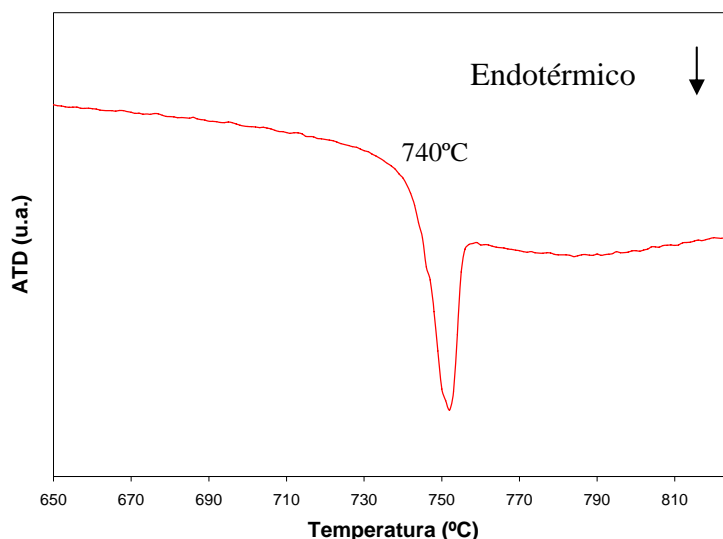


Figura IV.16. ATD para la composición con 75% moles Bi₂O₃-25% moles de ZnO.

De acuerdo con el resultado del ATD (Fig. IV.16) podemos concluir que la composición real del eutéctico es la propuesta por Guha y col. es decir, 75% moles de Bi₂O₃-25% moles de ZnO. El único pico obtenido (endotérmico) es muy ancho, aunque como puede verse en la figura anterior la fusión tiene lugar en el entorno de 740°C, de acuerdo con la propuesta de Guha y col.

El estudio del diagrama de fases en equilibrio para el sistema binario ZnO-Bi₂O₃ ha permitido determinar la existencia de una nueva fase con estructura silenita con estequiometría 19Bi₂O₃·ZnO (Bi₃₈ZnO₅₈), de fusión incongruente, en lugar de la fase 24Bi₂O₃·ZnO, reflejada hasta ahora en la bibliografía a propuesta de Safronov y col.¹ Por lo tanto en todos los campos de coexistencia de fases propuestos por Safronov, en lugar de coexistir como fase estable en equilibrio la fase 24Bi₂O₃·ZnO en realidad la fase existente es la fase 19Bi₂O₃·ZnO. Por otra parte, se ha confirmado la presencia a alta temperatura de la fase δ del Bi₂O₃, fase imposible de congelar mediante quenching. Así mismo y en contradicción con lo propuesto por Guha y col.² no hay ninguna región donde exista como fase estable en equilibrio la solución sólida γ-Bi₂O₃. La fase γ-Bi₂O₃ es metaestable y aparece a partir de la cristalización de la fase líquida en presencia de ZnO, el cual estabiliza dicha fase. La composición real del eutéctico (75% moles Bi₂O₃-25% moles ZnO, 740°C) corresponde con la propuesta de Guha y col.

Basándonos en los resultados experimentales obtenidos, se propone el diagrama de fases en equilibrio de la figura IV.17 para la región rica en Bi₂O₃ del sistema binario ZnO-Bi₂O₃.

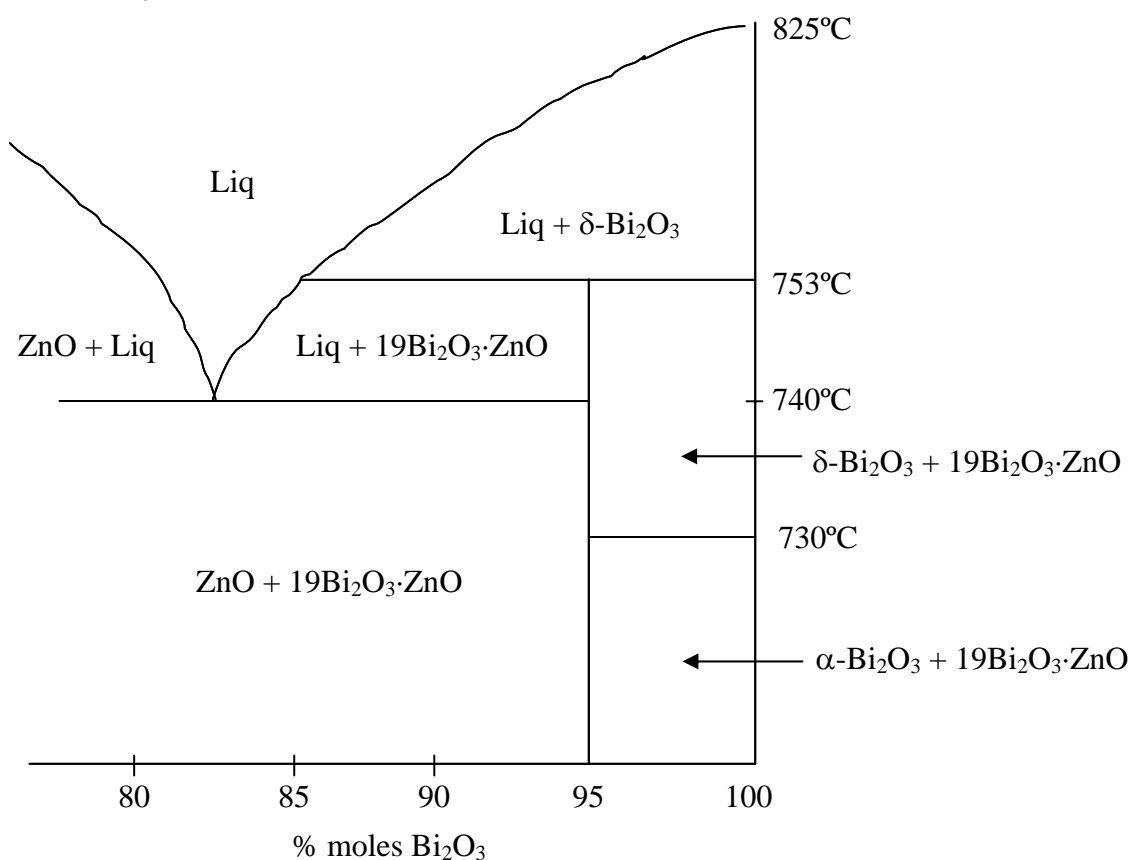


Figura IV.17. Diagrama de fases propuesto para la región rica en Bi₂O₃ del diagrama binario ZnO-Bi₂O₃.

IV.6 CONCLUSIONES

El estudio de los diferentes campos de coexistencia de fases en equilibrio para la región rica en Bi₂O₃ del sistema binario ZnO-Bi₂O₃ ha permitido determinar que la fase que coexiste en equilibrio es 19Bi₂O₃·ZnO en lugar de la fase 24Bi₂O₃·ZnO reflejada hasta este momento en la bibliografía.

Mediante termodifracción de neutrones se ha demostrado que la fase del Bi₂O₃ que coexiste en equilibrio a alta temperatura es la fase δ-Bi₂O₃ en lugar de la fase γ-Bi₂O₃. Igualmente se ha puesto de manifiesto la imposibilidad de congelar a temperatura ambiente el polimorfo estable de alta temperatura del Bi₂O₃, la fase δ.

Se han establecido los diferentes campos de coexistencia de fases para la región rica en Bi₂O₃ en el sistema binario ZnO-Bi₂O₃. Se descarta la existencia de la solución sólida γ -Bi₂O₃ y se corrobora la aparición de fase líquida a 740°C por la presencia de un eutéctico para una composición entorno a un 75% molar en Bi₂O₃.

En base a los resultados experimentales obtenidos se propone un nuevo diagrama de fases en equilibrio para la región rica en Bi₂O₃ del sistema binario ZnO-Bi₂O₃.

IV.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ G.M. Safronov, V.N. Batog, T.V. Stepanyuk y P.M. Fedorov. “*Equilibrium diagram of the bismuth oxide-zinc oxide system*”. Russ. J. Inorg. Chem **16** (3), 460-461 (1971).

² J.P. Guha, S. Kunej y D. Suvorov, “*Phase equilibrium relations in the binary system Bi₂O₃-ZnO*”. J. Mater. Sci. **39**, 911-918 (2004).

³ E.M. Levin y C.L. Mc Daniel “*Heats of transformations in bismuth oxide by differential thermal analysis*” J. Res. Natl. Bur. Stand: A. Phys. Chem. **69A**, N3 237-243 (1965).

CAPÍTULO V

***EVOLUCIÓN TÉRMICA DE MATERIALES DE LOS SISTEMAS
PSEUDOBINARIOS Bi_2O_3 - Sb_2O_3 Y ZnO - Sb_2O_3***

V. EVOLUCIÓN TÉRMICA DE MATERIALES DE LOS SISTEMAS PSEUDOBINARIOS $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ Y $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$

V.1. INTRODUCCIÓN

Varios compuestos de estos sistemas son empleados en electrónica, en fabricación cerámica y en la industria de los semiconductores. Los compuestos que implican a cationes de elementos con configuración electrónica ns^2 , como es el caso del Bi^{3+} y Sb^{3+} ocupan un lugar preferente en el uso como cerámicas eléctricas. Cabe destacar que los datos reflejados hasta el momento en la bibliografía sobre estos sistemas son escasos.

El objeto de este estudio es explicar la influencia del trióxido de antimonio en el polimorfismo del Bi_2O_3 así como determinar los diferentes compuestos binarios formados en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ según la región de composición. El conocimiento de los diferentes materiales formados en este sistema es importante para la posterior determinación del sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3(\text{Sb}_2\text{O}_5)$ así como en el diseño de las posibles estrategias para preparación de varistores basados en dicho sistema ternario. Este estudio llevará por tanto a describir las diferentes fases que coexisten en equilibrio en el intervalo de temperaturas de interés para estos materiales tanto para la región rica en Bi_2O_3 como para la región rica en Sb_2O_3 .

En lo que se refiere al sistema binario $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$, como se indicó en el capítulo I de este trabajo, en la bibliografía no existe ninguna referencia sobre el diagrama de fases en equilibrio. Sin embargo, sí hay información publicada sobre algunos compuestos dentro de este sistema, entre ellos, la fase ZnSb_2O_6 con estructura tipo trirutilo y diferentes fases con estructura tipo espinela: la fase estequiométrica con simetría ortorrómbica $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ y la no estequiométrica con simetría cúbica, $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$.

V.2 PSEUDOBINARIO $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$

V.2.1 Estudio térmico del sistema: materiales y estabilidad

En lo que se refiere al sistema binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$, y más en concreto a la región rica en Bi_2O_3 , los únicos estudios del diagrama de fases que aparecen reflejados

en la bibliografía y cuya información se detalla en el capítulo I, son los propuestos por Levin y Roth³⁶ y posteriormente por Tairi y col.¹²⁶ y Miyayama y col.¹²⁷ En lo que se refiere al empleo de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 como óxidos de partida, Levin y Roth señalan que se forman las mismas fases y únicamente el empleo de Sb_2O_5 rebaja la temperatura de la línea de solidus a 855°C . Miyayama y col. para estas composiciones muy ricas en Bi_2O_3 , señalan la existencia de una región de solución sólida con estructura cúbica centrada en el cuerpo correspondiente a la silenita $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Este polimorfo es la forma metaestable que aparece durante el enfriamiento de la fase estable de alta temperatura δ del Bi_2O_3 , y que se estabiliza por la adición de pequeñas cantidades de óxidos dopantes, como es el caso del ZnO , y que ya fue tratado en el capítulo IV. La figura V.1 recoge los diferentes materiales formados así como su estabilidad térmica para las temperaturas de interés en la región rica en Bi_2O_3 .

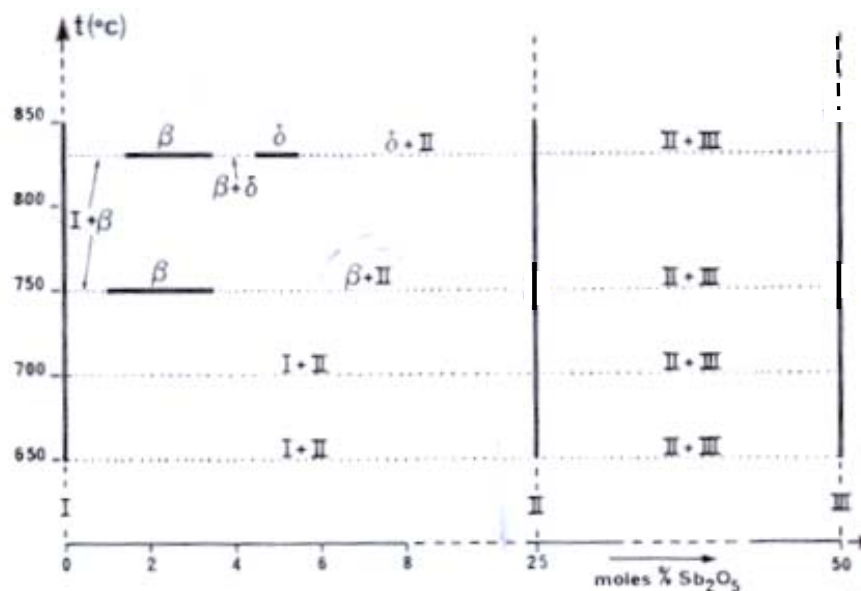


Figura V.1. Representación esquemática de las fases sólidas presentes en el seno del pseudobinario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiSbO}_4$ propuesto por Tairi y col.¹²⁶ para composiciones “quencheadas” a diversas temperaturas. (I: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$; II: Bi_3SbO_7 ; III: BiSbO_4). β y δ son fases no estequiométricas que han podido ser aisladas en el dominio de composición más rico en Bi_2O_3 .

Esta fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es estable hasta 550°C y su conductividad iónica aumenta para composiciones con hasta 2.5 mol % de Sb_2O_3 , y después disminuye. La fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ contiene muchas vacantes de oxígeno y la incorporación de iones Sb^{5+} a los huecos

tetraédricos afecta a la concentración de vacantes de oxígeno efectivas para la conducción.

En cuanto a la región rica en Sb_2O_3 únicamente Turkoglu y col.¹²⁸ han llevado a cabo investigaciones sobre esta zona del sistema binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$. El diagrama de fases propuesto para esta región se incluye en la figura V.2.

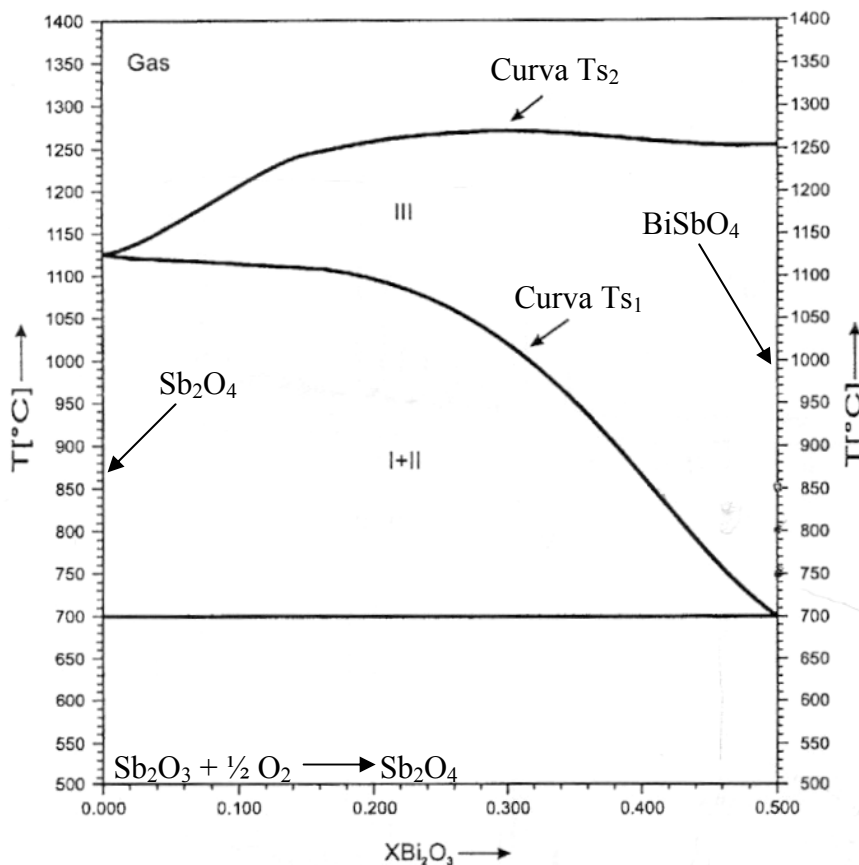


Figura V.2. Región rica en Sb_2O_3 del diagrama de fases binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ propuesto por Turkoglu et al.¹²⁸. (I: Fase Sb_2O_4 ; II: Fase BiSbO_4 ; I+II: $\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{BiSbO}_4$ (mezcla sólida heterogénea); III. Solución sólida homogénea (sistema cristalino monoclinico, tipo BiSbO_4). T_{S1} : Curva de temperaturas para la transición de fase irreversible I+II = III. T_{S2} : Curva de temperaturas de fusión.

Como queda reflejado en los diferentes diagramas propuestos por Tairi y col. y Miyayama y col. existen discrepancias en cuanto a la presencia en la región rica en Bi_2O_3 del diagrama de diferentes fases, así como de su composición y rango de temperaturas de existencia, donde cabe destacar la existencia de la solución sólida $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con estructura silenita y de las fases no estequiométricas β y $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

A continuación en la tabla V.1 se recogen las diferentes composiciones formuladas para la región más rica en Bi_2O_3 . El objetivo es determinar las fases que

coexisten en equilibrio así como la influencia del Sb_2O_3 ó Sb_2O_5 en la estabilización de los polimorfos del Bi_2O_3 . Según Miyayama y col.¹²⁷ la fase metaestable $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se obtiene para un dopado de entre un 1 y 3 % moles de óxido de antimonio. Estos mismos autores indican que la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ aparece como única fase para composiciones con un contenido en moles de $\text{Sb}_2\text{O}_3 \geq 3\%$.

Denominación	Composición (%moles)		
	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Sb_2O_5
B1A	99	1	-
B1B	99	-	1
B2A	98	2	-
B2B	98	-	2
B3A	97	3	-
B3B	97	-	3

Tabla V.1. Composiciones formuladas para determinar la existencia de la solución sólida $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (fase metaestable $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$) estabilizada por la adición de $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_5$.

Los resultados de difracción de Rayos X para estas composiciones se muestran en la figura V.3.

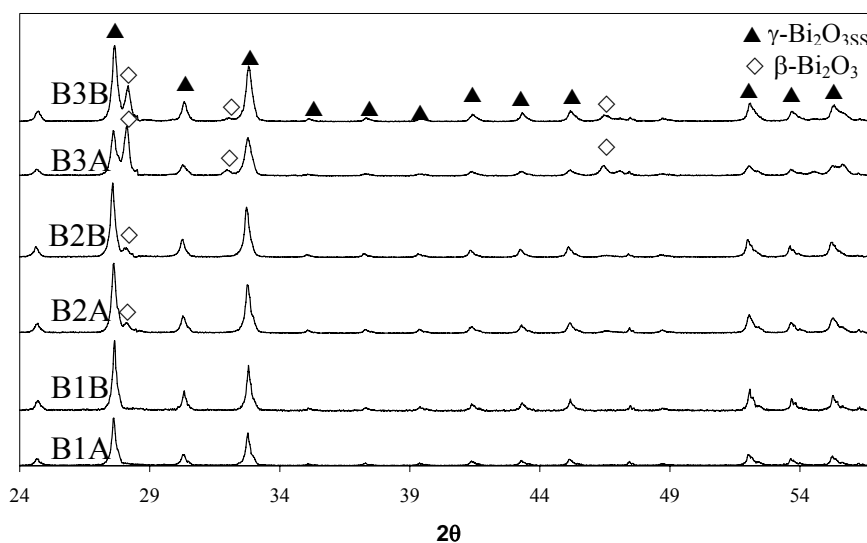


Figura V.3. DRX para las composiciones: B1A, B1B, B2A, B2B, B3A y B3B tratadas a 800°C: las (A) contienen Sb_2O_3 y las (B) contienen Sb_2O_5 .

La figura V.3. muestra que para la composición con 99%moles de Bi_2O_3 -1%moles de $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_5$, la única fase presente es la solución sólida $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, es decir, se produce la estabilización de la fase metaestable $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con estructura silenita por la incorporación del antimonio, con independencia de si la formulación de partida contiene Sb_2O_3 o Sb_2O_5 . Hay que tener en cuenta que el Sb_2O_3 calentado a 500°C se oxida a Sb_2O_4 , el cual tiene una red que contiene igual cantidad de Sb^{3+} y Sb^{5+} . Para las composiciones con 2 y 3% en moles de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 se identifican la fase silenita y la fase metaestable β del Bi_2O_3 , la cual presenta simetría tetragonal y se estabiliza por la adición del óxido de antimonio.^{126,129} La cantidad de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ es mayor para la composición formulada con mayor cantidad de antimonio (B3A y B3B). La única diferencia observada al emplear Sb_2O_3 o Sb_2O_5 en la composición de partida tiene lugar para la composición más rica en antimonio (3), donde la composición formulada inicialmente con Sb_2O_3 (C3A) da lugar a la presencia de una mayor la cantidad de fase tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y una menor cantidad de solución sólida $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. La presencia de Sb^{5+} parece ser un factor importante en la estabilización de la fase β . Según los resultados obtenidos por DRX y en discrepancia con la bibliografía, la fase β no aparece para composiciones con un contenido en $\text{Sb}_2\text{O}_3 \geq 3\%$ en moles sino que, para composiciones entre 2 y 3% en moles de Sb_2O_3 , esta fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ coexiste con la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

En cuanto a la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sólo se obtiene como única fase para la composición con un 1% en moles de $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_5$, en lugar del rango de composiciones de entre 1 y 3% en moles que proponen Miyayama y col. Además, los resultados obtenidos discrepan de la propuesta de Tairi y col. ya que estos autores proponen la existencia de las fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y una fase no estequiometrica β para composiciones $\leq 1\%$ moles de Sb_2O_5 y de esta misma fase β para composiciones entre 1 y 4% en moles de Sb_2O_5 .

Con el objetivo de estudiar el resto de la región rica en Bi_2O_3 y corroborar los datos existentes en la bibliografía se formularon composiciones más ricas en $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_5$, las cuales se detallan en la tabla V.2.

Denominación	Composición (%moles)	
	Bi_2O_3	Sb_2O_3
C1	80	20
C2	75	25
C3	63	37
C4	50	50

Tabla V.2. Composiciones formuladas para determinar los campos de coexistencia de fases en equilibrio en función de la temperatura, para la región con concentración entre $50\% \text{moles} \leq \text{Bi}_2\text{O}_3 < 80\% \text{moles}$, del sistema binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

La primera composición estudiada fue la que corresponde a la formulación estequiométrica de la fase BiSbO_4 monoclinico (composición C4), llevándose a cabo el tratamiento térmico propuesto por Tairi y col.¹²⁶ para la formación de dicha fase.

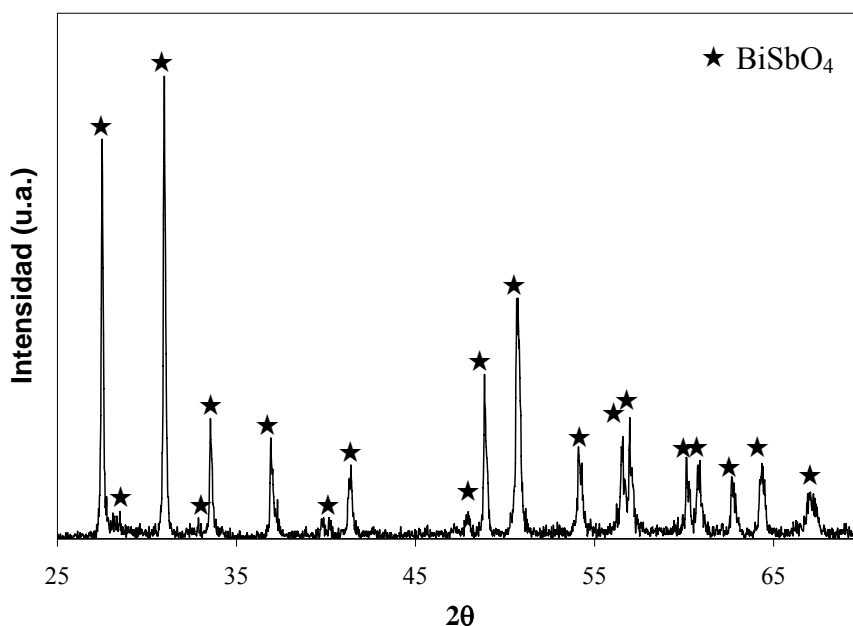


Figura V.4. DRX para la composición C4 tratada a 800°C -72h.

Los resultados de DRX correspondientes a la figura V.4 corroboran los datos propuestos por Tairi y col. sobre la formación estequiométrica de la fase BiSbO_4 (monoclinico) como única fase. Esta fase BiSbO_4 funde a 1250°C .¹²⁸

La composición C2, que corresponde a la formulación estequiométrica de la fase Bi_3SbO_7 , muestra en efecto el Bi_3SbO_7 como única fase a 850°C (fig. V.5).

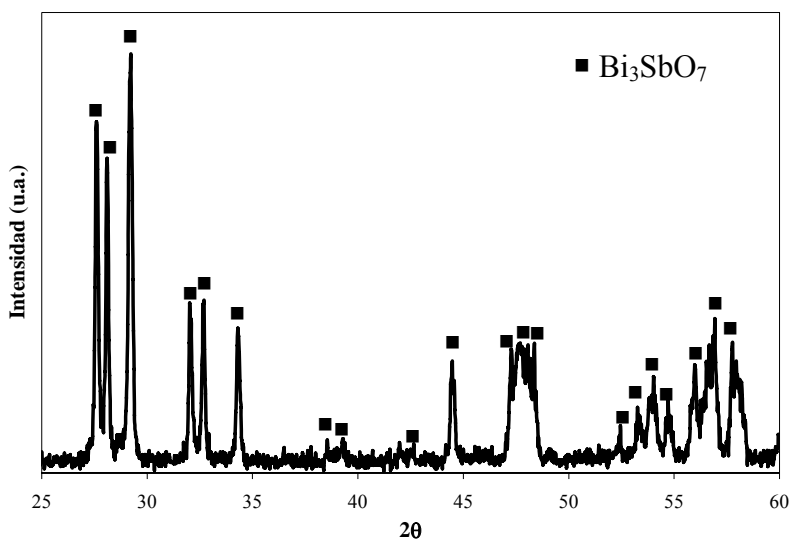


Figura V.5. DRX para la composición C2 tratada a 850°C-72h.

La composición C3 corresponde a una formulación intermedia entre las formulaciones estequiométricas para las fases Bi_3SbO_7 y BiSbO_4 .

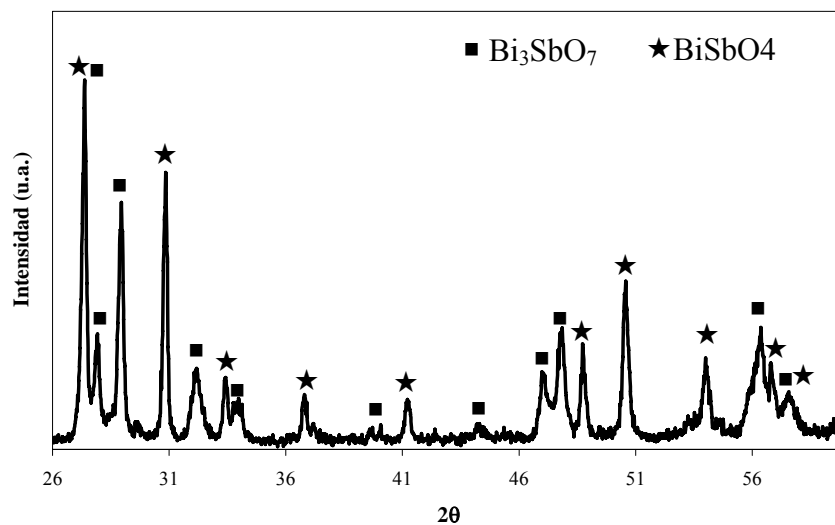


Figura V.6. DRX para la composición C3 tratada a 800°C-72h.

El difractograma de rayos X observado en la figura V.6 es el esperado para una composición formulada entre ambas composiciones estequiométricas (BiSbO_4 y Bi_3SbO_7) y por lo tanto, para dicha composición intermedia, coexisten ambas fases.

Para la composición C1, que es ligeramente más rica en Bi_2O_3 que la composición C2 (composición estequiométrica Bi_3SbO_7), puede observarse que de nuevo la fase que se obtiene como única fase es Bi_3SbO_7 (Fig. V.7).

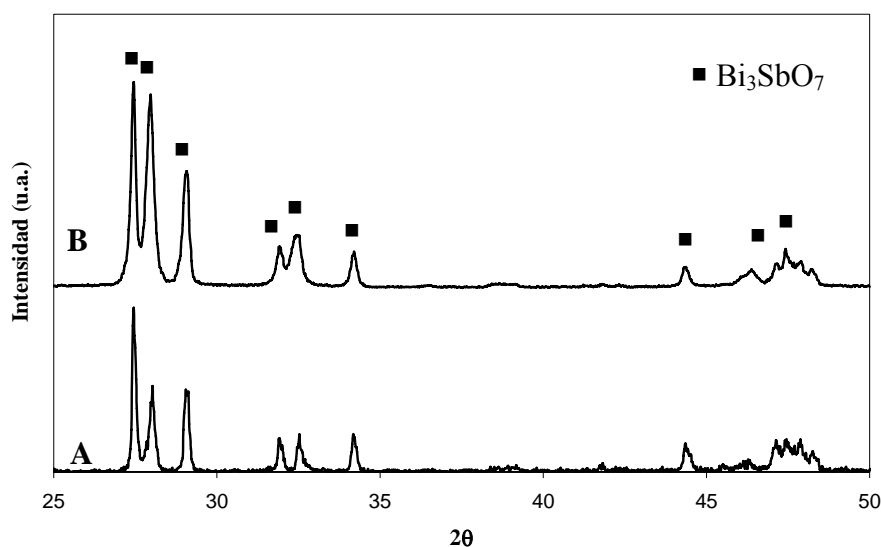


Figura V.7. DRX para la composición C1 tratada a A) 750°C-72h, B) 850°C-72h.

Sin embargo, se tendría que detectar Bi_2O_3 , no es así debido a que los picos más intensos de la fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ aparecen solapados con los picos de la fase Bi_3SbO_7 . Para estas temperaturas tendríamos que observar el polimorfo estable de alta temperatura del Bi_2O_3 , la fase δ , aunque como se vió en el capítulo IV, dicha fase resulta imposible de congelar y por lo tanto se obtiene el polimorfo estable de baja temperatura del Bi_2O_3 , la fase α .

En cuanto a la región más rica en Sb_2O_3 , únicamente Turkoglu y col.¹²⁸ han propuesto un diagrama de fases para esta región.

En la tabla V.3 se resumen las composiciones formuladas en la región rica en Sb_2O_3 con objeto de su estudio.

Denominación	Composición (% en moles)	
	Bi_2O_3	Sb_2O_3
C5	20	80
C6	46	54

Tabla V.3. Composiciones formuladas para determinar los campos de coexistencia de fases en equilibrio en función de la temperatura, para la región rica en Sb_2O_3 (0%moles $\leq \text{Bi}_2\text{O}_3 < 50\%$ moles), del sistema binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$

Los resultados de difracción de rayos X presentados en la figura V.8 confirman los resultados obtenidos por Turkoglu y col.¹²⁸ Esta composición formulada con un 20% en moles de Bi_2O_3 y 80% en moles de Sb_2O_3 tratada a 850°C -72h está situada dentro de la amplia región de mezcla sólida heterogénea donde coexisten las fases Sb_2O_4 y BiSbO_4 (ver figura V.2).

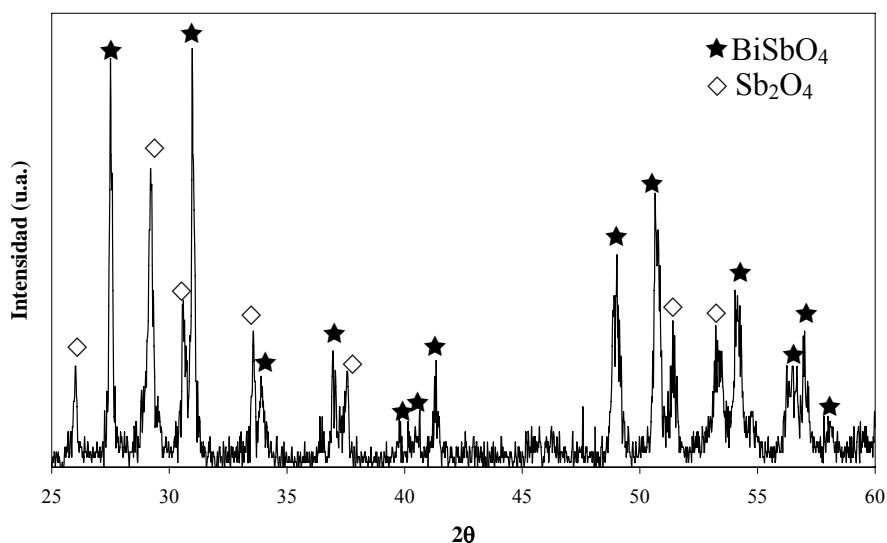


Figura V.8. DRX para la composición C5 tratada a 850°C -72h

El estudio de esta composición mediante ATD-TG se muestra en la figura V.9.

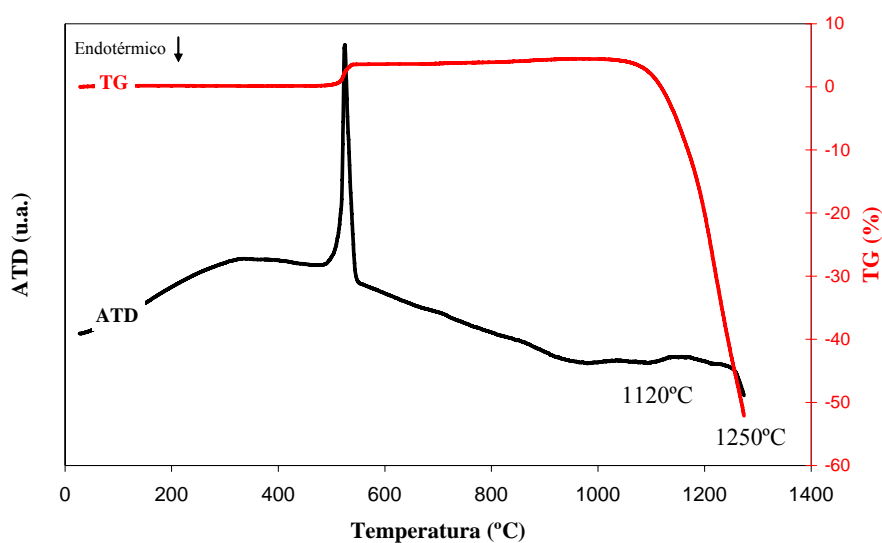


Figura V. 9. ATD-TG para la composición C5

El ATD-TG muestra un pico exotérmico muy intenso a 520°C correspondiente a la oxidación del Sb_2O_3 a Sb_2O_4 con una ganancia de peso aproximadamente de un 5%. En el entorno de 1120°C aparece un pico endotérmico muy débil correspondiente a la descomposición de la fase Sb_2O_4 y que se corresponde con la curva Ts_1 propuesta en el diagrama por Turkoglu y col. Esta descomposición está acompañada de una pérdida de peso muy acusada como puede observarse en el correspondiente TG. Por otra parte, en las últimas temperaturas registradas del ATD puede observarse el comienzo de la fusión de la fase BiSbO_4 , hacia 1250°C , curva Ts_2 del diagrama de referencia. Según estos resultados la composición C5 muestra un comportamiento con la temperatura de acuerdo al propuesto por Turkoglu para la región rica en Sb_2O_3 del sistema binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

En lo que se refiere a la composición C6 (formulada con 46% molar de Bi_2O_3), la figura V.10 muestra el difractograma de rayos X para la muestra tratada a 850°C .

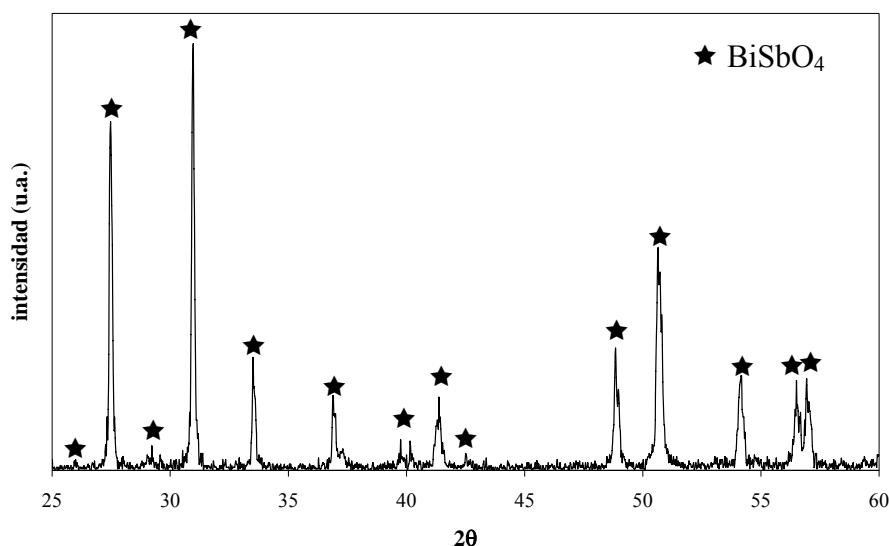


Figura V. 10. DRX para la composición C6 tratada a 850°C -72h.

La composición C6 tratada a 850°C se encuentra según Turkoglu y col. en una región de solución sólida homogénea tipo BiSbO_4 (sistema cristalino monoclinico). Como puede verse los resultados confirman que únicamente aparece la fase BiSbO_4 . Los picos de difracción de rayos X correspondientes a la fase BiSbO_4 para la composición C6 aparecen ligeramente desplazados a ángulos más bajos con respecto a la fase estequiométrica, lo cual confirma que dicha composición corresponde a la solución sólida.

Las curvas de ATD-TG para la composición C6 (figura V.11) reflejan la fusión de esta fase en el entorno de 1250°C (pico endotérmico) de acuerdo con la bibliografía,

y una elevada pérdida de peso ($\sim 9\%$) asociada a un proceso de descomposición o volatilización. Esta temperatura corresponde a la curva Ts_2 (curva de fusión) propuesta por Turkoglu.

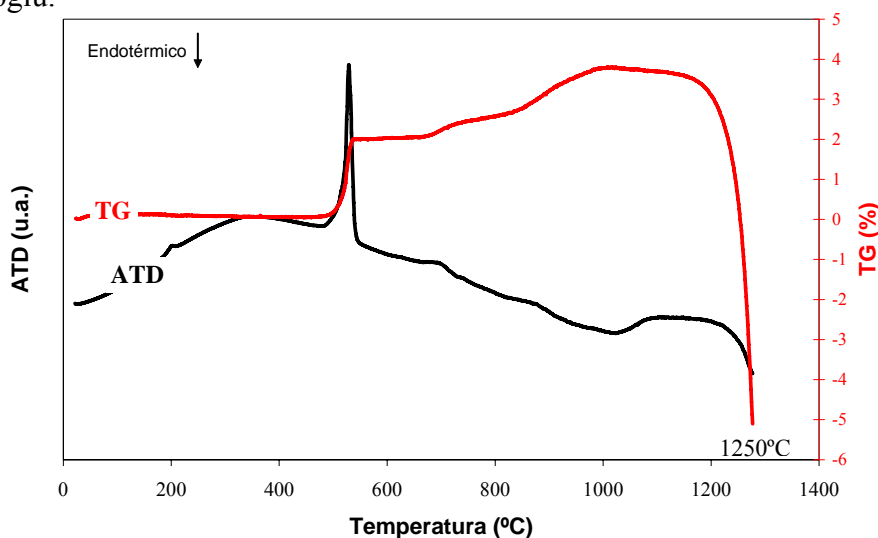


Figura V.11. ATD-TG para la composición C6.

Según los resultados que se han descrito, la información consecuencia del estudio de los diferentes campos del sistema binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ está prácticamente en acuerdo con los resultados recogidos en la bibliografía y únicamente difieren los resultados de la región más rica en Bi_2O_3 . Los resultados obtenidos indican que la solución sólida $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se produce para una composición con 1% en moles de Sb_2O_3 o Sb_2O_5 a diferencia de la propuesta de Tairi que indica que para esta composición coexisten la fase no estequiométrica β y $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Según nuestros resultados se produce la estabilización de la fase metaestable $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con estructura silenita por la incorporación del antimonio, independientemente de que la formulación de partida de la composición contenga Sb_2O_3 o Sb_2O_5 .

Para composiciones con un contenido en Sb_2O_3 ó Sb_2O_5 entre un 1 y un 3% en moles, los resultados obtenidos indican que coexisten las fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a diferencia de la propuesta de Tairi que describe que en este rango de composiciones únicamente existe la fase no estequiométrica β . El resultado obtenido se aproxima más a la propuesta de Miyayama y col. donde para composiciones entre 1 y 3% en moles de Sb_2O_3 se obtiene la fase γ y para composiciones con más de un 3% en moles de Sb_2O_3 se obtiene la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, aunque como ha quedado patente para composiciones con un contenido en moles de Sb_2O_3 ó $\text{Sb}_2\text{O}_5 \geq 2\%$ ya existe la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

A partir de los resultados obtenidos anteriormente se propone un diagrama para el pseudobinario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ que podríamos resumir como el propuesto por Turkoglu y col.¹²⁸ para la región rica en Sb_2O_3 (fig. V.2) y como el propuesto por Tairi y col.¹²⁶ para la región rica en Bi_2O_3 en el caso de los campos con mayor contenido en Sb_2O_3 ($\geq 25\%$ moles de Sb_2O_3). Sin embargo, este sería completamente diferente a la propuesta de este último autor y a la de Miyayama y col.¹²⁷ para la región rica en Bi_2O_3 con un contenido en $\text{Sb}_2\text{O}_3 < 25\%$ moles de Sb_2O_3 .

En esta región rica en Bi_2O_3 para las temperaturas de interés (750-850°C) la fase silenita se obtiene como única fase para la composición con un 1% en moles de antimonio. Para las composiciones con 2 y 3% en moles de Sb_2O_3 ó Sb_2O_5 son identificados los polimorfos metaestables del Bi_2O_3 , fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Para composiciones más ricas en Sb_2O_3 , con contenido en $\text{Sb}_2\text{O}_3 < 25\%$ en moles, se obtienen como fases estables en equilibrio las fases Bi_3SbO_7 y Bi_2O_3 . Para la región con un contenido entre 25% moles $< \text{Sb}_2\text{O}_3 < 50\%$ moles, los resultados obtenidos están de acuerdo con la propuesta de Tairi y col. donde coexisten como fases estables en equilibrio Bi_3SbO_7 y BiSbO_4 . Para la composición equimolar de Bi_2O_3 y Sb_2O_3 se obtiene BiSbO_4 . Según estos resultados la figura V.12 representa las fases que coexisten para la región rica en Bi_2O_3 del sistema binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ para el rango de temperaturas de interés y en contraposición con la figura V.1 que representa la propuesta en la bibliografía.

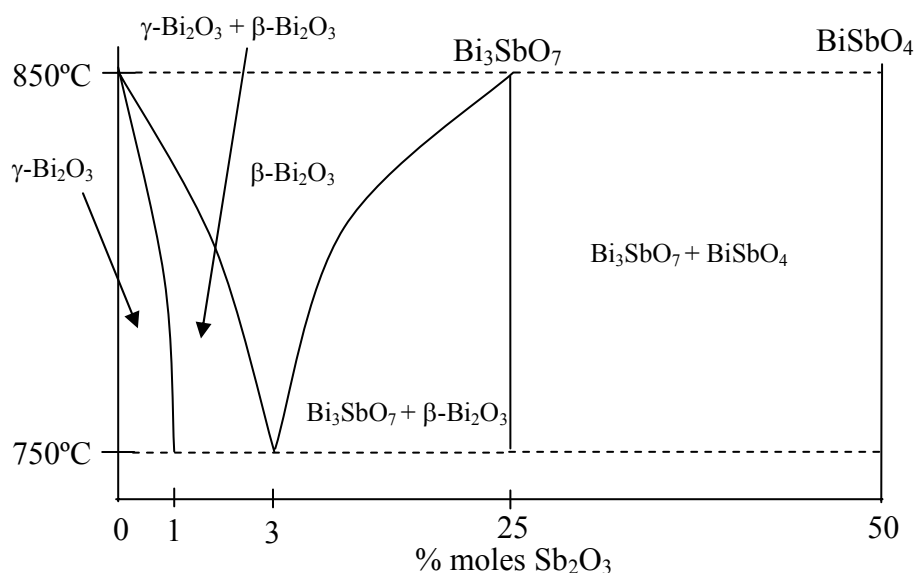


Figura V.12. Propuesta de coexistencia de fases para la región rica en Bi_2O_3 del diagrama de fases binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

V.3. PSEUDOBINARIO $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$

V.3.1 Evolución térmica

A continuación se resumen las composiciones formuladas con objeto de estudiar dicho sistema binario. Se han formulado dos composiciones ricas en ZnO , la composición equimolar de ambos óxidos y una composición rica en Sb_2O_3 con objeto de estudiar la compatibilidad de fases en estado sólido para diferentes temperaturas, siempre en el rango de interés para la preparación de varistores basados en el sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

Composición	% moles de ZnO	% moles de Sb_2O_3
P1	90	10
P2	75	25
P3	50	50
P4	25	75

Tabla V.4 Composiciones formuladas para determinar los campos de coexistencia de fases sólidas en función de la temperatura para el sistema binario $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$.

V.3.1.1 Tratamiento térmico a 700°C

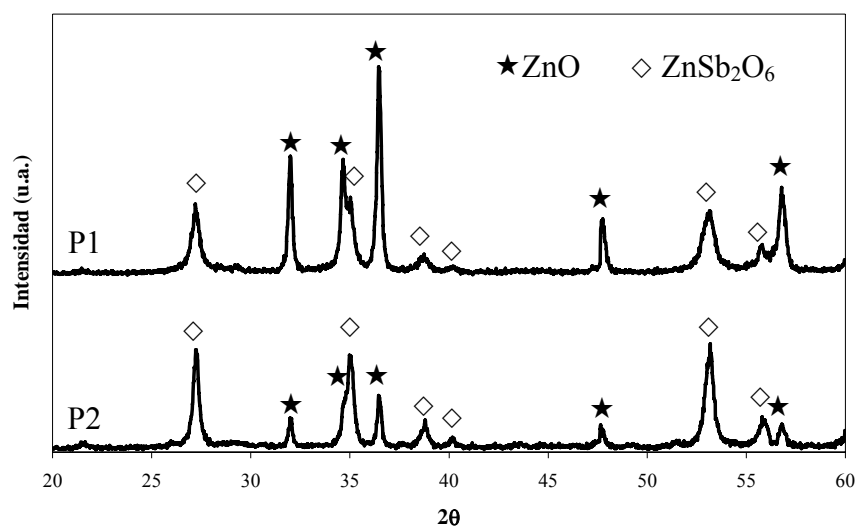
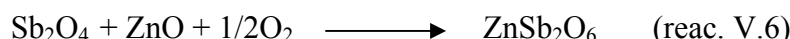
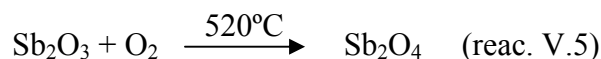


Figura V.13. DRX para las composiciones P2 y P1 a 700°C-72h .

Como se observa en la figura V.13, para las composiciones P1 y P2, las fases sólidas que coexisten son el ZnO y la fase con estructura tri-rutilo ZnSb_2O_6 . Dicha fase tri-rutilo se forma, de acuerdo con la bibliografía⁴⁷, a partir de las siguientes reacciones:



Por lo tanto, la reacción de formación de la fase tri-rutilo corresponde a la reacción equimolar entre el ZnO y el Sb_2O_3 , previa oxidación del Sb_2O_3 a Sb_2O_4 . En la fase tri-rutilo todo el antimonio se encuentra como Sb^{5+} . Las composiciones P1 y P2 corresponden a composiciones formuladas con exceso de ZnO frente a Sb_2O_3 y por lo tanto es posible identificar el ZnO sobrante.

En lo que se refiere a las composiciones menos ricas en ZnO, P3 y P4, la figura V.14 muestra las fases compatibles en estado sólido.

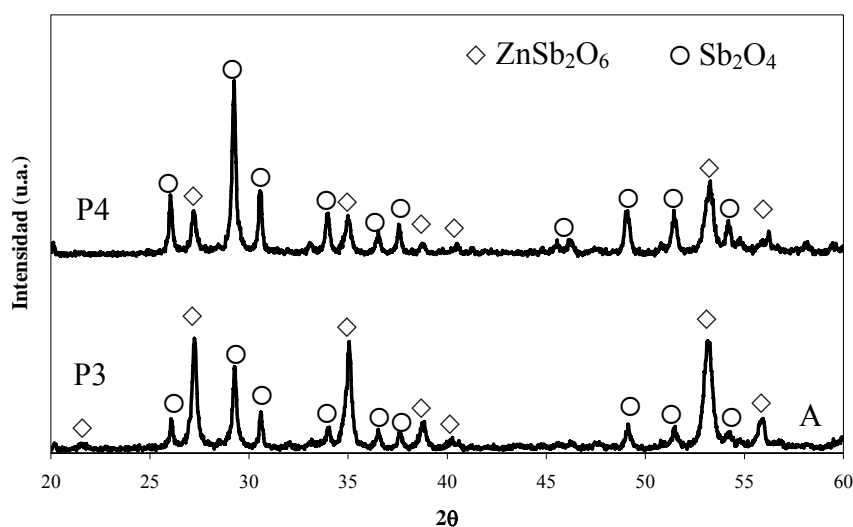


Figura V.14. DRX para las composiciones P3 y P4 a 700°C -72h.

Para ambas composiciones las fases que coexisten son la fase tri-rutilo ZnSb_2O_6 y el Sb_2O_4 . La composición P3 corresponde a la composición estequiométrica ZnSb_2O_6 , es decir, para dicha composición únicamente tendríamos que obtener dicha fase sin embargo también se observan picos de difracción correspondientes a Sb_2O_4 . Para esta composición P3, el tratamiento térmico se ha repetido sucesivamente en varias

ocasiones con objeto de determinar si la imposibilidad de obtener la fase ZnSb_2O_6 como fase única responde a una cuestión cinética. Después de la repetición del tratamiento siempre se identifica la fase Sb_2O_4 lo cual indica que dicha reacción no se ha completado no por una cuestión cinética sino termodinámica, es decir, la termodinámica de la reacción de formación de la fase tri-rutilo impide que para esta temperatura de tratamiento (700°C) dicha composición sea monofásica, de acuerdo a su formulación inicial. El resultado obtenido para la composición P4 es coherente con la temperatura del tratamiento así como con la composición formulada inicialmente (exceso de Sb_2O_3).

Por lo tanto los resultados obtenidos están de acuerdo con los datos reflejados en la bibliografía donde se señala que la fase tri-rutilo, ZnSb_2O_6 , se forma en el entorno de 600°C , y que el Sb_2O_3 no reacciona directamente con el ZnO , sino que previamente se produce la oxidación de Sb_2O_3 a Sb_2O_4 .

Resumiendo, para todas las composiciones independientemente de su formulación, tiene lugar primero la oxidación parcial de Sb_2O_3 a Sb_2O_4 y posteriormente la formación de la fase tri-rutilo por reacción con el ZnO . En el caso de composiciones formuladas con exceso de ZnO también se obtiene dicha fase ó en su caso Sb_2O_4 para composiciones formuladas con exceso de Sb_2O_3 .

V.3.1.2 Tratamiento térmico a 800°C

Para las composiciones P1 y P2 coexisten 3 fases sólidas debido a que el sistema $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ es un pseudobinario y en realidad corresponde al ternario $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3\text{-O}_2$ (Figura. V.15).

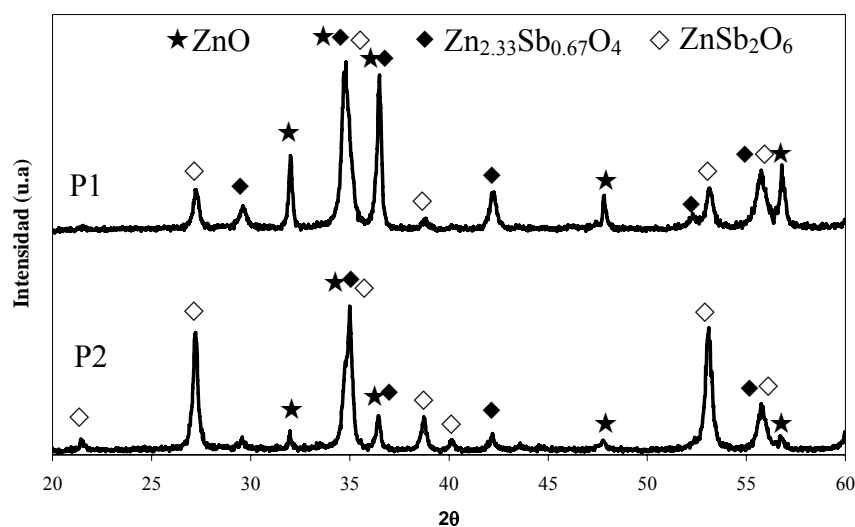
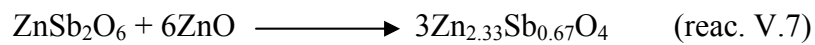


Figura V.15. DRX para las composiciones P2 y P1 tratadas a 800°C -72h.

Es decir, hay que tener en cuenta que durante los tratamientos térmicos a estas temperaturas tiene lugar la oxidación parcial de Sb^{3+} a Sb^{5+} , dando lugar a la especie Sb_2O_4 , y por lo tanto va cambiando la composición real del sistema en cada momento según el grado de oxidación del Sb_2O_3 a Sb_2O_4 . Señalar que en todos los óxidos dobles formados entre el ZnO y el Sb_2O_3 (en realidad Sb_2O_4) el antimonio se encuentra en estado de oxidación +5.

Según la bibliografía, la fase $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ se forma entorno a 800°C según la siguiente reacción:



Según esta reacción, el ZnO es el reactivo limitante y por lo tanto teniendo en cuenta la formulación inicial de ambas composiciones no es posible la reacción completa de la fase tri-rutilo, formada previamente para dar lugar a la espinela no estequiométrica. Por lo tanto se tendrían que identificar las fases $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ y ZnSb_2O_6 pero en ningún caso el ZnO . Sin embargo, los resultados obtenidos indican que la reacción no se completa debido a limitaciones cinéticas que impiden que reaccione todo el ZnO formando la espinela no estequiométrica. La presencia de la espinela no estequiométrica se metaestabiliza en esta región como consecuencia de una reacción incompleta. Las fases en equilibrio son el ZnO y ZnSb_2O_6 .

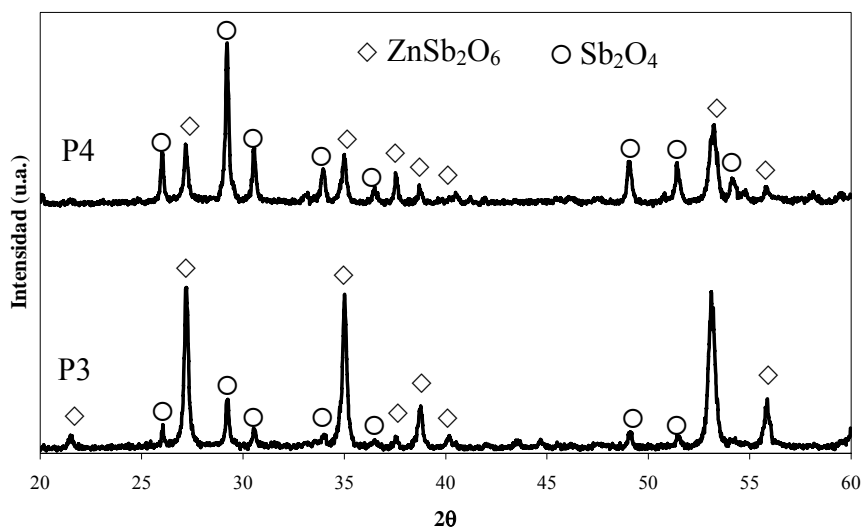


Figura V.16. DRX para las composiciones P3 y P4 tratadas a 800°C -72h.

La figura V.16 corrobora que la reacción de formación de la fase tri-rutilo no se completa, ya que la composición P3 corresponde a la formulación estequiométrica de dicha fase. La fase $ZnSb_2O_6$ es estable a esta temperatura de $800^\circ C$, de acuerdo con la bibliografía⁴⁷.

V.3.1.3 Tratamiento térmico a $900^\circ C$

Según la bibliografía^{44,47}, la transformación de la espinela no estequiométrica $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ en la espinela estequiométrica $Zn_7Sb_2O_{12}$ tiene lugar en el entorno de $900^\circ C$. La cantidad de fase espinela formada para las distintas composiciones debería ser mayor para las composiciones P1 y P2 ya que ambas composiciones son las más ricas en ZnO, aunque hay que señalar que ambas composiciones no contienen el ZnO necesario para la formación de la espinela estequiométrica $Zn_7Sb_2O_{12}$ como única fase a partir de la fase tri-rutilo $ZnSb_2O_6$ o en su caso a partir de la espinela no estequiométrica $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$.

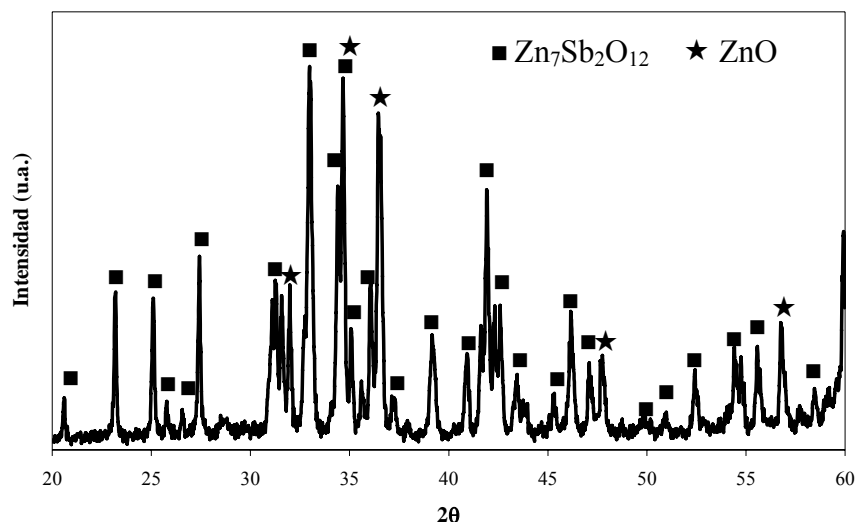


Figura V.17. DRX para la composición P1 tratada a $900^\circ C-72h$.

Para la composición más rica en ZnO, coexisten como fases estables en equilibrio la fase estequiométrica con estructura tipo espinela $Zn_7Sb_2O_{12}$ y el ZnO. Por lo tanto para esta composición sí tiene lugar la formación de la espinela estequiométrica para una temperatura de $900^\circ C$ aunque se forma a partir de la fase tri-rutilo, según la siguiente reacción:

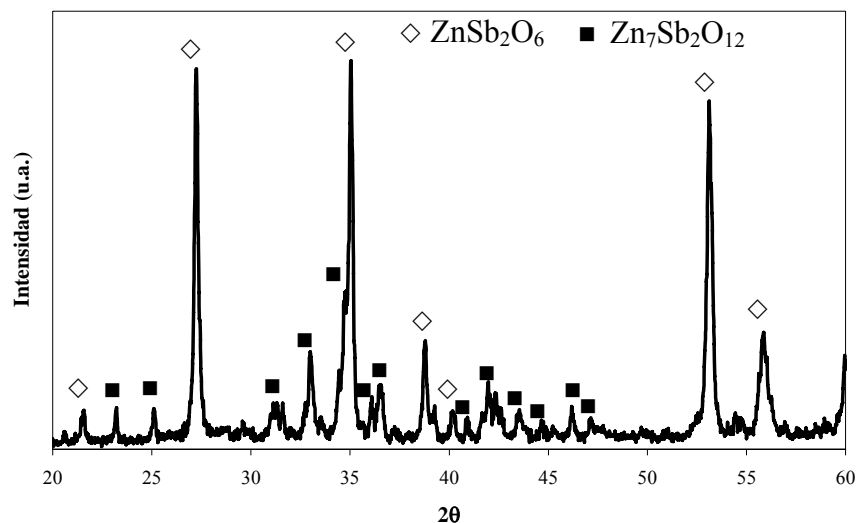
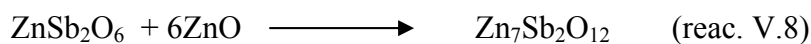


Figura V.18. DRX para la composición P2 tratada a 900°C-72h.

Para la composición P2, la cantidad de ZnO está en defecto con respecto a la cantidad necesaria para la formación de la espinela estequiométrica como única fase y por lo tanto a esta temperatura coexisten las fases $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ y ZnSb_2O_6 . Por lo tanto, de acuerdo con la bibliografía⁴⁶, la espinela estequiométrica $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ se forma en el entorno de 900°C a partir de la fase tri-rutilo ZnSb_2O_6 es estable a estas temperaturas para esta composición.

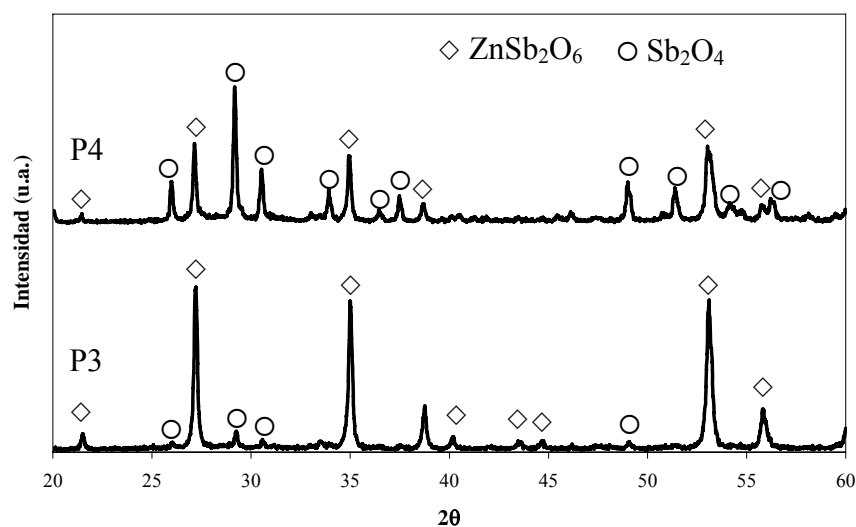


Figura V.19. DRX para las composiciones P3 y P4 tratadas a 900°C-72h

El defecto de ZnO en la composición de partida con respecto a la formación de la espinela estequiométrica impide la formación de dicha fase a esta temperatura para composiciones ricas en Sb_2O_3 ($\geq 50\%$ en moles) como son la P3 y P4. Para esta zona del pseudobinario y a esta temperatura la fase tri-rutilo es estable.

Por lo tanto para composiciones con un contenido en ZnO $> 75\%$ en moles es posible obtener la fase estequiométrica $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

V.3.1.4 Tratamiento térmico a 1000-1100°C

Como se observa en la figura V.20, para la composición P1, y como ocurría para esta misma composición a 900°C, es posible obtener la fase estequiométrica $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ y la fase ZnO a 1000 y 1100°C.

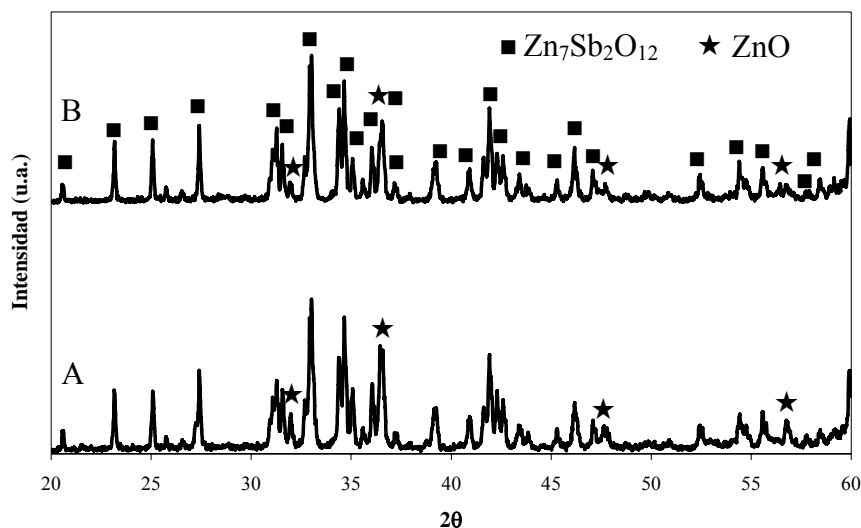


Figura V.20. DRX para la composición P1. A) 1000°C y B) 1100°C.

En la figura V.21 queda patente la estabilidad de la fase tri-rutilo ZnSb_2O_6 para la composición P2 tratada a las temperaturas más elevadas. La diferencia en tratar esta composición a 1000°C o a 1100°C se traduce en una mayor formación de la fase $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, comparada con la fase ZnSb_2O_6 , de acuerdo con la secuencia térmica de transformación de las distintas fases intermedias propuestas en la bibliografía para este sistema pseudobinario^{130, 131}.

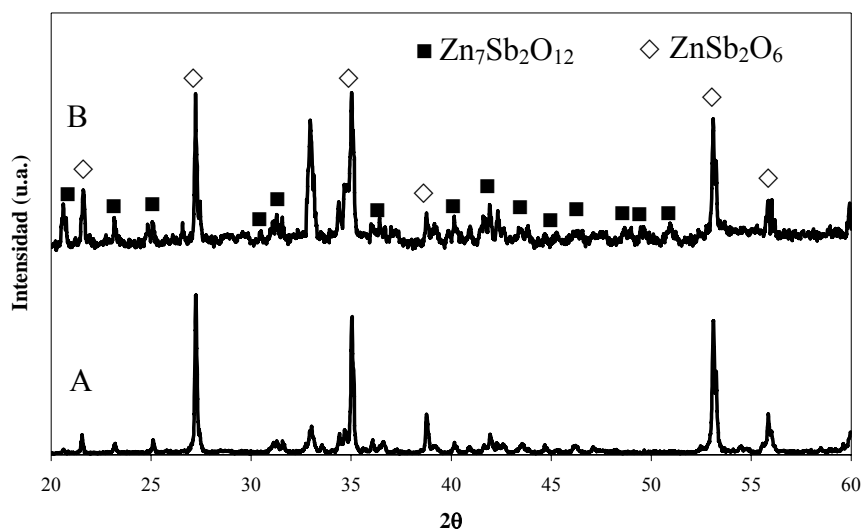


Figura V.21. DRX para la composición P2. A) 1000°C y B) 1100°C.

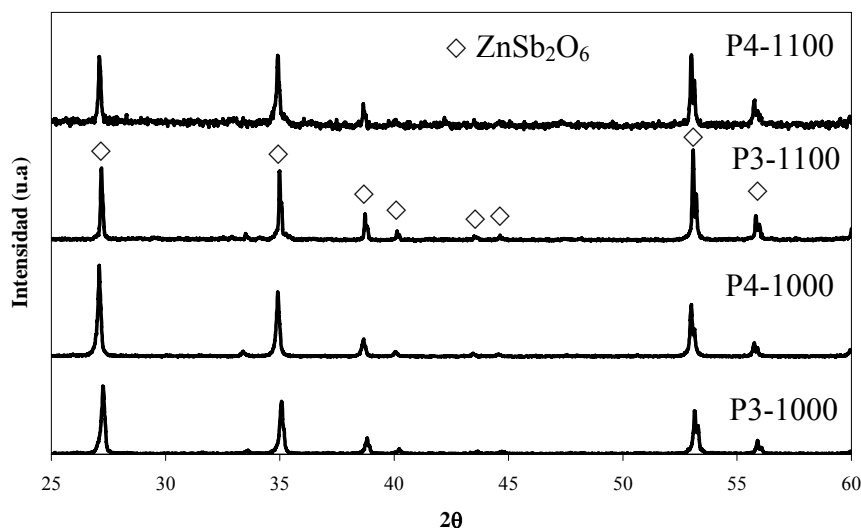


Figura V.22. DRX para las composiciones P3 y P4 tratadas a 1000°C y a 1100°C.

Para las composiciones P3 y P4 (figura V.22) tratadas tanto a 1000 como a 1100°C, se obtiene como única fase ZnSb_2O_6 . Este resultado es obvio para la composición P3, ya que esta corresponde a la formulación estequiométrica de la fase ZnSb_2O_6 . Del mismo modo queda constancia de la estabilidad térmica de la fase trirutilo ZnSb_2O_6 para estas temperaturas en este campo (rico en Sb_2O_3). Para la composición P4 deberíamos obtener Sb_2O_4 ya que la relación molar para la formación de la fase ZnSb_2O_6 es equimolar y dicha composición inicialmente está formulada con una relación molar $\text{ZnO/Sb}_2\text{O}_3$ de 1 a 3. La ausencia de Sb_2O_4 es consecuencia de la volatilización.

Según los datos obtenidos en el estudio del diagrama de fases para el pseudobinario $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$, la información recogida en la bibliografía acerca de las diferentes fases formadas en este sistema es coherente con los resultados aquí obtenidos, en lo que se refiere al intervalo de temperaturas al cual es estable cada fase.

Para la zona rica en Sb_2O_3 , el sistema es un pseudobinario porque se produce la oxidación parcial de Sb_2O_3 . Para la región rica en ZnO , el sistema es un binario real porque a las temperaturas a las que se ha trabajado la oxidación del Sb_2O_3 a Sb_2O_5 es completa.

Cabe destacar de acuerdo con esta información recogida en la bibliografía que la fase tri-rutilo se forma por encima de 600°C o por lo menos aparece como fase estable en las composiciones tratadas a 700°C . De igual modo, la espinela no estequiométrica $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ se forma a 800°C y se transforma en la fase estequiométrica $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ a 900°C . Del mismo modo queda clara la elevada volatilización del Sb_2O_4 a 1100°C , aunque esta volatilización es del mismo orden a 1000°C debido a la extensión del tratamiento térmico llevado a cabo con objeto de alcanzar el equilibrio. Otro resultado a tener en cuenta es la elevada estabilidad de la fase tri-rutilo en ausencia de exceso de ZnO ($\geq 1100^\circ\text{C}$). Del mismo modo hay que resaltar que la formación de la espinela estequiométrica es muy favorable dentro de este sistema binario ya que en composiciones formuladas con un contenido en ZnO menor que el correspondiente a la formación estequiométrica de dicha fase, dicha fase se forma mayoritariamente.

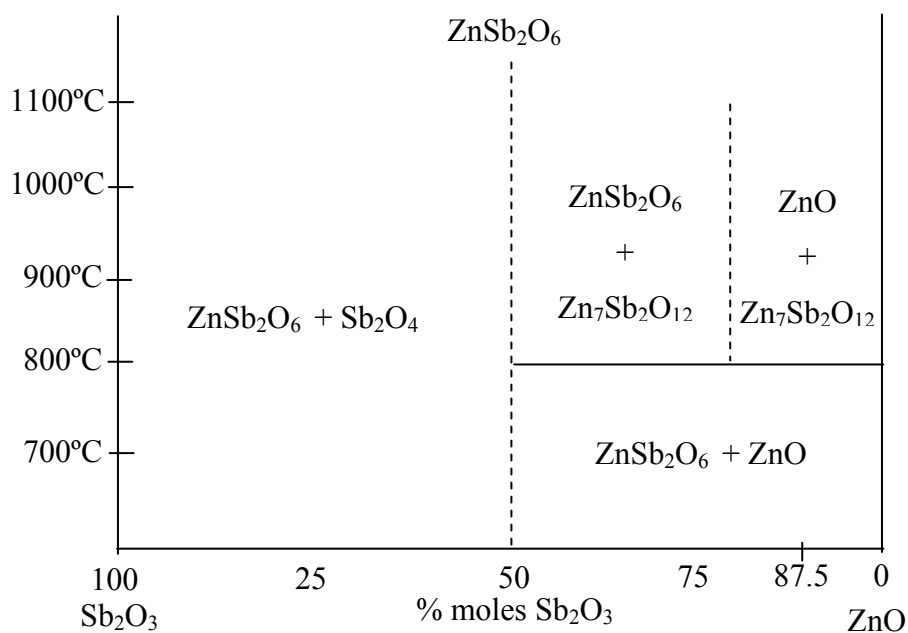


Figura V.23. Propuesta del diagrama de fases pseudobinario $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$.

El campo donde coexisten las fases ZnSb_2O_6 , ZnO y $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ corresponde a un equilibrio metaestable, ya que en un sistema binario no pueden coexistir más de dos fases en equilibrio. La fase $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ es la fase metaestable.

V.4 CONCLUSIONES

Se han estudiado las fases compatibles en estado sólido para los sistemas pseudobinarios $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Los resultados obtenidos para el sistema $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ corroboran la información recogida en la bibliografía en lo que se refiere al intervalo de temperatura en los que existen las diferentes fases formadas (ZnSb_2O_6 , $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ y $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$).

En lo que se refiere al sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ se han obtenido resultados experimentales para la región más rica en Bi_2O_3 que difieren de los recogidos en la bibliografía, llevándose a cabo la modificación del diagrama de fases en equilibrio para este sistema. Estas modificaciones se resumen en que la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ no aparece para composiciones con un contenido en $\text{Sb}_2\text{O}_3 \geq 3\%$ en moles sino que, para composiciones entre 2 y 3% en moles de Sb_2O_3 , esta fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ coexiste con la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. En cuanto a la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sólo se obtiene como única fase para la composición con un 1% en moles de $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_5$, en lugar del rango de composiciones de entre 1 y 3% en moles que se propone en la bibliografía.

V.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹²⁶ A. Tairi, J.C. Champarnaud-mesjard, D. Mercurio y B. Frit. “Sur vuelques phases originales du systeme Bi-Sb-O” *Revue de Chimie Minerale* t22, 699-710 (1985).
- ¹²⁷ M. Miyayama, H. Terada, H. Yanagida, “Stabilization of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ by Sb_2O_3 doping”. *Communications of the American Ceramic Society*, **C-19**, (1981).
- ¹²⁸ O.Turkoglu, M. Soylak y N. Kulcu, “*The investigation of the phase diagram of the binary system of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$* ”, *Kuwait J. Sci. Eng.* **26**, [2], 289-300 (1999).
- ¹²⁹ L. P. Fomchenkov, A.A. Maier, N.A. Gracheva, “Polymorphism of bismuth oxide”, *Inorg. Mater.* **10** [11] 1733-1736 (1974).
- ¹³⁰ K.G.V. Kumari, P.D. Vasu, V. Kumar y T. Asokan “*Formation of zinc-antimony based spinel phases*” *J. Am. Ceram. Soc.* **85** [3] 703-705 (2002).
- ¹³¹ M. Inada “*Formation mechanism of nonohmic zinc-oxide ceramics*” *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** [3] 409-419 (1980).

CAPÍTULO VI

***COMPATIBILIDAD EN ESTADO SÓLIDO PARA EL SISTEMA
TERNARIO $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_5$ Y PARA EL PSEUDOTERNARIO
 $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3$ EN LA REGIÓN RICA EN ZnO***

VI. COMPATIBILIDAD EN ESTADO SÓLIDO PARA EL SISTEMA TERNARIO ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ Y PSEUDOTERNARIO ZnO-Bi₂O₃- Sb₂O₃ EN LA REGIÓN RICA EN ZnO

VI.1. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis es el de preparar varistores basados en ZnO en forma de lámina gruesa, para lo que es necesario el diseño de nuevas estrategias de procesamiento que permitan de controlar el desarrollo microestructural del material. Para ello, es necesario conocer la evolución de las fases y el diagrama de fases en equilibrio, para un buen control del sistema. En todas las fases en las que el antimonio forma parte de la microestructura final del material varistor, éste se encuentra en estado de oxidación +5. Por tanto, el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ es en realidad un pseudoternario, ya que las fases presentes en la microestructura final corresponden al sistema cuaternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-O₂. A día de hoy el sistema pseudoternario en la región rica en ZnO es todavía objeto de estudio. Las referencias bibliográficas difieren en lo que se refiere a las temperaturas a las que tienen lugar las reacciones así como en los productos intermedios de reacción y productos finales que se forman (cap. I y II), y en la actualidad no existe en la bibliografía ningún estudio del diagrama de fases para los sistema ternarios ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃/Sb₂O₅. En este capítulo se lleva a cabo el estudio de compatibilidad de fases en equilibrio para la región rica en ZnO tanto del sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ como del pseudoternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ en el rango de temperaturas de interés para este sistema, temperaturas comprendidas entre 700° y 1100°C. Para la determinación de los diferentes triángulos de compatibilidad de fases a diferentes temperaturas las composiciones han sido formuladas tanto con Sb₂O₃ como con Sb₂O₅ para el caso del estudio isoterma a 700°, 800° y 900°C. Por otra parte para la determinación de las secciones isotermas a 1000° y 1100°C únicamente han sido empleadas las composiciones formuladas inicialmente con Sb₂O₅, ya que, con objeto de minimizar la volatilización de Bi₂O₃ a estas temperaturas, los tratamientos térmicos se llevaron a cabo sobre muestras selladas, y por tanto la oxidación del Sb₂O₃ podría verse afectada.

VI.2 ESTUDIO DE COMPATIBILIDAD DEL SISTEMA ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅

Para el estudio del diagrama ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ en la región rica en ZnO (región de interés en la formulación de varistores basados en ZnO) se prepararon las composiciones que se detallan en la tabla VI.1.

Muestra	Composición (% en moles)		
	ZnO	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₅
N1B	92.5	2.5	5
N2B	85	5	10
N3B	70	10	20
N4B	50	10	40
N5B	77.25	17.25	5.5

Tabla VI.1. Composiciones formuladas para el estudio a diferentes temperaturas del diagrama de fases ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅.

Con objeto de identificar con facilidad la región del sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ objeto de estudio, en la figura VI.1 se localizan las diferentes composiciones formuladas así como las diferentes fases que podrían formarse, ya sea en los diferentes sistemas binarios o en el propio ternario.

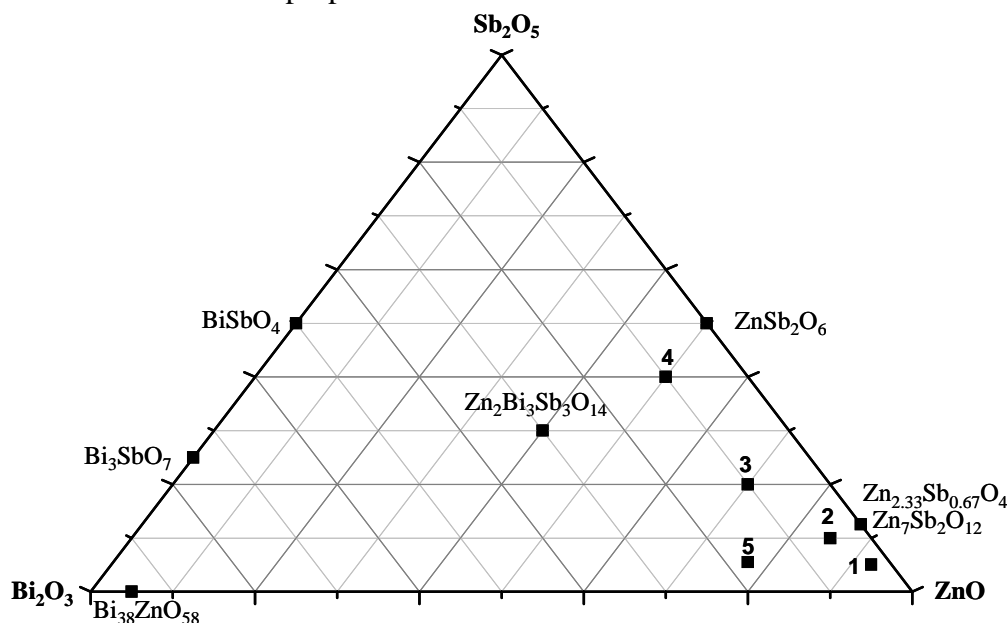


Figura VI.1. Localización de las composiciones formuladas para el estudio del diagrama de fases en equilibrio ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ así como posibles fases que pueden formarse dentro del sistema.

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X para las distintas composiciones y se propone la sección isothermal con los diferentes triángulos de compatibilidad de fases para cada temperatura estudiada en la región rica en ZnO del diagrama de fases ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅.

VI.2.1 Isoterma de 700°C

Las figuras VI.2 y VI.3, muestran los resultados de difracción de rayos X para las diferentes composiciones formuladas con objeto de determinar la sección isothermal de 700°C.

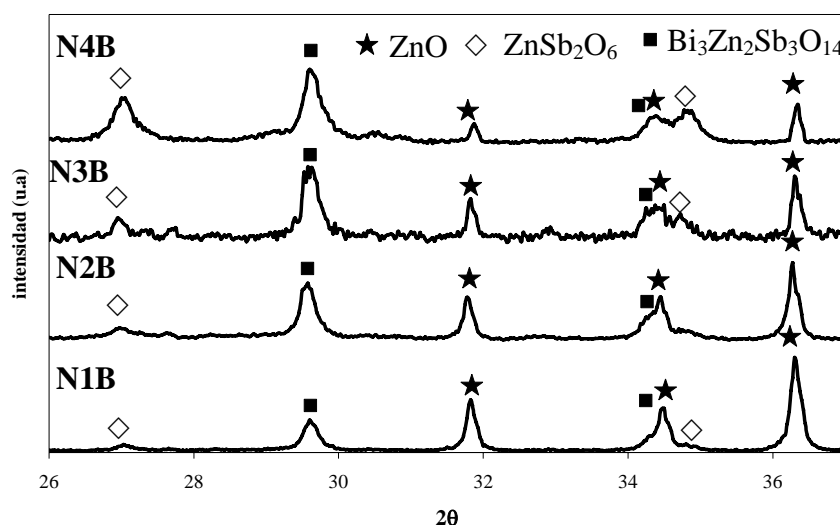


Figura VI.2. Difractograma de rayos X para las composiciones N1B, N2B, N3B y N4B tratadas a 700°C.

La figura VI.2 muestra que las fases que coexisten en equilibrio para las composiciones N1B, N2B, N3B y N4B en todos los casos son las fases ZnO (JCPDS n° 36-1451), la fase pirocloro (Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄) y la fase trirutilo ZnSb₂O₆ (JCPDS n° 38-0453). El patrón de difracción para la fase pirocloro no se encuentra en la base de datos, aunque los diferentes picos de difracción de rayos X que presentan diferentes óxidos con estructura tipo pirocloro aparecen recogidos en un trabajo de Subramanian y col.¹ y concretamente este mismo pirocloro en un trabajo muy reciente de Peiteado². La única diferencia entre las distintas composiciones radica en la proporción de cada fase. Para las composiciones 1 y 2, la fase mayoritaria es el ZnO, en el caso de la composición 3 las fases mayoritarias son el ZnO y la fase pirocloro, y en el caso de la composición 4 las fases mayoritarias son la fase con estructura pirocloro y la fase con estructura trirutilo. Por lo tanto, las cuatro composiciones anteriores se sitúan dentro del mismo

campo, donde coexisten como fases estables en equilibrio las fases reseñadas con anterioridad: ZnO, la fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ y la fase trirutilo ZnSb₂O₆.

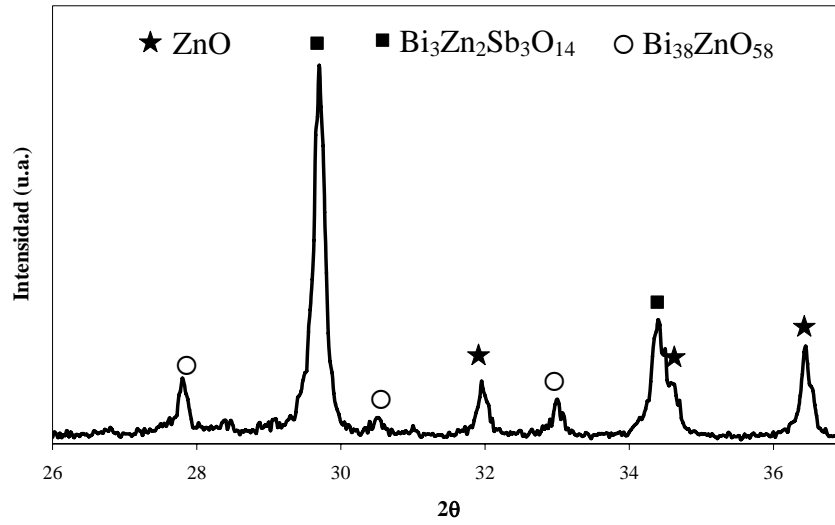


Figura VI.3. Difractograma de rayos X para la composición N5B tratada a 700°C.

Para el caso de la composición N5B, figura VI.3, las fases que coexisten en equilibrio son: la fase con estructura tipo silenita Bi₃₈ZnO₅₈, la fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ y el ZnO. La figura VI.4 muestra una micrografía de MEB para esta composición, donde se señala la fase Bi₃₈ZnO₅₈.

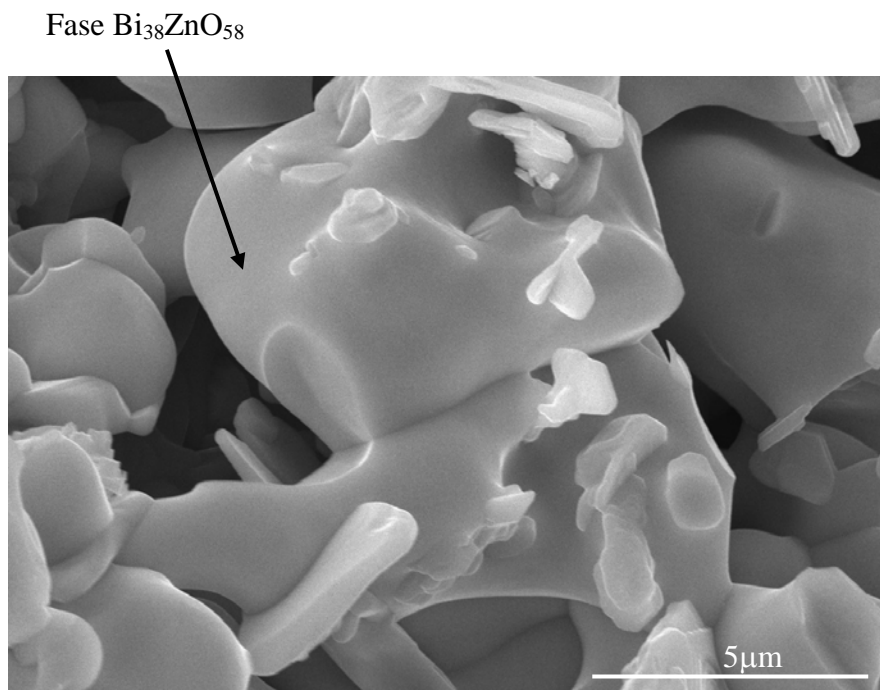


Figura VI.4. Micrografía MEB para la muestra N5B tratada a 700°C.

El análisis semicuantitativo por EDS de la muestra N5B, figura VI.5, confirma la presencia de la fase Bi₃₈ZnO₅₈, identificada previamente por DRX.

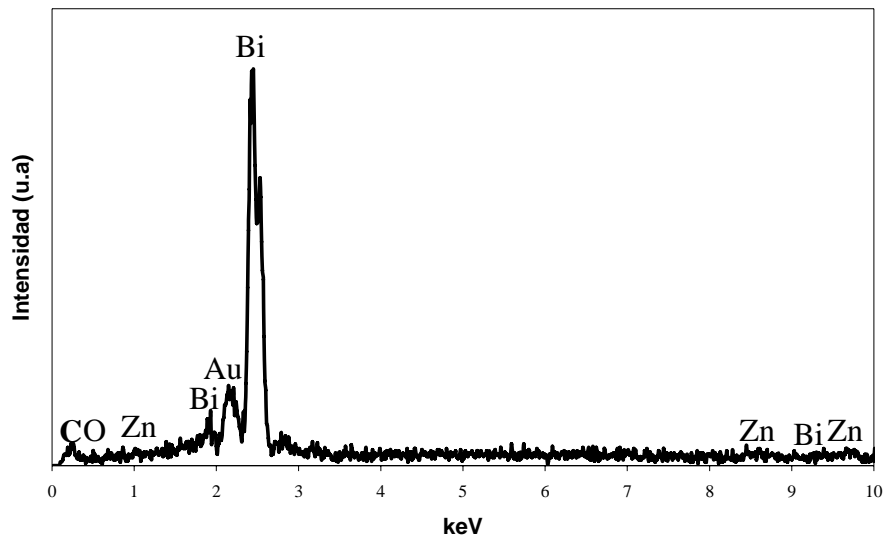


Figura VI.5. Análisis EDS de la fase Bi₃₈ZnO₅₈ en la muestra N5B tratada a 700°C.

La tabla VI.2 resume las diferentes fases identificadas por DRX para las composiciones tratadas a 700°C.

COMPOSICIÓN	FASES
N1B	
N2B	
N3B	ZnO, Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnSb ₂ O ₆
N4B	
N5B	ZnO, Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , Bi ₃₈ ZnO ₅₈

Tabla VI.2. Fases que coexisten para las diferentes composiciones tratadas a 700°C.

A continuación y de acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, se propone la sección isoterma a 700°C para el diagrama de fases ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ en la región rica en ZnO. Los distintos triángulos de compatibilidad de fases en estado sólido representan las diferentes fases que coexisten a esta temperatura.

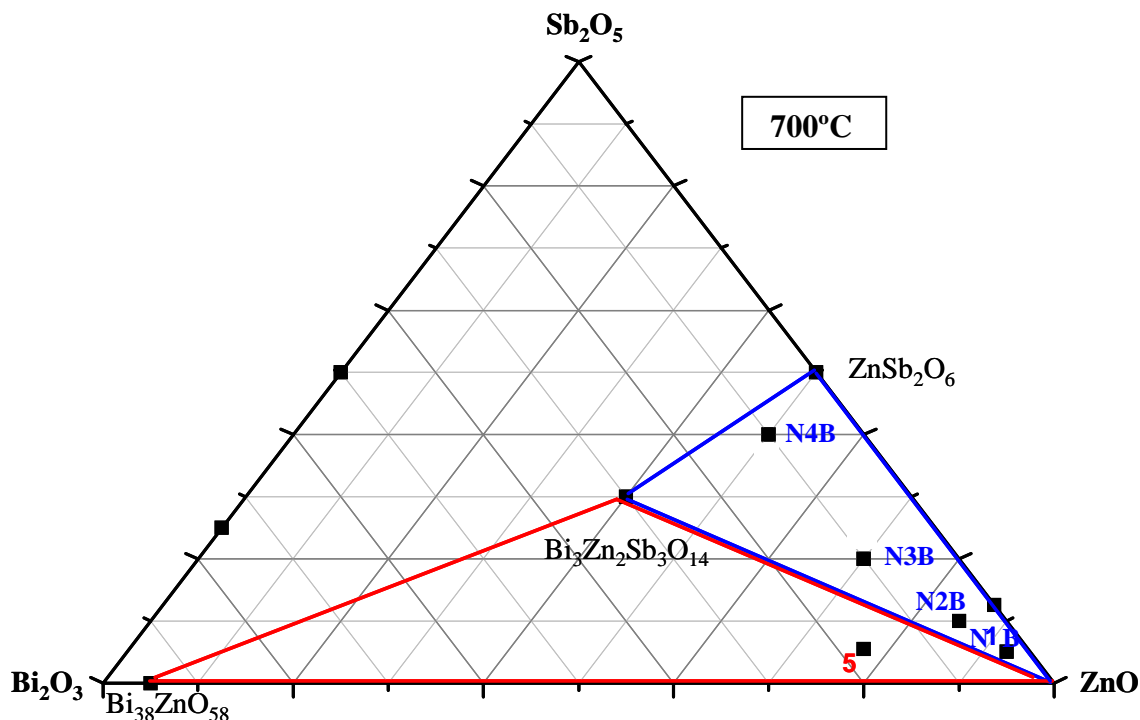


Figura VI.6. Compatibilidad de fases en estado sólido para la región rica en ZnO del sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ a 700°C.

VI.2.2 Isoterma de 800°C

Las figuras VI.7 y VI.8 muestran los resultados de difracción de rayos X para las diferentes composiciones ricas en ZnO formuladas con objeto de determinar las compatibilidades a 800°C para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅.

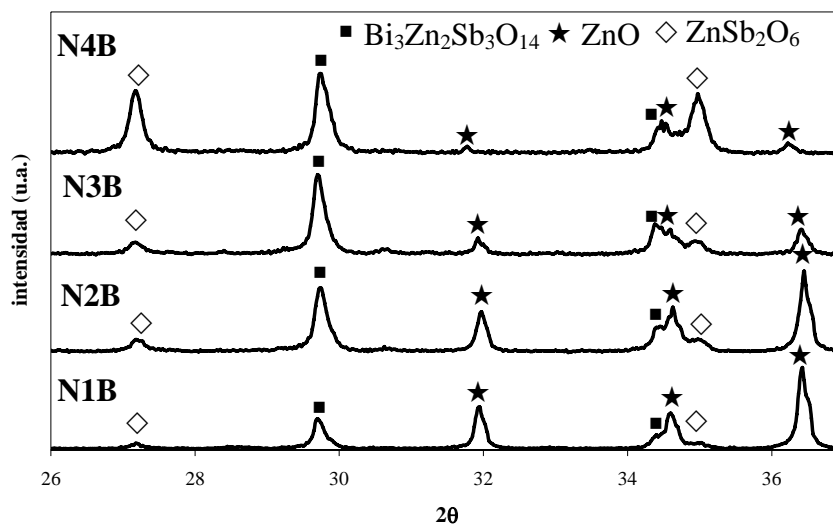


Figura VI.7. Difractograma de rayos X para las composiciones N1B, N2B, N3B y N4B tratadas a 800°C.

En el caso de las composiciones N1B, N2B, N3B y N4B tratadas a 800°C , coexisten como fases estables en equilibrio las fases; $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, ZnO y ZnSb_2O_6 , del mismo modo que ocurre en estas composiciones para la isoterma de 700°C .

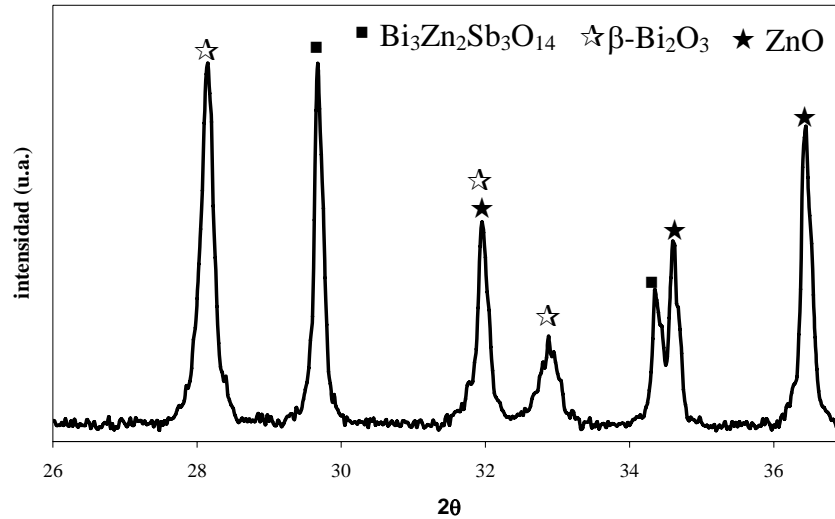


Figura VI.8. Diffractograma de rayos X para la composición N5B tratada a 800°C .

En el caso de la composición N5B las fases que coexisten en equilibrio son; $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, ZnO y $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$.

Hay que destacar la identificación por DRX del polimorfo metaestable con estructura tetragonal del Bi_2O_3 , la fase β . La fase tetragonal β aparece relacionada con la presencia de líquido, es decir, la fase líquida que se forma para esta composición a esta temperatura (fusión de la fase $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$) no se congela, sino que cristaliza como $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ debido a la presencia de ZnO y de la fase pirocloro. Como se vio en el capítulo IV, en el estudio del sistema binario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$, a partir de la fase líquida formada en dicho sistema binario cristalizaba la fase metaestable $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en presencia de ZnO. Por lo tanto, en lo que se refiere al sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, para el campo donde se formula la composición N5B, a 800°C existe fase líquida que cristaliza en la fase metaestable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, estabilizada por la presencia de la fase pirocloro y del ZnO.

La micrografía MEB para esta composición muestra las fases que coexisten en equilibrio (figura VI.9). Los granos grandes, oscuros y con perfil redondeado corresponden a la fase ZnO mientras que los granos octaédricos que aparecen en la figura corresponden a la fase pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$. La fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ aparece localizada rodeando tanto a los granos de ZnO como a los granos de fase pirocloro.

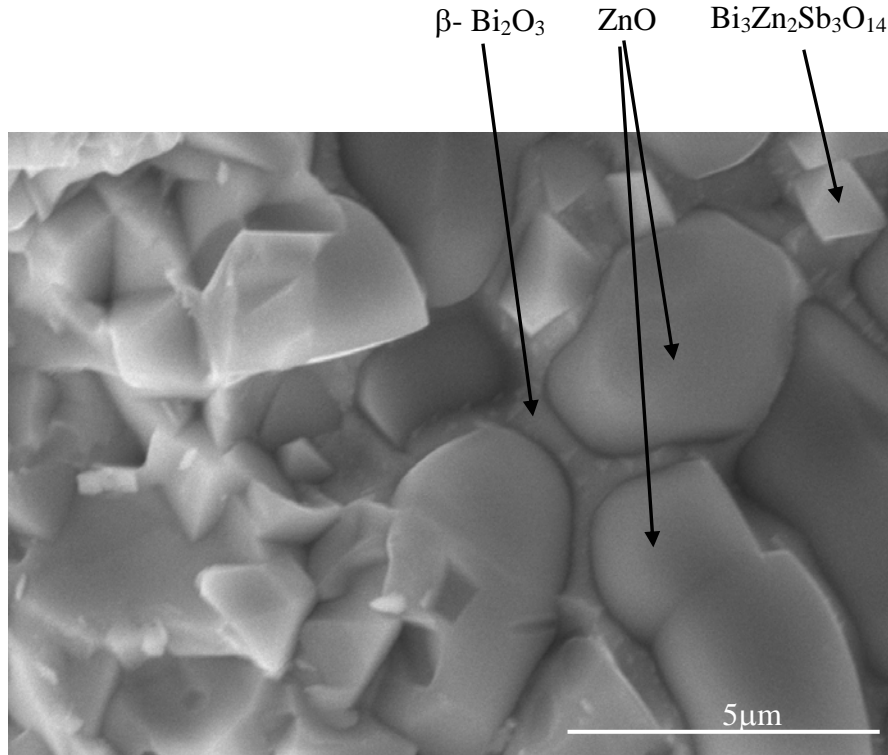


Figura VI.9. Micrografía MEB para la muestra N5B tratada a 800°C.

Como queda claro en la micrografía anterior dicha composición muestra evidencias de la presencia de fase líquida durante el tratamiento térmico a 800°C aunque dicha fase líquida no se congela sino que cristaliza en la fase β-Bi₂O₃ en presencia de ZnO y de la fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄.

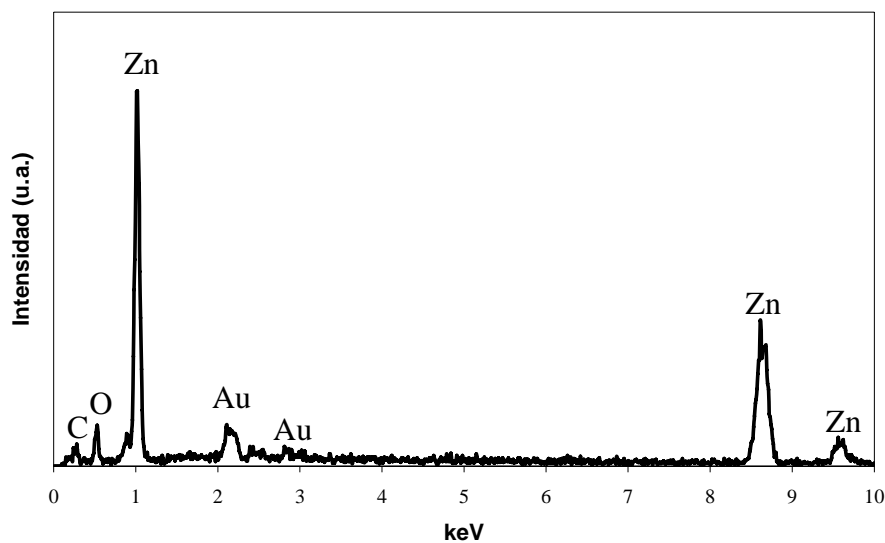


Figura VI.10. Análisis EDS de los granos de ZnO (granos oscuros) para la muestra N5B tratada a 800°C.

El análisis de EDS mostrado en la figura VI.10 confirma que los granos oscuros de la figura VI.8 corresponden a la fase ZnO.

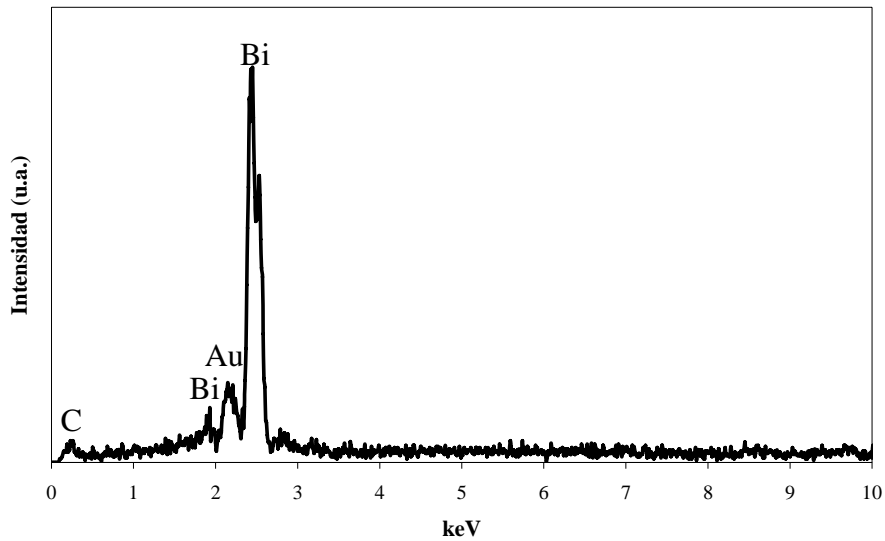


Figura VI.11. Análisis EDS de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (fase intergranular) para la muestra N5B tratada a 800°C .

El análisis de EDS mostrado en la figura VI.11 confirma que la fase intergranular es Bi_2O_3 , que proviene de la cristalización de la fase líquida en presencia de ZnO y de la fase pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$.

La figura VI.12 muestra en detalle los cristales octaédricos correspondientes a la fase pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ formados en la muestra N5B tratada a 800°C .

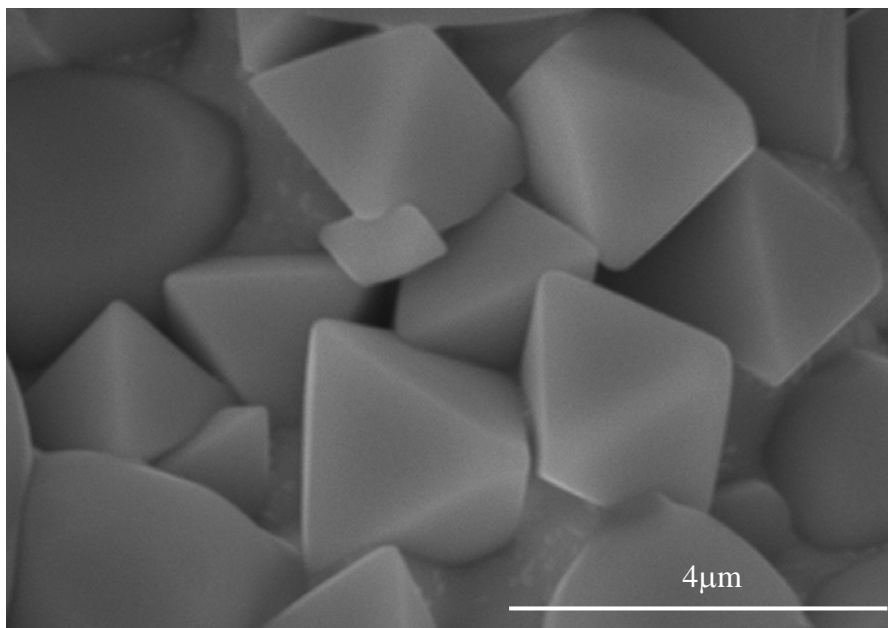


Figura VI.12. Micrografía obtenida por MEB de los cristales octaédricos de la fase pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ identificados en la muestra N5B tratada a 800°C .

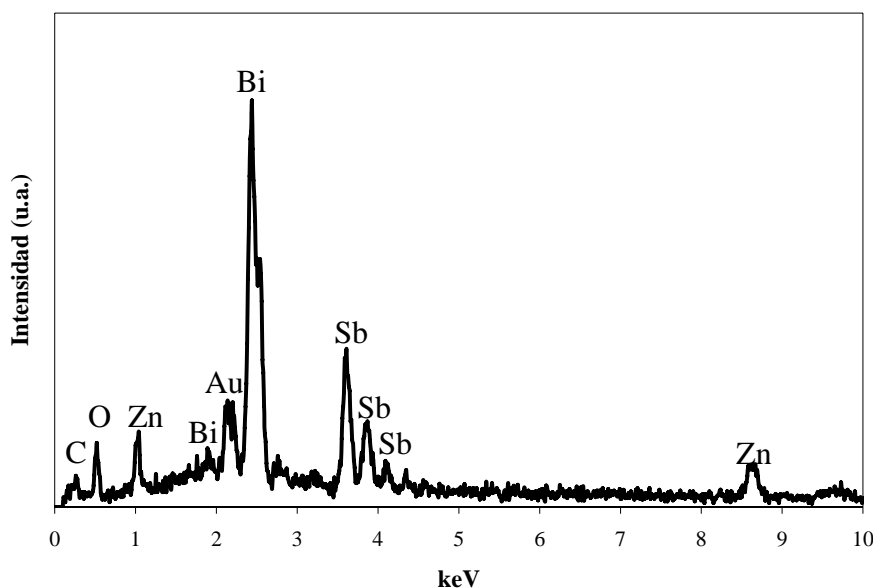


Figura VI.13. Análisis EDS de la fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ para la muestra N5B tratada a 800°C.

Elemento	Peso %	Átomo %	Fórmula	Compuesto %
O	16.40	63.59		-----
Zn	9.25	8.78	ZnO	11.52
Sb	26.21	13.35	Sb ₂ O ₅	34.83
Bi	48.13	14.28	Bi ₂ O ₃	53.65
Total	99.99	100.00		100.00

Tabla VI.3. Resultados semicuantitativos del análisis por EDS de la fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ para la muestra N5B tratada a 800°C.

Los resultados del análisis cuantitativo por EDS de los cristales octaédricos confirman que dicha fase corresponde a la fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ (Tabla VI.3 y Figura VI.13). El porcentaje en peso obtenido en el análisis para cada uno de los tres óxidos que componen dichos cristales está muy próximo a la composición estequiométrica de dicha fase (ZnO = 9.34, Sb₂O₅ = 37.16 y Bi₂O₃ = 53.5).

La tabla VI.4 muestra las diferentes fases sólidas identificadas por DRX para las composiciones tratadas a 800°C.

COMPOSICIÓN	FASES
N1B N2B N3B N4B	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnO y ZnSb ₂ O ₆
N5B	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnO y β-Bi ₂ O ₃

Tabla VI.4. Fases sólidas que coexisten para las diferentes composiciones tratadas a 800°C.

En función de los resultados obtenidos se propone la sección isotermal del diagrama de fases en equilibrio para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ en la región rica en ZnO para 800°C. Para la composición N5B, las fases que coexisten en equilibrio con el ZnO, la fase pirocloro y una fase líquida. Esta fase líquida, en presencia de ZnO y de la fase pirocloro, cristaliza en la fase metaestable β-Bi₂O₃ (Figura VI.14).

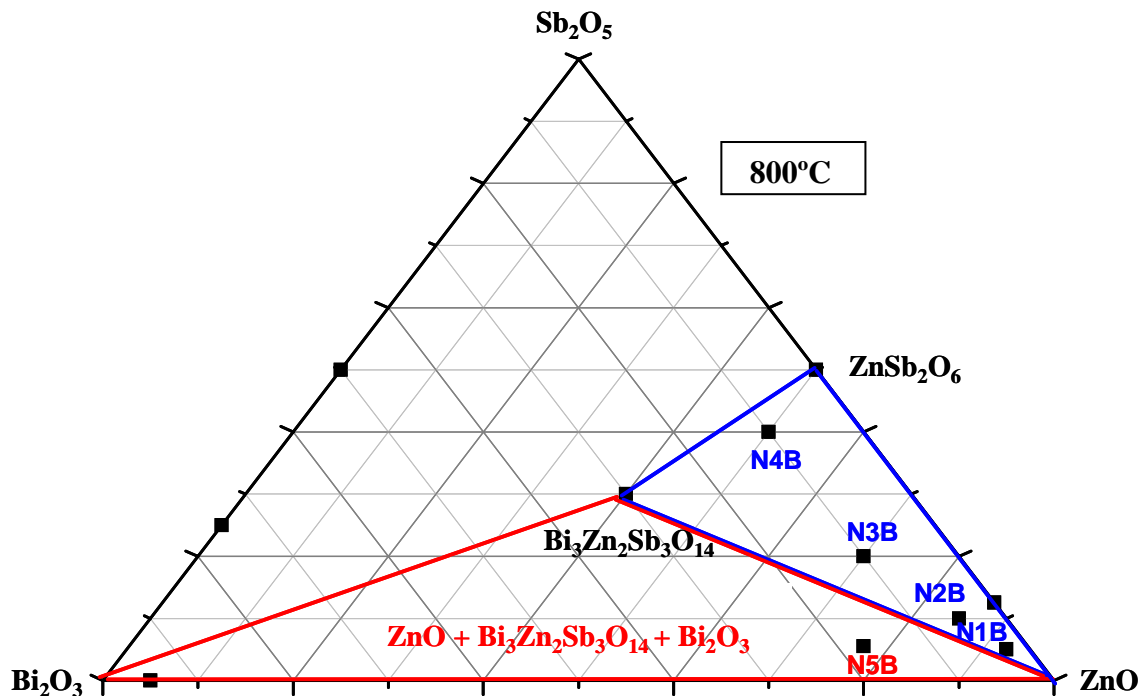


Figura VI.14. Compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ a 800°C.

VI.2.3 Isoterma de 900°C

Las figuras VI.15, VI.16 y VI.17, muestran los resultados de difracción de rayos X para las diferentes composiciones ricas en ZnO formuladas con objeto de determinar la isoterma de 900°C para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅.

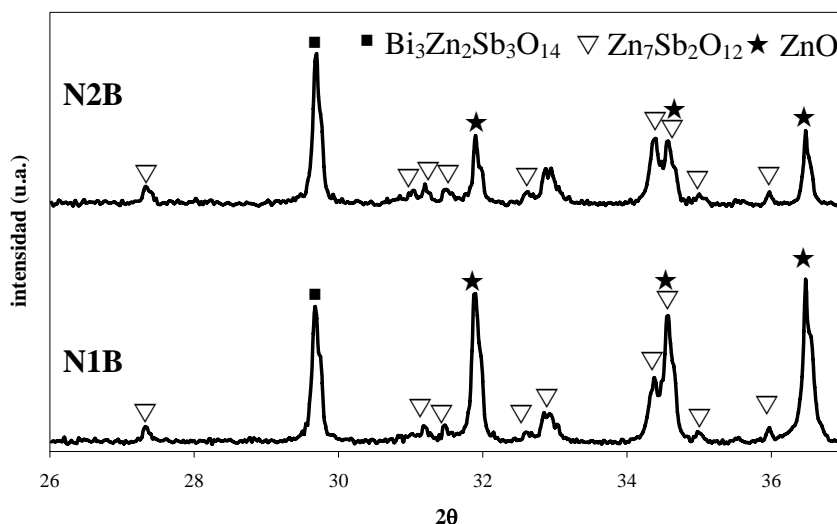


Figura VI.15. Difractograma de rayos X para las composiciones N1B y N2B tratadas a 900°C.

Para las composiciones N1B y N2B las fases que coexisten en equilibrio son las fases pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄, ZnO y la fase espinela Zn₇Sb₂O₁₂ (Figura VI.15).

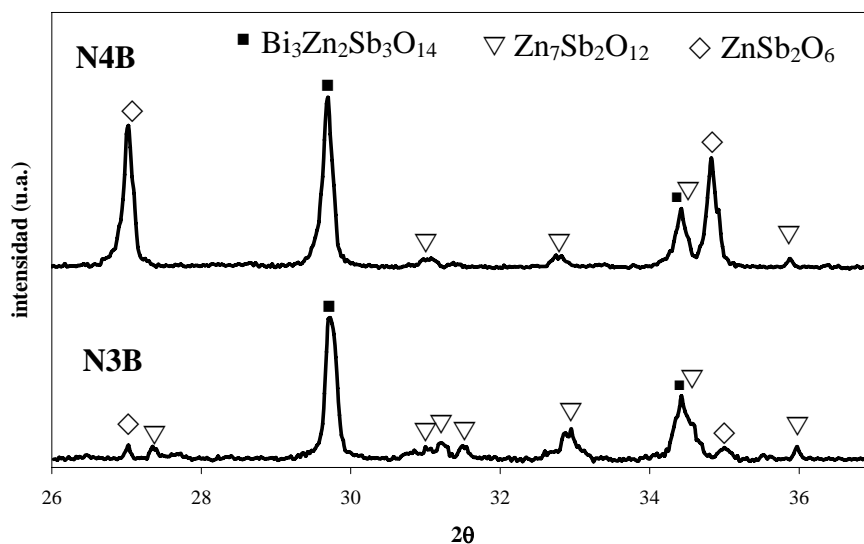


Figura VI.16. Difractograma de rayos X para las composiciones N3B y N4B tratadas a 900°C.

Como se observa en la figura VI.16, para las composiciones N3B y N4B las fases que coexisten en equilibrio son la fase pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, la fase con estructura tri-rutilo ZnSb_2O_6 y la fase espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

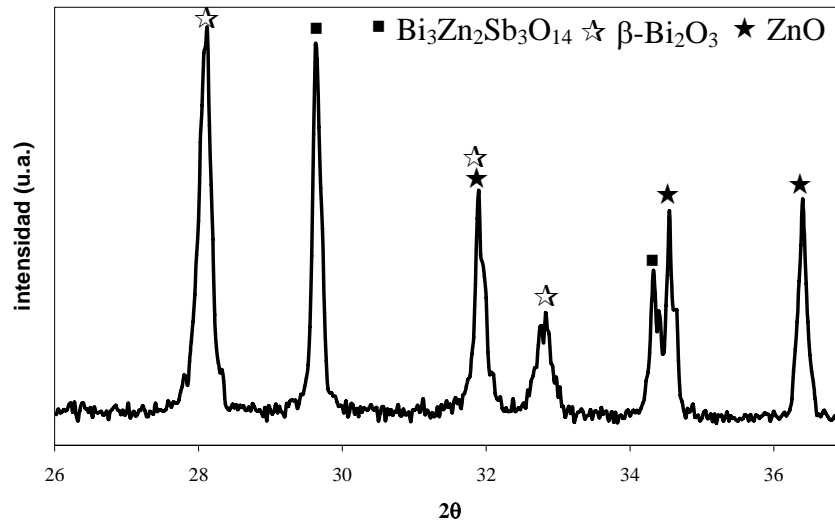


Figura VI.17. Difractograma de rayos X para la composición N5B tratada a 900°C.

Por último, para la composición N5B, y de nuevo, como para el tratamiento a 800°C, se identifica la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. La identificación de Bi_2O_3 , con independencia del polimorfo del que se trate, indica la presencia de fase líquida a esta temperatura, ya que dicha fase no puede existir en estado sólido en muestras tratadas a temperaturas superiores a la temperatura de su fusión. El ZnO y la fase pirocloro permiten estabilizar la fase metaestable tetragonal β del Bi_2O_3 , aunque dicha fase no sea una fase del Bi_2O_3 estable en equilibrio.

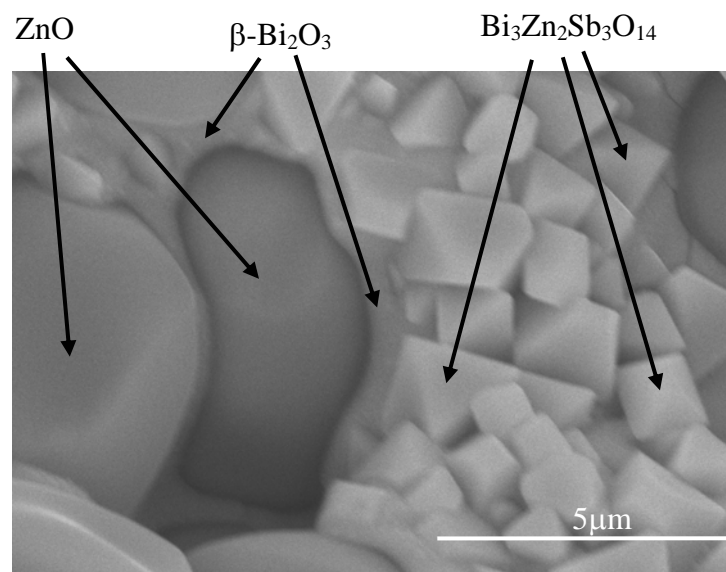


Figura VI.18. Micrografía MEB para la muestra N5B tratada a 900°C.

La figura VI.18 muestra las fases que coexisten en equilibrio para la composición N5B tratada a 900°C. Los granos grandes con perfil redondeado corresponden a la fase ZnO, mientras que los cristales octaédricos corresponden a la fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄, y la fase β-Bi₂O₃ es la fase intergranular que rodea tanto a los granos de ZnO como a los granos de fase pirocloro. Como queda claro en la micrografía anterior, dicha composición muestra evidencias de la presencia de fase líquida durante el tratamiento térmico a 900°C aunque dicha fase líquida no se congela sino que cristaliza en la fase β-Bi₂O₃ en presencia de ZnO y de la fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄.

En la tabla VI.5 se resumen las diferentes fases identificadas por DRX para las composiciones tratadas a 900°C.

COMPOSICIÓN	FASES
N1B N2B	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnO y Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂
N3B N4B	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnSb ₂ O ₆ y Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂
N5B	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnO y β-Bi ₂ O ₃

Tabla VI.5. Fases sólidas identificadas por DRX para las diferentes composiciones tratadas a 900°C.

En función de los resultados obtenidos se propone la sección isotermal del diagrama de fases en equilibrio para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ en la región rica en ZnO para 900°C. Estos resultados se muestran en la figura VI.19.

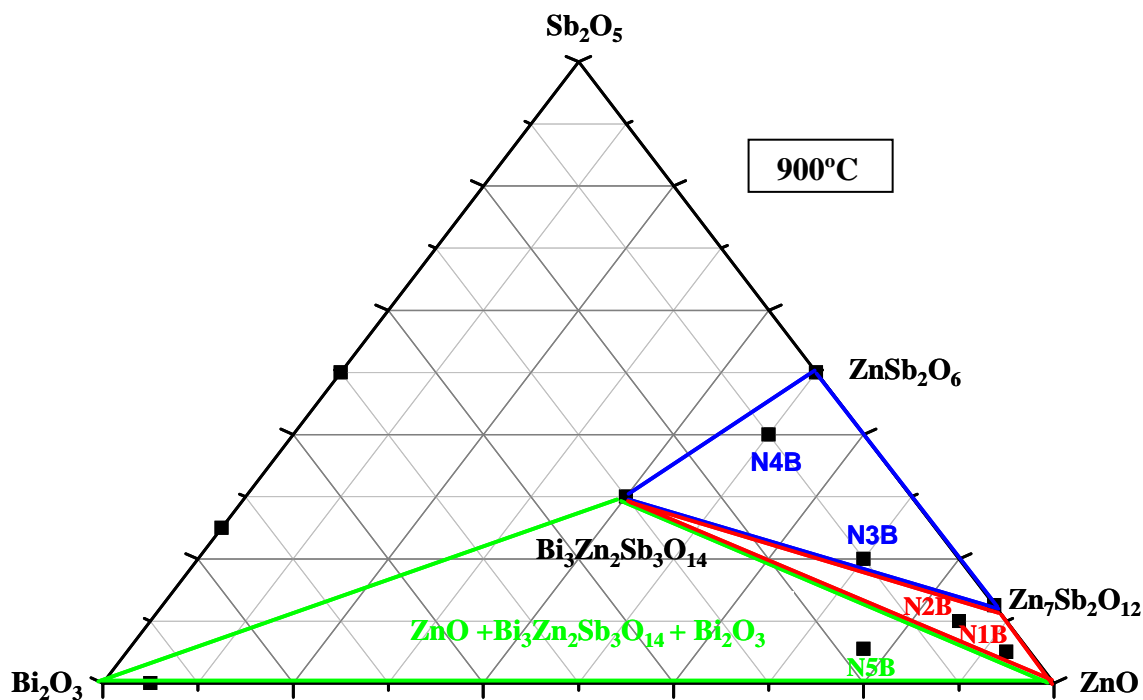


Figura VI.19. Compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ a 900°C.

VI.2.4 Isoterma de 1000°C

Las figuras VI.20 y VI.21 muestran los resultados de difracción de rayos X para las diferentes composiciones ricas en ZnO formuladas con objeto de determinar la isoterma de 1000°C para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅.

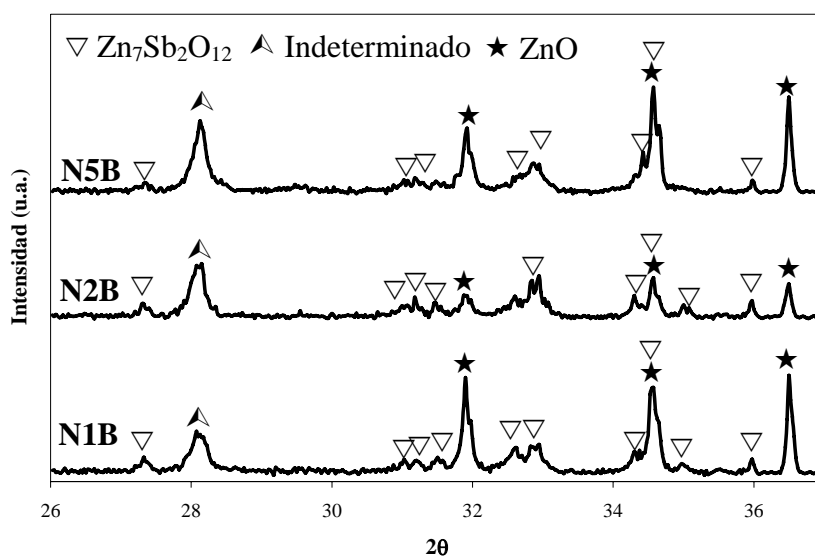


Figura VI.20. Difractograma de rayos X para las composiciones N1B, N2B y N5B tratadas a 1000°C.

Según recientes resultados publicados en la literatura, la fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ permite fuertes variaciones en la estequiometría, pueden existir pirocloros con diferente estequiometría conservando la estructura. El pico podría ser atribuido a β-Bi₂O₃ o a las desviaciones a un pirocloro con estequiometría diferente³. La experimentación realizada no ha permitido determinar la naturaleza de esa fase. Sin embargo por la evolución del diagrama lo más razonable sería suponer que se corresponde con un pirocloro diferente ya que para detectar Bi₂O₃ sería necesario descomponer todo el pirocloro.

Según los resultados de DRX mostrados en la figura VI.21, las composiciones N3B y N4B pertenecen al mismo campo, donde coexisten como fases en equilibrio las fases Zn₇Sb₂O₁₂, ZnSb₂O₆, Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄.

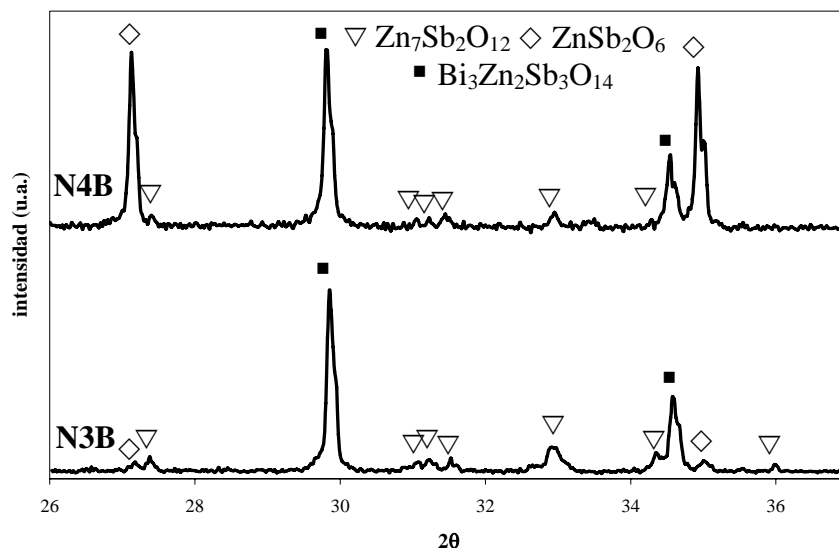


Figura VI.21. Difractograma de rayos X para las composiciones N3B y N4B tratadas a 1000°C.

En la tabla VI.6 se resumen las diferentes fases identificadas por DRX para las composiciones tratadas a 1000°C. A partir de las diferentes fases sólidas que coexisten en equilibrio para cada composición, se propone la sección isothermal correspondiente a 1000°C, teniendo en cuenta la existencia de fase líquida para las composiciones N1B, N2B y N5B.

COMPOSICIÓN	FASES
N1B N2B N5B	ZnO, Indeterminado y Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂
N3B N4B	Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂ , ZnSb ₂ O ₆ , Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄

Tabla VI.6. Fases sólidas identificadas por DRX para las diferentes composiciones tratadas a 1000°C.

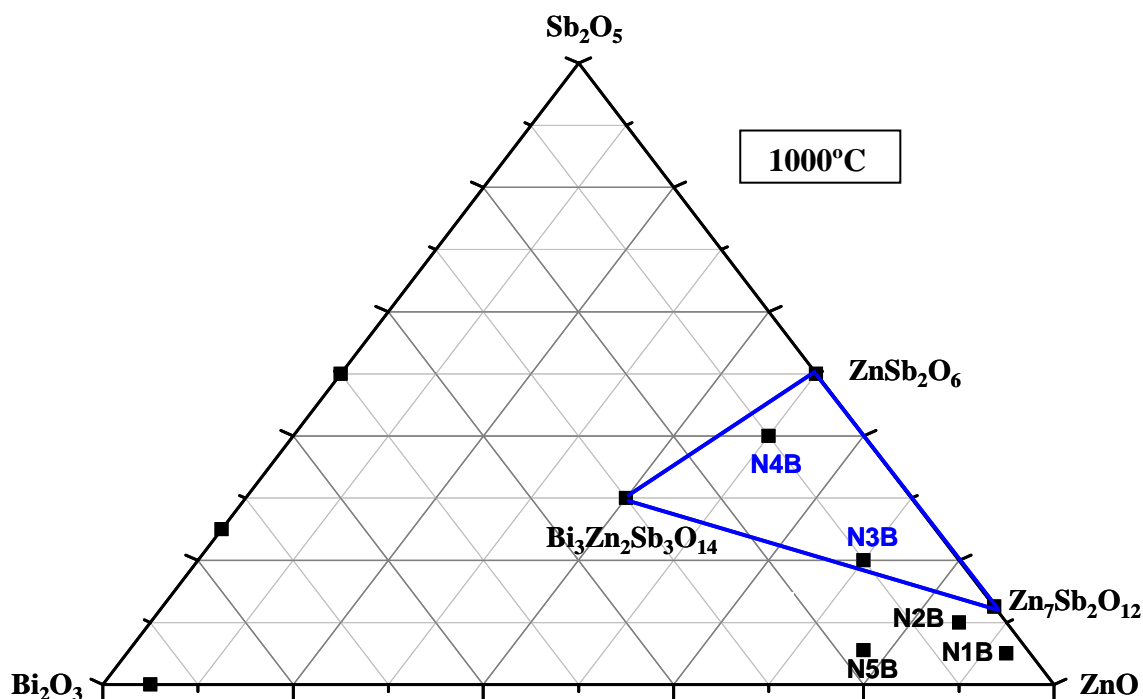


Figura VI.22. Compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ a 1000°C.

VI.2.5 Isoterma de 1100°C

En las figuras VI.23 y VI.24 se muestran los difractogramas obtenidos para las diferentes composiciones que permitirán establecer los diferentes campos de coexistencia de fases en equilibrio para la isoterma de 1100°C.

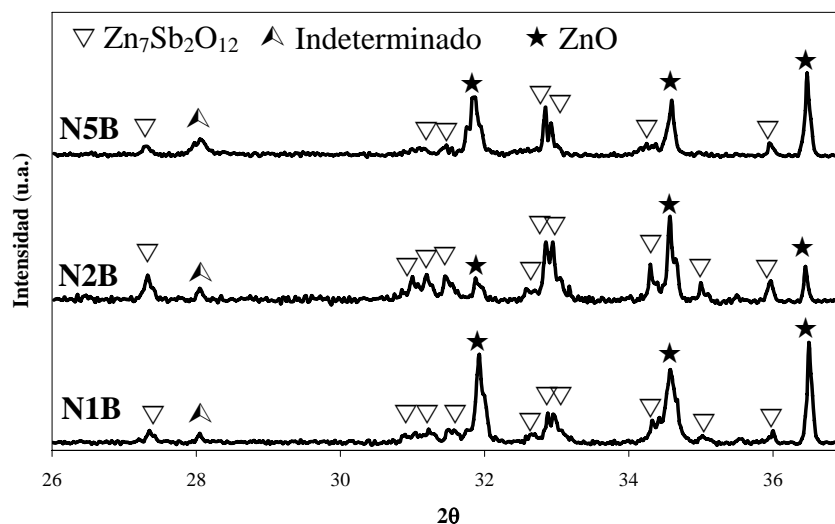


Figura VI.23. Difractogramas de rayos X para las composiciones N1B, N2B y N5B tratadas a 1100°C .

Los resultados mostrados en la figura VI.23 indican que las composiciones N1B, N2B y N5B pertenecen al mismo campo, donde coexisten como fases estables en equilibrio las fases ZnO y $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ y donde la fase metaestable $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, se forma por cristalización de la fase líquida.

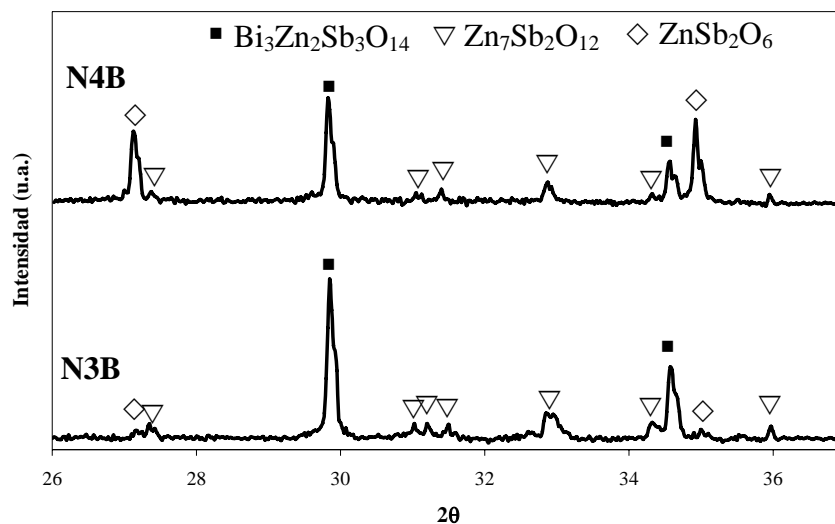


Figura VI.24. Difractograma de rayos X para las composiciones N3B y N4B tratadas a 1100°C .

Las composiciones N3B y N4B pertenecen al mismo campo, donde coexisten como fases en equilibrio las fases $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, ZnSb_2O_6 , $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (Figura VI.24).

Según los datos de difracción de Rayos X obtenidos, todas las composiciones formuladas presentan las mismas fases en equilibrio para el estudio isotermal a 1000° y

1100°C (Tabla VI.7). Por lo tanto la sección isotermal para ambas temperaturas presenta los mismos campos de coexistencia de fases para la región rica en ZnO (figura VI.22).

COMPOSICIÓN	FASES
N1B N2B N5B	ZnO, indeterminado y Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂
N3B N4B	Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂ , ZnSb ₂ O ₆ , Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄

Tabla VI.7. Fases sólidas identificadas por DRX para las diferentes composiciones tratadas a 1100°C.

VI.3. ESTUDIO DE COMPATIBILIDAD DE FASES EN EL PSEUDOTERNARIO ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃

A continuación se lleva a cabo la determinación de las secciones isotermas a 700, 800 y 900°C para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ con objeto de comparar las fases sólidas que coexisten en equilibrio cuando las composiciones de partida son formuladas inicialmente con Sb₂O₃. Hay que recordar que en la microestructura de los varistores las diferentes fases donde interviene el antimonio, éste se encuentra siempre en su estado de oxidación mayor, es decir como Sb⁵⁺. La razón de realizar este estudio partiendo de Sb₂O₃ se debe a que a nivel industrial las composiciones de varistores basados en este sistema ternario son siempre formuladas a partir de Sb₂O₃.

En realidad el sistema ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ debe ser considerado como un pseudoternario ya que durante el tratamiento térmico tiene lugar la oxidación del Sb³⁺ a Sb⁵⁺, y por lo tanto, éste sería en realidad el sistema cuaternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-O₂. En la presente discusión únicamente se muestran las isotermas de 700, 800 y 900°C ya que a temperaturas superiores no se ha observado ninguna diferencia respecto a los resultados obtenidos con Sb₂O₅. Para el estudio del sistema ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ en la región rica en ZnO se prepararon las composiciones que ya se recogieron en la tabla VI.1. Las diferentes composiciones formuladas aparecen representadas en la figura VI.1.

VI.3.1 Isoterma de 700°C

Las figuras VI.25 y VI.26 muestran los resultados de difracción de rayos X para las diferentes composiciones.

En el caso de las composiciones N1, N2, N3 y N4 las fases sólidas que coexisten en equilibrio son las fases pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄, la fase con estructura tri-rutilo ZnSb₂O₆ y el ZnO, como puede verse en el difractograma de Rayos X de la figura VI.25.

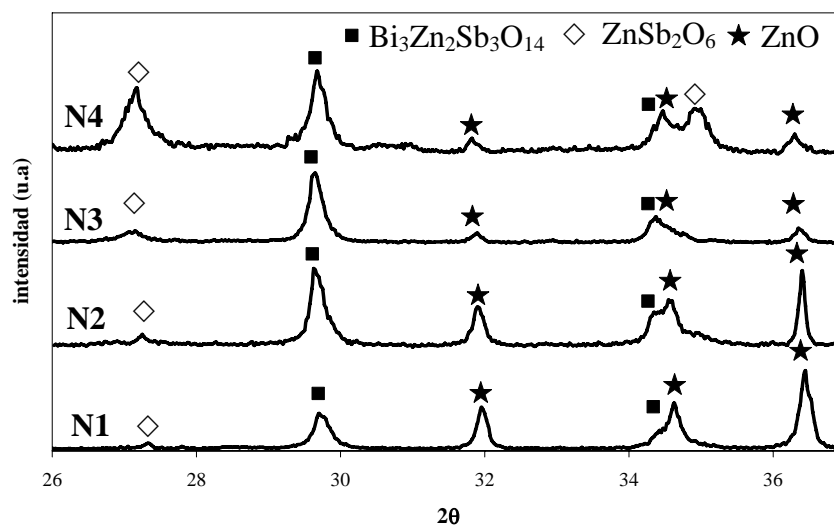


Figura VI.25. Difractograma de rayos X para las composiciones N1, N2, N3 y N4 tratadas a 700°C.

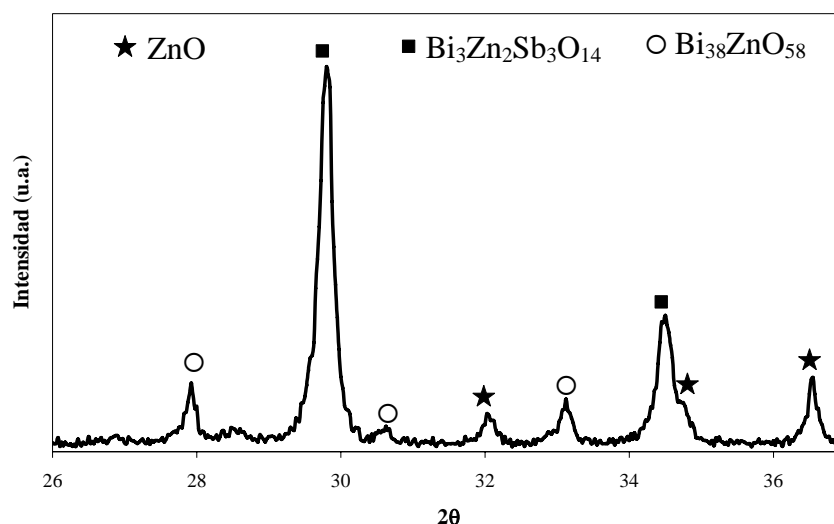


Figura VI.26. Difractograma de rayos X para la composición N5 tratada a 700°C.

En el caso de la composición N5, las fases sólidas que coexisten en equilibrio son las fases pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄, el ZnO y la fase Bi₃₈ZnO₅₈ (Figura VI.26).

Señalar que las fases que coexisten en equilibrio para la sección isoterma de 700°C son las mismas independientemente de que las composiciones inicialmente sean formuladas con Sb₂O₃ o con Sb₂O₅. Según este resultado, la sección isoterma de 700°C es igual para ambos estados de oxidación del antimonio. Por lo tanto, para esta temperatura, la mayor reactividad del Sb₂O₅ no es un aspecto relevante en cuanto a la formación de las fases.

En la tabla VI.8 y en la figura VI.27 se presentan las fases que coexisten en equilibrio así como la sección isoterma de 700°C.

COMPOSICIÓN	FASES
N1	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnSb ₂ O ₆ , ZnO.
N2	
N3	
N4	
N5	Bi ₃₈ ZnO ₅₈ , Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnO

Tabla VI.8. Fases sólidas identificadas por DRX para las diferentes composiciones tratadas a 700°C.

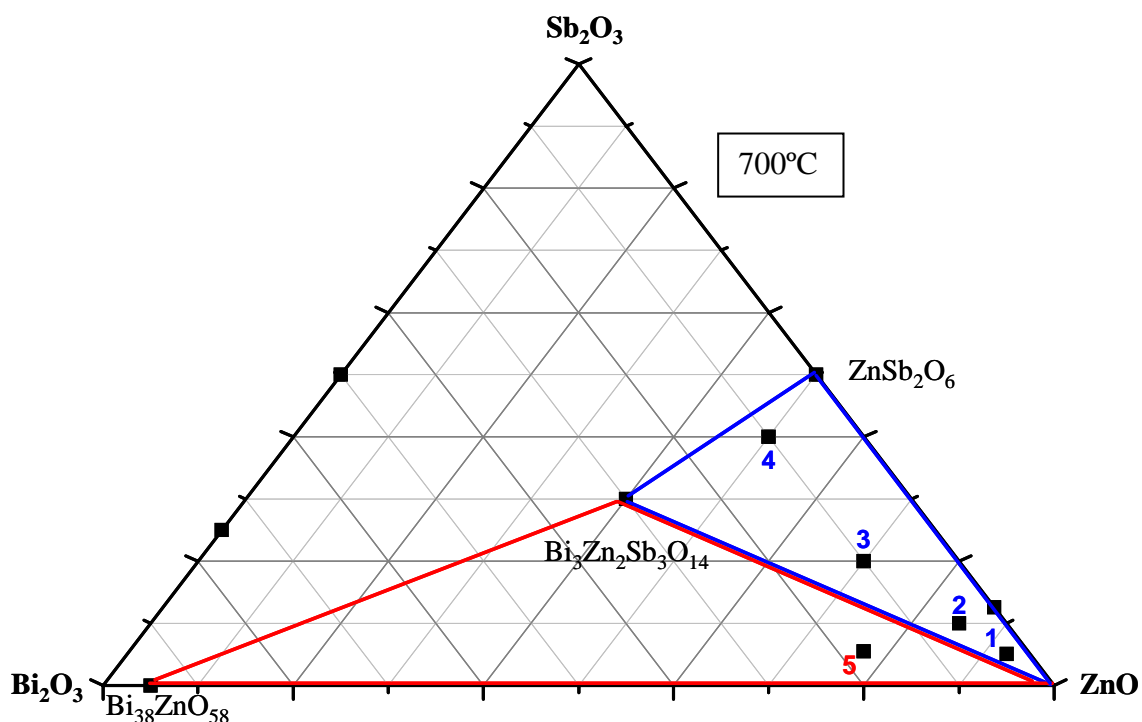


Figura VI.27. Compatibilidad de fases en estado sólido para la región rica en ZnO del sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ a 700°C.

VI.3.2 Isoterma de 800°C

Las figuras VI.28, VI.29, VI.30 y VI.31 muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X para las diferentes composiciones formuladas con objeto de determinar la sección isoterma de 800°C.

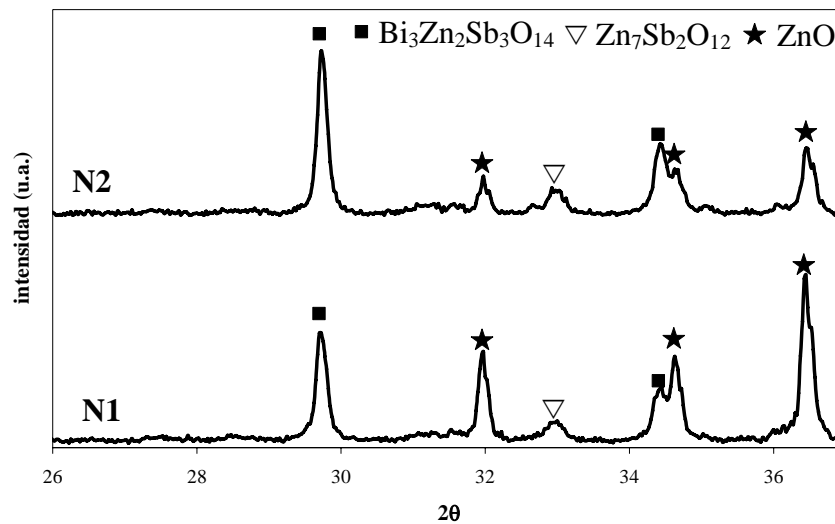


Figura VI.28. Difractograma de rayos X para las composiciones N1 y N2 tratadas a 800°C.

Para las composiciones N1 y N2 las fases sólidas que coexisten en equilibrio son las fases pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄, la fase espinela Zn₇Sb₂O₁₂ y el ZnO (Figura VI.28).

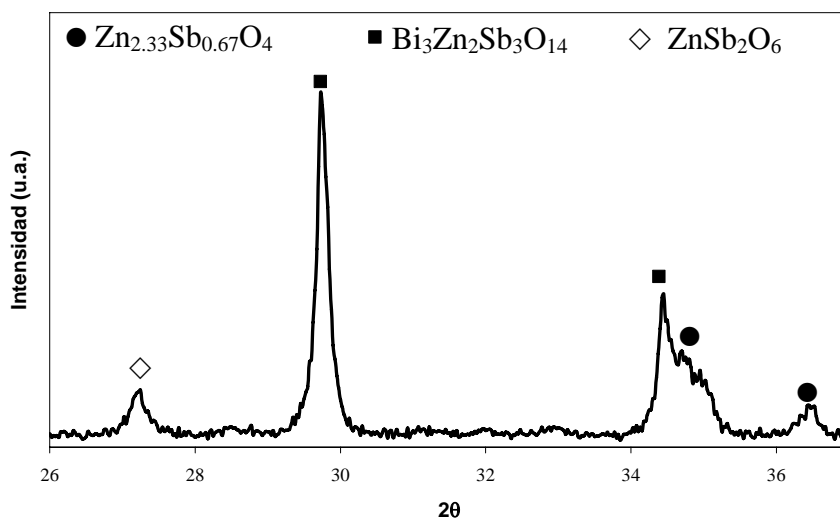


Figura VI.29. Difractograma de rayos X para la composición N3 tratada a 800°C.

Como se observa en la figura VI.29, para la composición N3 las fases sólidas que coexisten en equilibrio son las fases pirocloro $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$, la fase con estructura tri-rutilo $ZnSb_2O_6$ y la espinela no estequiométrica $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$. Hay que resaltar que es la primera vez, para las distintas composiciones formuladas en todo el rango de temperaturas independientemente de que se formulen con Sb_2O_5 o con Sb_2O_3 que se identifica la espinela no estequiométrica.

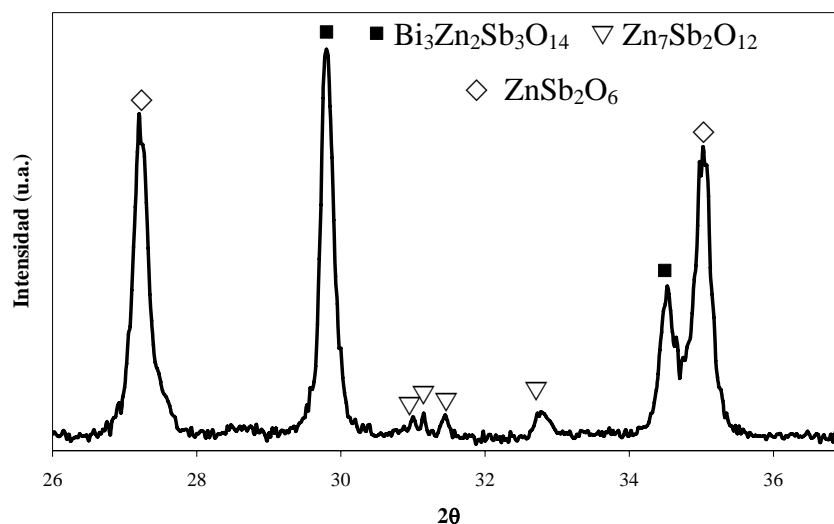


Figura VI.30. Difractograma de rayos X para la composición N4 tratada a 800°C.

Para la composición N4 las fases sólidas que coexisten en equilibrio son las fases pirocloro $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$, la fase espinela $Zn_7Sb_2O_{12}$ y la fase tri-rutilo $ZnSb_2O_6$ (Figura VI.30).

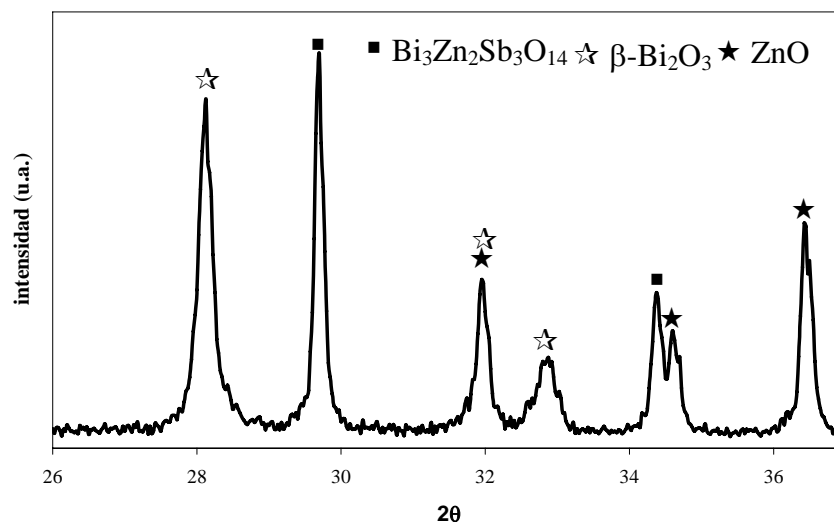


Figura VI.31. Difractograma de rayos X para la composición N5 tratada a 800°C.

En el caso de la composición N5 las fases sólidas que son identificadas por DRX son; β -Bi₂O₃, ZnO y Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ (Figura VI.31). Al igual que para la misma composición, N5B, formulada con Sb₂O₅ en lugar de Sb₂O₃ se estabiliza la fase tetragonal β -Bi₂O₃, polimorfo metaestable del Bi₂O₃. Esta fase indica la presencia de líquido a la temperatura de 800°C, es decir, la fase líquida que se forma para esta composición a esta temperatura (eutéctico del binario ZnO-Bi₂O₃, 740°C) y cristaliza como β -Bi₂O₃ debido a la presencia de ZnO y de la fase pirocloro.

COMPOSICIÓN	FASES
N1	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂ y ZnO
N2	
N3	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , Zn _{2.33} Sb _{0.67} O ₄ , ZnSb ₂ O ₆
N4	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂ , ZnSb ₂ O ₆
N5	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnO y β -Bi ₂ O ₃

Tabla VI.9. Fases que coexisten para las diferentes composiciones tratadas a 800°C.

En función de los resultados obtenidos se propone la sección isothermal del diagrama de fases en equilibrio para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ en la región rica en ZnO para 800°C. Para la composición N3 coexiste como fase estable en equilibrio la espinela no estequiométrica Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄, que es la primera vez que aparece de entre todas las composiciones y temperaturas estudiadas ya sean formuladas inicialmente con Sb₂O₃ o Sb₂O₅. Este resultado indica que la mayor reactividad del Sb₂O₅ limita la formación de fases intermedias, entre ellas la espinela no estequiometrica Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄, de ahí que en ninguna composición formulada inicialmente con Sb₂O₅ se obtenga dicha fase. Para la composición N5, las fases sólidas que coexisten en equilibrio son el ZnO y la fase pirocloro Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄, donde con ambas fases coexiste una fase líquida a partir de la cual cristaliza la fase metaestable β -Bi₂O₃. El triangulo de compatibilidad de fases en estado sólido para 800°C se refleja a continuación en la figura VI.32.

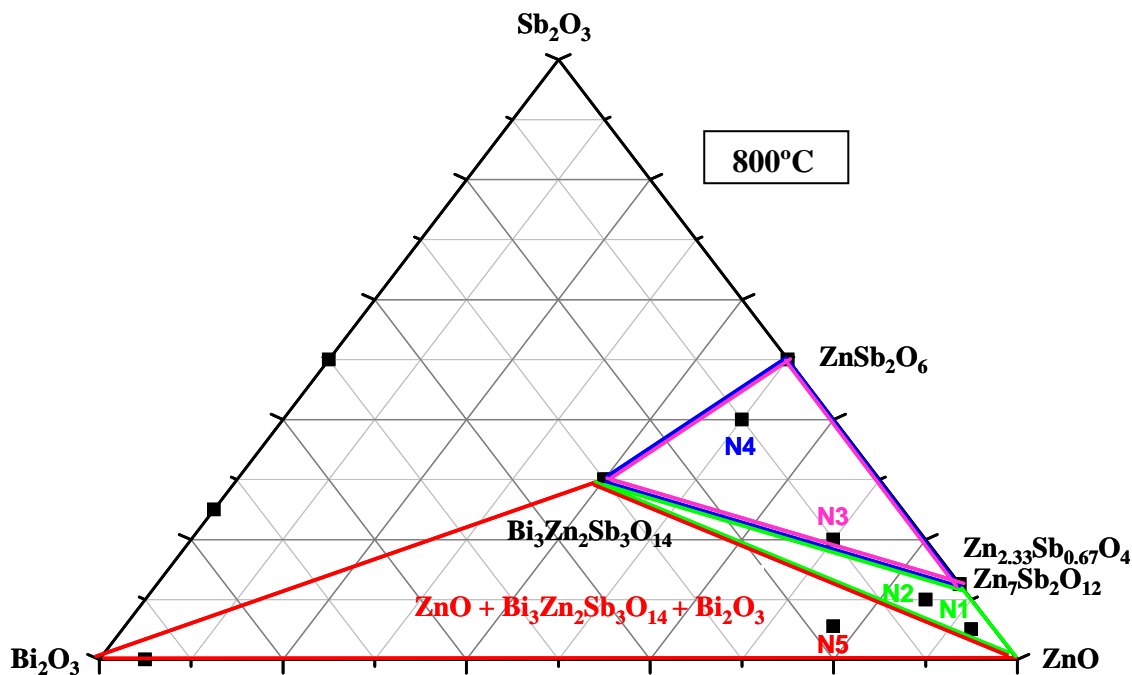


Figura VI.32. Compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ a 800°C.

VI.3.3 Isoterma de 900°C

Las figuras VI.33, VI.34 y VI.35 muestran los resultados de difracción de rayos X para las diferentes composiciones formuladas con objeto de determinar la sección isoterma de 900°C

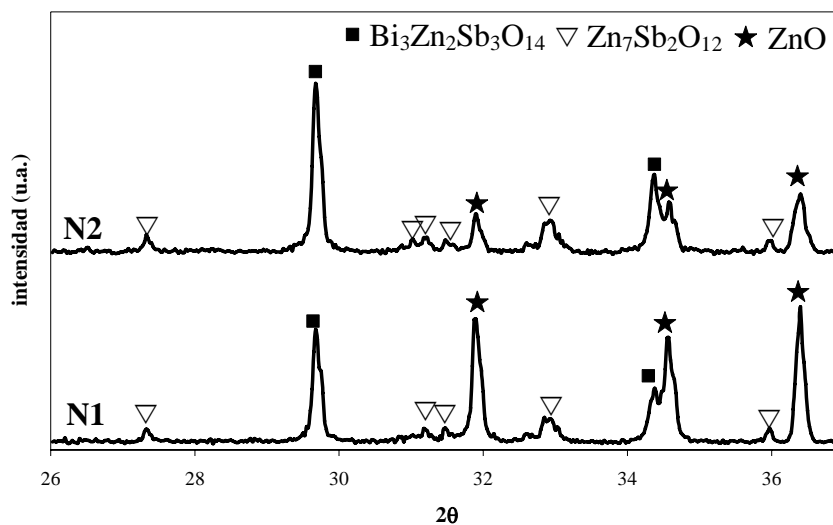


Figura VI.33. Difractograma de rayos X para las composiciones N1 y N2 tratadas a 900°C.

Como se observa en la figura VI.33, para las composiciones N1 y N2 las fases que coexisten en equilibrio son las fases pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, ZnO y la fase espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

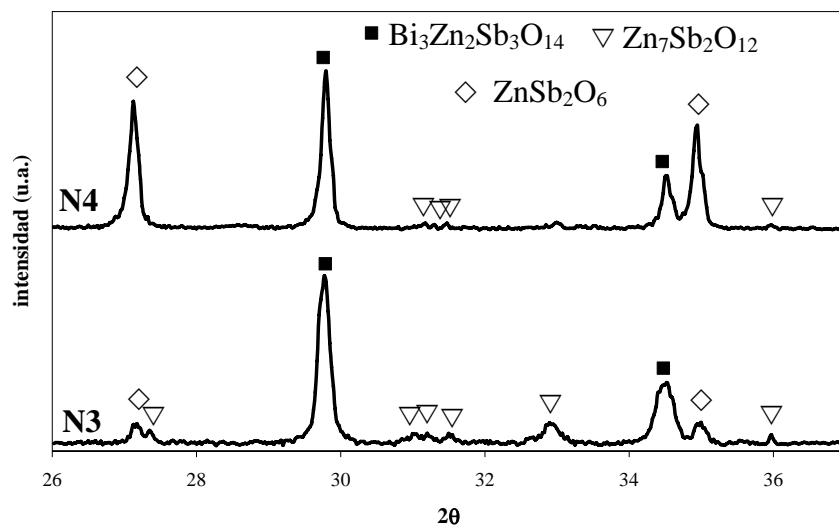


Figura VI.34. Difractograma de rayos X para las composiciones N3 y N4 tratadas a 900°C.

Para las composiciones N3 y N4 las fases que coexisten en equilibrio son la fase pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, la fase con estructura tri-rutilo ZnSb_2O_6 y la fase espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (Figura VI.34).

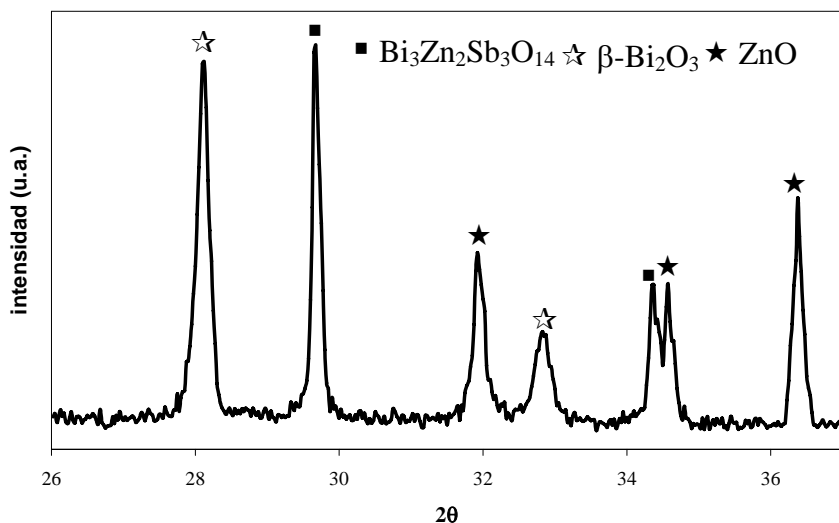


Figura VI.35. Difractograma de rayos X para la composición N5 tratada a 900°C.

Para la composición N5 y como se observa en la figura VI.35, de nuevo y como para el tratamiento a 800°C, se identifica la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. El ZnO y la fase pirocloro permiten estabilizar la fase metaestable tetragonal β del Bi_2O_3 .

La tabla VI.10 muestra las diferentes fases identificadas por DRX para las composiciones tratadas a 900°C.

COMPOSICIÓN	FASES
N1	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnO y Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂
N2	
N3	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnSb ₂ O ₆ y Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂
N4	
N5	Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ , ZnO y β-Bi ₂ O ₃

Tabla VI.10. Fases sólidas identificadas por DRX para las diferentes composiciones tratadas a 900°C.

En función de los resultados obtenidos se propone la sección isotermal del diagrama de fases en equilibrio para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ en la región rica en ZnO para 900°C, figura VI.36. Para la composición N5, las fases sólidas que coexisten en equilibrio son el ZnO y la fase pirocloro donde con ambas fases coexiste una fase líquida a partir de la cual cristaliza la fase metaestable β-Bi₂O₃.

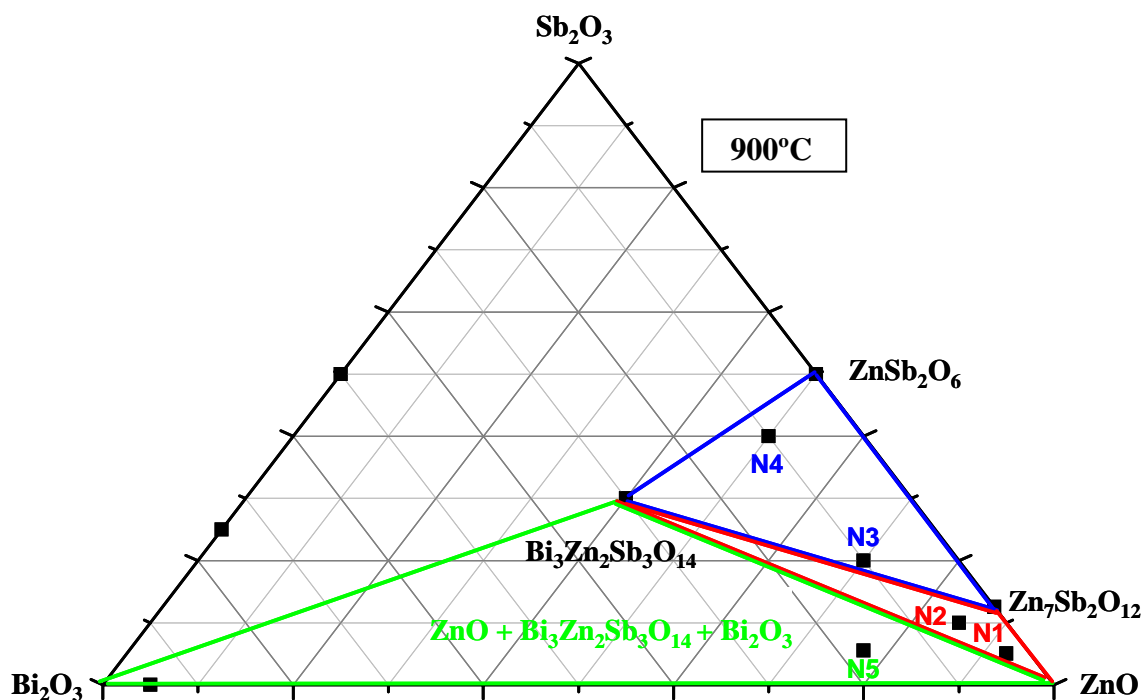


Figura VI.36. Compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ a 900°C.

Por tanto y para concluir, se puede decir que el estudio de las isotermas de 700°, 800°, 900°, 1000° y 1100°C ha permitido determinar los diferentes triángulos de compatibilidad de fases para la región rica en ZnO del sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ así como para el sistema pseudoternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃. Este estudio ha puesto de manifiesto que, excepto para la isoterma de 800°C, las fases que coexisten son las mismas independientemente si las composiciones inicialmente han sido formuladas con Sb₂O₃ o Sb₂O₅. Para la temperatura de 800°C, si inicialmente se formula con Sb₂O₃ se obtiene como fase estable en equilibrio en un caso la espinela no estequiométrica Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄ (composición N3) y en otro caso la espinela estequiométrica Zn₇Sb₂O₁₂ (composición N4) mientras que para las composiciones formuladas con Sb₂O₅ a esta temperatura en ningún caso coexiste como fase estable en equilibrio ninguna de las dos fases con estructura espinela. De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos podemos señalar que la formulación con Sb₂O₃ favorece la formación de la espinela estequiométrica Zn₇Sb₂O₁₂ ya que en las composiciones formuladas con este precursor dicha fase aparece a 800°C mientras que para las composiciones formuladas con Sb₂O₅, esta fase aparece a 900°C. Según este resultado, la fase estable en equilibrio en el sistema pseudoternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ para la mayoría de las composiciones formuladas es la fase estequiométrica Zn₇Sb₂O₁₂ con estructura tipo espinela, donde la fase Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄ es un intermedio de reacción, que al aumentar el tiempo de tratamiento, y con objeto de alcanzar el equilibrio se transforma en la fase estequiométrica Zn₇Sb₂O₁₂. En el caso del sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅, el, reacciona muy rápidamente con el ZnO para dar lugar a la fase tri-rutilo ZnSb₂O₆, fase que es muy estable. La reactividad entre el ZnO y el Sb₂O₅ o el Sb₂O₃ es diferente, siendo el Sb₂O₅ mucho más reactivo que el Sb₂O₃. En el caso del óxido de antimonio (V) cinéticamente está muy favorecida la reacción de formación de la fase tri-rutilo, fase a partir de la cual tiene lugar la reacción de formación de la espinela estequiométrica (900°C). La reacción de formación de ésta última fase está limitada termodinámicamente debido a la estabilidad de la fase tri-rutilo (incluso a temperaturas del orden de 1100°C aún aparece como fase estable en equilibrio). En el caso del Sb₂O₃, la formación tanto de la espinela no estequiométrica como de la estequiométrica tiene lugar a 800°C por reacción entre el ZnO y el Sb₂O₃. La presencia de la fase con estructura tipo tri-rutilo ZnSb₂O₆ a temperaturas tan elevadas como 1100°C no ha sido reflejada en la bibliografía hasta el momento. La presencia de la fase β-Bi₂O₃ tetragonal

en las composiciones N5 y N5B a 800° y 900°C así como para las composiciones N1B, N2B y N5B a las temperaturas de 1000° y 1100°C, es indicativo de la presencia de fase líquida en estas composiciones a estas temperaturas. Esta fase líquida en presencia de otras fases como ZnO, pirocloro o de la espinela estequiométrica Zn₇Sb₂O₁₂ no se congela sino que cristaliza en la forma polimórfica metaestable β del óxido de bismuto. La presencia únicamente de pequeñas cantidades de ZnO conduciría a la estabilización del polimorfo metaestable γ-Bi₂O₃. Que las dos fases que coexisten con el ZnO, en el caso de la estabilización de la fase β-Bi₂O₃, sean las fases Zn₇Sb₂O₁₂ y la fase Zn₂Bi₃Sb₃O₁₄, parece indicar que la presencia de antimonio unido a una elevada cantidad de ZnO, contribuyen a la estabilización del polimorfo metaestable β-Bi₂O₃ en lugar de polimorfo metaestable γ-Bi₂O₃.

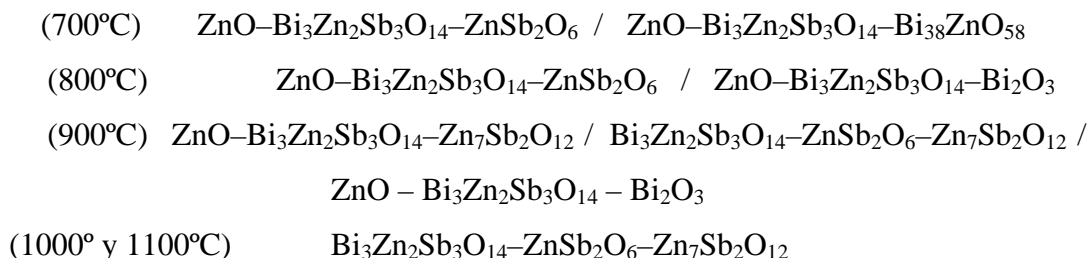
Una consecuencia muy importante que se extrae de estos resultados experimentales, en cuanto a la formulación de varistores cerámicos basados en el sistema ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃, es que la formulación de las diferentes composiciones no puede localizarse en composiciones relativamente ricas ni en Bi₂O₃ ni en Sb₂O₃. Esto es así porque en las composiciones con un contenido elevado de Bi₂O₃ se produciría la formación de una elevada cantidad de fase líquida lo que se traduciría en un crecimiento descontrolado de los granos de ZnO, una elevada corriente de fuga y un elevado número de barreras de potencial en borde de grano inactivas, debido a su anchura. Mientras, un composiciones de partida ricas en Sb₂O₃ daría lugar a la formación de una cantidad excesiva de fase espinela Zn₇Sb₂O₁₂, o lo que es lo mismo, a una reducción significativa de la fase ZnO, que se traduciría en la degradación de la respuesta eléctrica o en su caso en la pérdida del comportamiento varistor. Por lo tanto, para que una composición presente un buen comportamiento varistor, la formulación inicial no puede ser variada aleatoriamente en cuanto a las cantidades de ZnO, Bi₂O₃ y Sb₂O₃, o lo que es lo mismo, el margen de trabajo, en cuanto a la formulación de materiales con comportamiento varistor basados en este sistema es muy estrecho.

VI.4 CONCLUSIONES

Se han determinado los campos de compatibilidad de fases en estado sólido para la región rica en ZnO y temperaturas de interés en la obtención de varistores. En el

sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ para el rango de temperaturas entre 700°-1100°C y para el pseudoternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ entre 700° y 900°C.

Para formulación con Sb₂O₅, los triángulos de compatibilidad de fases en estado sólido son los siguientes:



Para la formulación con Sb₂O₃ los triángulos de coexistencia de fases son los mismos que en el caso de la formulación con Sb₂O₅ para las temperaturas de 700° y 900°C. Para 800°C además de los campos que se definen para la formulación con Sb₂O₅ aparece otro campo que es:



La aparición de fase líquida tiene lugar desde 800°C independientemente de si los materiales son formulados inicialmente con Sb₂O₃ o con Sb₂O₅. Esta fase líquida cristaliza como β-Bi₂O₃, polimorfo estabilizado por la presencia de las fases sólidas ZnO, Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ y ZnSb₂O₇.

Señalar que las diferencias en cuanto a las fases que coexisten en equilibrio para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅ y pseudoternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ para las temperaturas objeto de estudio son mínimas. Estos resultados se atribuyen a la diferencia de reactividad entre el Sb₂O₃ y el Sb₂O₅. El Sb₂O₅ es más reactivo que el Sb₂O₃, lo cual favorece la reacción de formación de la fase tri-rutilo ZnSb₂O₆ por reacción con el ZnO. Esta fase ZnSb₂O₆ es muy estable y condiciona la reactividad posterior de las diferentes composiciones formuladas inicialmente con Sb₂O₅, y como consecuencia de ello en este sistema no se forma la espinela no estequiométrica Zn_{2.33}Sb_{0.67}O₄ como intermedio de reacción.

VI.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ M.A. Subramanian, G. Aravamudan y G.V. SubbaRao. “Oxide pyrochlores- a review” Prog. Solid. State Ch. **15**, 55-143 (1983).
- ² M. Peiteado. “Control de la microestructura funcional en varistores cerámicos de alto voltaje basados en ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃” Tesis doctoral, (2004).
- ³ G.C. Miles y A.R. West. “Pyrochlore Phases in the System ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₅: Stoichiometries and Phase Equilibria”. J. Am. Ceram. Soc. **89** [3] 1042-1046 (2006).

CAPÍTULO VII

***OBTENCIÓN DE VARISTORES BASADOS EN ZnO EN FORMA DE
LÁMINA GRUESA PREPARADOS POR SERIGRAFÍA Y COLADO
EN CINTA***

VII. OBTENCIÓN DE VARISTORES BASADOS EN ZnO EN FORMA DE LÁMINA GRUESA PREPARADOS MEDIANTE SERIGRAFÍA Y COLADO EN CINTA

VII.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se discute la preparación y caracterización de varistores basados en ZnO conformados en forma de lámina gruesa mediante las técnicas de serigrafía y colado en cinta.

Como se detalló en el capítulo II hay varios factores fundamentales a controlar en la preparación de varistores: el primero es la densidad final que deben presentar los compactos, el segundo es lograr el equilibrio de defectos en borde de grano y el tercero controlar la excesiva volatilización del Bi_2O_3 durante la sinterización. La imposibilidad de controlar cualquiera de los factores anteriores conllevará la pérdida de las propiedades eléctricas del material imposibilitando su aplicación como dispositivo protector. El procesamiento seguido para varistores en volumen no resuelve por sí mismo los problemas en los varistores en lámina gruesa debido a varios factores como son: la mayor porosidad inicial de las láminas, inherente para ambas tecnologías, unido al elevado contenido en orgánicos de las pastas y por otra parte la mayor relación área-volumen de los dispositivos conformados en forma de lámina gruesa, lo cual se traduce en la dificultad para controlar la volatilización de Bi_2O_3 .

En lo que se refiere al problema de la volatilización excesiva de Bi_2O_3 existen suficientes datos en la bibliografía acerca de las consecuencias de esta volatilización en la degradación de la respuesta eléctrica. Peiteado y col.¹ han medido pérdidas de hasta el 60% en peso del Bi_2O_3 inicial en varistores en volumen con una relación área/volumen de 4.1cm^{-1} . De La Rubia y col.² señalan que la volatilización parcial de Bi_2O_3 limita la máxima relación área-volumen para obtener un buen comportamiento varistor tanto a alta como a baja temperatura de sinterización.

Por lo tanto, para obtener láminas gruesas de varistor con buena respuesta eléctrica es necesario controlar la volatilización de Bi_2O_3 y que se alcance un equilibrio de defectos en borde de grano que de lugar a óptimas barreras de potencial.

Con este propósito se han estudiado diferentes estrategias de procesamiento en la preparación del polvo varistor (composición inicial y precursores) y diferentes estrategias en cuanto al diseño y sinterización de las láminas.

VII.2 ESTRATEGIAS DE PROCESAMIENTO EN LA PREPARACIÓN DEL POLVO CERÁMICO VARISTOR

Basándonos en la información obtenida en el capítulo VI, en el cual se ha determinado los diferentes triángulos de compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ se pueden estudiar variaciones en la composición inicial del material o diseñar diferentes estrategias de procesamiento que favorezcan la densificación y permitan llevar a cabo mejor control de la volatilización de Bi₂O₃. Una estrategia interesante a priori sería formular las composiciones con un mayor contenido de Bi₂O₃ con el objetivo de mejorar la densificación y mantener un mínimo de Bi₂O₃ en la microestructura final. Sin embargo, según la información que proporciona el diagrama de fases sabemos que el enriquecimiento de las composiciones con Bi₂O₃ es muy limitado ya que aumentaría sustancialmente la presencia de fase líquida a temperaturas relativamente bajas (desde 800°C) dando lugar a problemas en la configuración de la microestructura así como problemas de conformado de la lámina, es decir podría darse la situación de que la lámina fluya y no mantenga sus dimensiones. Además de lo anterior, una cantidad elevada de Bi₂O₃ puede originar un aumento de la corriente de fuga y dar lugar a interfases no activas eléctricamente.

Un aumento conjunto en la formulación inicial de Bi₂O₃ y Sb₂O₃ podría mover la composición a una región rica en pirocloro en la que la fase líquida aparecería a temperaturas superiores a 1100°C (1140°C, en concreto) por la fusión de la fase pirocloro. Esto obligaría a ir a temperaturas de sinterización muy elevadas. Por lo tanto, según la información obtenida en el estudio del diagrama de fase ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃, la formulación inicial de las composiciones con comportamiento varistor no ofrece muchas variaciones desde el punto de vista de la composición ya que pequeñas modificaciones en dichas composiciones se traducen en cambios relevantes en cuanto a las fases que coexisten y en diferentes problemas en la posterior sinterización del material.

El tamaño de grano de óxido de cinc determina, junto a las dimensiones finales del dispositivo, el valor del voltaje de conmutación del varistor, y condiciona además su

capacidad para absorber la energía asociada a un transitorio de voltaje o corriente. El tamaño de grano final del ZnO viene determinado por dos fenómenos contrapuestos, por un lado la presencia de la fase espinela que inhibe el crecimiento de grano y por otra parte la fase líquida rica en Bi_2O_3 que favorece el crecimiento. Por lo tanto, las estrategias de procesamiento basadas en distintos precursores de bismuto y antimonio deben buscar un balance entre ambos efectos. Las estrategias que se han ensayado buscan intervenir sobre la temperatura de aparición de líquido, sin variar la composición del material. Para ello y basándose en la información obtenida anteriormente, se han seleccionado diferentes precursores de aquellos cationes involucrados en las reacciones de formación del líquido.

La tabla VII.I resume la nomenclatura utilizada así como las diferentes estrategias de procesamiento llevadas a cabo para la preparación de los diferentes polvos.

<i>Nomenclatura</i>	<i>Procesamiento del polvo cerámico</i>
<i>Polvo 1</i>	Mezcla de óxidos con posterior calcinación a 950°C/1h.
<i>Polvo 2</i>	Mezcla de óxidos con incorporación de la fase espinela ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) previamente sintetizada
<i>Polvo 3</i>	Mezcla de óxidos con incorporación de las fases espinela ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) y silenita ($\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$) previamente sintetizadas

Tabla VII.I. Diferentes estrategias de procesamiento cerámico para la obtención del polvo varistor de partida.

Polvo 1

El polvo 1 se preparó por mezcla de óxidos por molienda, con una etapa posterior de calcinación a 950°C durante 1 hora, seguida de una molienda que permite adecuar el tamaño de partícula final del polvo por la rotura de los aglomerados formados durante la etapa de calcinación. En este polvo la formación de las fases espinela y pirocloro se completa durante la calcinación. La fase pirocloro descompone por encima de 1100°C y por lo tanto la presencia de fase líquida, consecuencia de la descomposición de esta fase pirocloro se retrasa hasta temperaturas por encima de 1100°C. Esto obliga a llevar a cabo la sinterización a temperaturas en ese orden,

comparables a las temperaturas de sinterización de varistores en volumen. Esta estrategia permite controlar la pérdida de bismuto en los varistores en volumen ya que la presencia de fase líquida y por lo tanto la volatilización de Bi_2O_3 únicamente tiene lugar cuando se alcanzan temperaturas del orden de la temperatura máxima de sinterización.

Polvo 2

El polvo 2 se preparó por homogeneización convencional de los diferentes constituyentes, pero la composición de partida no contiene Sb_2O_3 como tal óxido sino que se adiciona formando parte de la fase espinela ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$), previamente sintetizada a 950°C -4h. Es decir la fase espinela se usa como precursor del antimonio. El objetivo es evitar las reacciones de formación de la fase pirocloro durante la sinterización y por lo tanto lograr que la presencia de la fase líquida rica en bismuto se produzca a temperaturas relativamente bajas. La formación de la fase líquida tiene lugar a 740°C como consecuencia de la existencia de un punto eutéctico en el sistema ZnO - Bi_2O_3 . Esto permitirá llevar a cabo una sinterización a unas temperaturas relativamente bajas que permitan un mejor control de la cinética de volatilización de Bi_2O_3 . Hay que tener en cuenta que puede tener lugar la reacción de formación de fase pirocloro a baja temperatura por reacción entre la fase espinela y el Bi_2O_3 lo cual limitaría la presencia de fase líquida.

Polvo 3

Se ha preparado igualmente a partir de la homogeneización convencional de los diferentes constituyentes. Del mismo modo que para el polvo 2, la fase espinela previamente sintetizada se introduce en la composición de partida constituyendo el precursor de antimonio. Como precursor de bismuto se introduce la fase con estructura silenita $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ previamente sintetizada a 700°C -4h. Dicha fase silenita funde incongruentemente a 755°C (cap. IV), dando lugar a Bi_2O_3 y líquido, con lo cual existe fase líquida a baja temperatura aunque la liberación de la fase líquida es progresiva hasta la fusión completa de dicha fase silenita (entorno a 800°C). En este caso se intenta evitar la formación de la fase pirocloro a bajas temperaturas.

Las posibles diferencias entre ambas series serían consecuencia de que en la serie P2 puede tener lugar la formación de la fase pirocloro a baja temperatura por

reacción entre el Bi_2O_3 y la fase espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ adicionada inicialmente. En el caso de la serie P3 esta reacción esta impedida ya que el Bi_2O_3 se encuentra formando parte de la fase silenita, adicionada como constituyente de partida.

VII.3 CARACTERIZACIÓN DEL POLVO CERÁMICO Y CONFORMADO DE LAS LÁMINAS

Los tres polvos cerámicos preparados por mezcla de óxidos presentan un tamaño medio de partícula en el entorno de $1\ \mu\text{m}$ y una distribución monomodal muy estrecha, coincidiendo aproximadamente con el tamaño del ZnO de partida, que es el componente mayoritario.

La figura VII.1 muestra los difractogramas de Rayos X de los tres polvos de material varistor preparados a partir de los cuales se prepararan las pastas para serigrafía y colado en cinta. Dicha figura muestra las distintas fases presentes en cada material antes de iniciarse la sinterización.

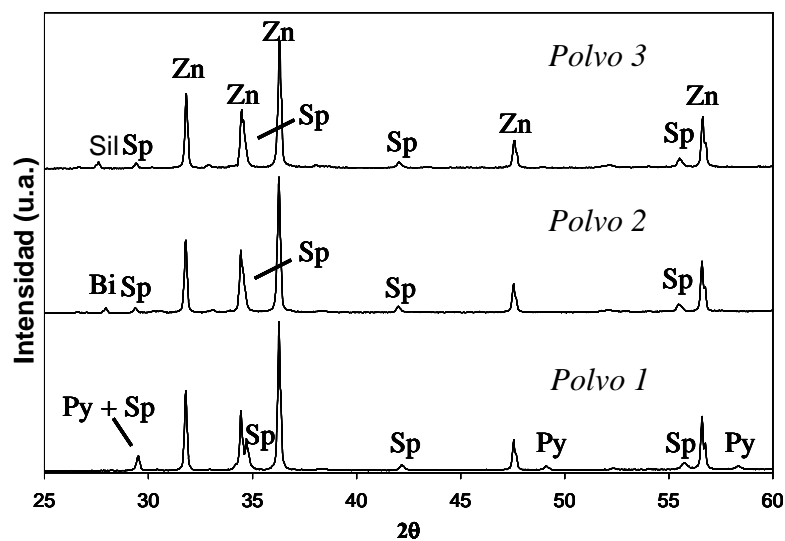


Figura VII.1. DRX de los 3 polvos de partida antes de iniciar la sinterización Zn: ZnO (JCPDS n° 36-1451), Sp: $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (JCPDS n° 36-1445), Py: $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}^{3,4}$, Sil: $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ (JCPDS n° 42-0183), Bi: Bi_2O_3 (JCPDS n° 71-0465).

En todos los casos se muestra la presencia en el polvo de partida de la fase espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ya que en unos casos (polvos 2 y 3) ha sido sintetizada previamente y adicionada en la composición de partida en lugar del Sb_2O_3 y en otros casos (polvo 1) el tratamiento previo de calcinación (950°C -1h) hace que se haya formado y se

encuentre presente en la composición de partida. En el caso del polvo 1 aparecen picos correspondientes a la fase pirocloro de acuerdo con lo esperado. El único material que presenta señal de Bi_2O_3 es el polvo 2 ya que inicialmente ha sido formulado con Bi_2O_3 puro. En el polvo 3 aparecen señales de la fase espinela ($\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) y de la fase silenita ($\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$), ambas previamente sintetizadas y de la fase mayoritaria ZnO.

En la tabla VII.2 se muestran los resultados de porosidad obtenidos por intrusión de mercurio sobre láminas gruesas preparadas por serigrafía, colado en cinta y para un varistor conformado en volumen mediante una etapa de prensado uniaxial a una presión estándar (1400 kg/cm^2) empleada en la preparación de varistores en volumen para el polvo 1. Todas las muestras se calcinaron a 500°C -2h antes de la medida de la porosidad.

Muestra (calcinada)	Tamaño medio de poro (μm)	Volumen poros/unidad masa (cc/g)
<i>Pastilla polvo 1 prensada</i>	0.16	0.45
<i>Lámina polvo 1</i>	0.77	0.61
<i>Cinta polvo 1</i>	0.28	0.44

Tabla VII.2. Tamaño de poro y volumen de porosidad por unidad de masa para muestras calcinadas del polvo 1, conformados en volumen y en forma de lámina gruesa mediante serigrafía y colado en cinta.

Según los resultados obtenidos mediante porosimetría por intrusión de mercurio el colado en cinta da lugar a láminas gruesas más densas que las obtenidas por serigrafía ya que presentan un menor volumen de poros por unidad de masa y éstos son de menor tamaño que en las láminas gruesas calcinadas preparadas por serigrafía. La Tabla VII.2 también recoge los datos de porosidad para un varistor conformado en volumen mediante una etapa de prensado uniaxial siendo la que presenta el menor tamaño de poro. Por lo tanto, según estos datos la técnica de serigrafía es problemática en lo que se refiere a la obtención de láminas densas debido al elevado tamaño y volumen de poros mientras que el colado en cinta da lugar a una menor porosidad tanto en volumen como en tamaño y por lo tanto, a priori, esta técnica es más adecuada para la obtención de láminas gruesas densas.

Las láminas obtenidas por serigrafía se calcinaron siguiendo un ciclo diseñado de acuerdo con los resultados de ATD y explicado con detalle en el capítulo III. A modo de resumen, la calcinación se efectúa a 425°C-0h, con paradas intermedias y velocidad de calentamiento y enfriamiento de 0.5°C/min. Las láminas gruesas obtenidas por colado en cinta son calcinadas a 500°C-2h con velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 0.2°C/min y de 1°C/min respectivamente. El ciclo de sinterización estándar para las láminas gruesas, consiste en el tratamiento durante 1 hora a la temperatura máxima de sinterización con velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 3 y 5°C respectivamente. A continuación se presenta la caracterización microestructural y eléctrica de las láminas gruesas preparadas por ambas técnicas.

VII.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ELÉCTRICA DE LÁMINAS GRUESAS PREPARADAS POR SERIGRAFÍA

El espesor final de las láminas sinterizadas se encuentra entre 30 y 40µm en todos los casos, es decir, han sufrido una contracción entorno a un 50%. La estimación de la densidad final se lleva a cabo por pesada y medida de las dimensiones. La caracterización eléctrica se efectúa sobre láminas gruesas con una densidad superior a un 90% de la densidad teórica.

La figura VII.2 ofrece una imagen representativa de una lámina gruesa sinterizada obtenida por serigrafía.



Figura VII.2. Fotografía de una lámina gruesa sinterizada obtenida por serigrafía.

La Figura VII.3 muestra la microestructura de las láminas gruesas obtenidas por serigrafía de las series P1, P2 y P3 para una temperatura de sinterización de 900°C-1h.

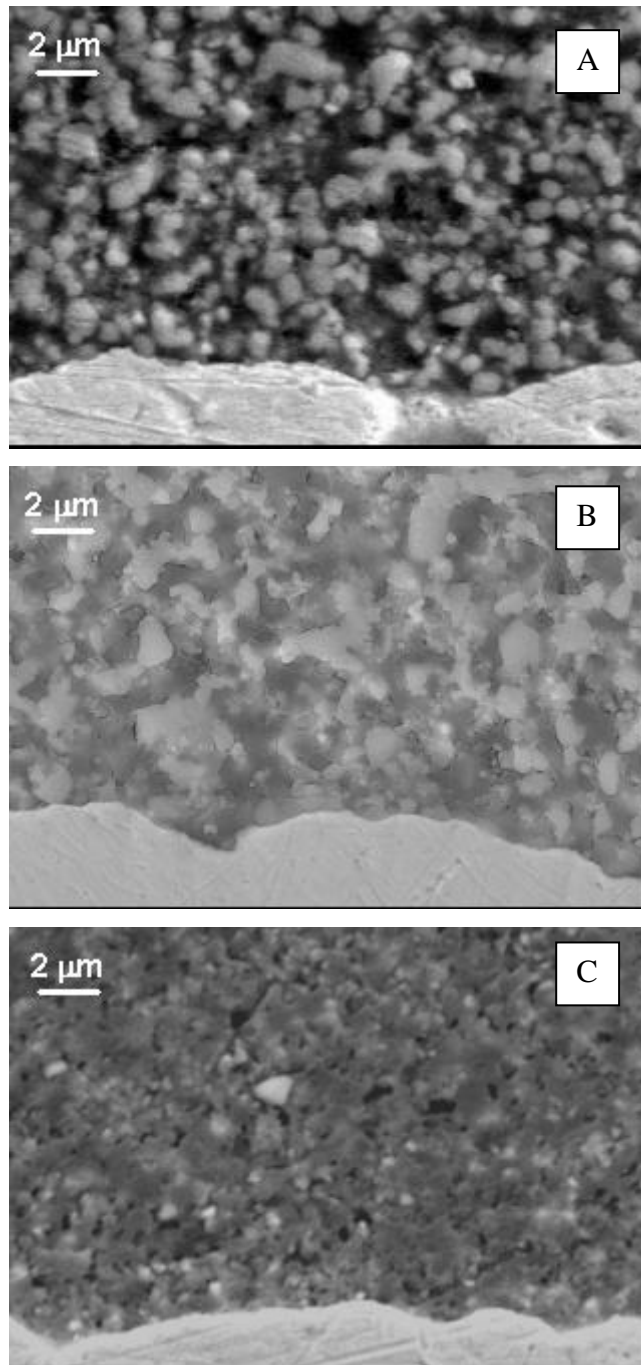


Figura VII.3. Micrografías obtenidas por MEB de la microestructura de las láminas gruesas obtenidas por serigrafía para las series P1 (A), P2 (B) y P3 (C). Sinterización a 900°C-1h.

Las micrografías para las series P2 y P3 muestran una mayor densidad que la lámina de la serie P1 de acuerdo con las estrategias de procesamiento diseñadas que conducen a la presencia de fase líquida desde 740°C ó 755°C respectivamente. En la serie P1 se sigue el camino de reacción que implica la descomposición de la fase

pirocloro (1140°C) y por lo tanto, para esta temperatura de sinterización la densificación transcurre en estado sólido. Como consecuencia, la densificación es peor a bajas temperaturas, la microestructura es heterogénea y por tanto las muestras de la serie P1 a temperaturas del orden de 900°C se cortocircuitan al aplicar el voltaje. Este material necesita una temperatura de sinterización más elevada para densificar. La respuesta eléctrica tan diferente que muestran todas las láminas gruesas obtenidas por serigrafía con respecto a los varistores preparados en volumen con esta misma composición ($\alpha \sim 50$) se debe a que las láminas sinterizadas no presentan la microestructura característica necesaria para obtener un buen comportamiento eléctrico. La microestructura exhibe un tamaño de grano muy pequeño, del orden del de los materiales de partida, es decir la difusión ha tenido lugar en muy poca extensión. Debido a esto la concentración de defectos en borde de grano puede ser relativamente baja. Es decir, el equilibrio de defectos en borde de grano es diferente cuando la sinterización se lleva a cabo a baja o a alta temperatura lo cual se traduce a su vez en unas características diferentes de la barrera de potencial que se forma. El que no se desarrolle la microestructura característica a baja temperatura, unido a la excesiva volatilización de Bi_2O_3 a alta temperatura se traduce en la imposibilidad de obtener un comportamiento varistor similar al de los varistores sinterizados en volumen.

Hay que destacar que las láminas preparadas por serigrafía muestran una elevada falta de reproducibilidad en cuanto a la respuesta eléctrica obtenida, es decir, que de todos los electrodos depositados por sputtering en la superficie exterior de la lámina los valores del coeficiente de no linealidad reflejados en las tablas VII.3 y VII.4 son obtenidos para un porcentaje alrededor del 50%. Esto indica que la microestructura que presentan estas láminas es poco homogénea de ahí que la mejor respuesta eléctrica se obtenga para regiones de la muestra donde la densificación ha progresado más.

En las tablas VII.3 y VII.4 se muestran los resultados de la caracterización eléctrica (coeficiente de no linealidad α), en función de la temperatura y del tiempo de sinterización, llevada a cabo para láminas gruesas preparadas por serigrafía con las diferentes pastas preparadas según la estrategia de procesamiento.

Temperatura de sinterización (°C)	Polvo 1	Polvo 2	Polvo 3
850	Sin respuesta I-V	Sin respuesta I-V	Sin respuesta I-V
900	Sin respuesta I-V	20	18
950	2	15	12
1000	7	10	8
1050	14	9	7
1100	12	7	6
1150	9	5	5

Tabla VII.3. Valores del coeficiente de no linealidad α para láminas gruesas conformadas por serigrafía para los polvos 1,2 y 3 a diferentes temperaturas de sinterización. Tiempo de sinterización 1h. Velocidad calentamiento y enfriamiento: 3 y 5°C/min respectivamente.

Tiempo de sinterización (h)	Polvo 1	Polvo 2	Polvo 3
1	Sin respuesta I-V	20	18
4	2	6	8
8	Cortocircuito	5	6

Tabla VII.4. Valores del coeficiente de no linealidad α para láminas gruesas conformadas por serigrafía para los polvos 1, 2 y 3 a diferentes tiempos de sinterización. Temperatura de sinterización 900°C. Velocidad calentamiento y enfriamiento: 3 y 5°C/min respectivamente.

En la figura VII.4 se compara la microestructura de una lámina gruesa de la serie P2 sinterizada 1000°C-1h y un varistor en volumen de la misma serie sinterizado a la misma temperatura. Las microfotografías permiten explicar porque la respuesta eléctrica

obtenida para un mismo polvo de partida conformado en forma de lámina gruesa o en volumen es tan diferente.

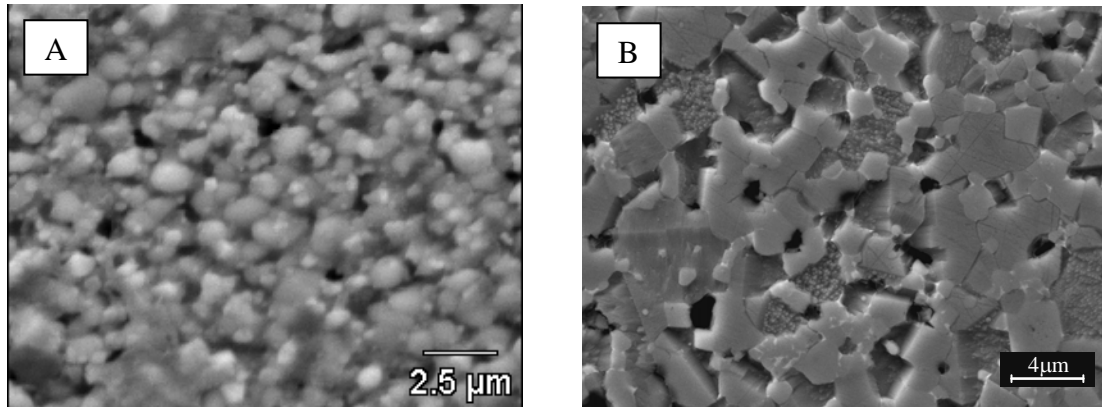


Figura VII.4. Micrografías MEB de una lámina gruesa de la serie P2 sinterizada a 1000°C-1h, A) y un varistor en volumen de la serie P2 sinterizado a 1000°C-0h B).

La lámina gruesa presenta aún algo de fase líquida y el tamaño de grano es muy pequeño, del orden de los materiales de partida, lo cual indica que el material estaría en un estado inicial de desarrollo. Por el contrario el varistor en volumen ya ha desarrollado la microestructura característica, con una distribución homogénea de fases donde pueden observarse los granos de ZnO con un tamaño en el orden de 4 μm y los granos de la fase espinela situados entre los granos de ZnO y en los puntos triples.

En la figura VII. 5 se compara la microestructura de la lámina gruesa que presenta el mejor comportamiento eléctrico (serie P2 sinterizada a 900°C-1h) y la microestructura del varistor en volumen para la misma serie, sinterizado en las condiciones óptimas para los varistores en volumen.

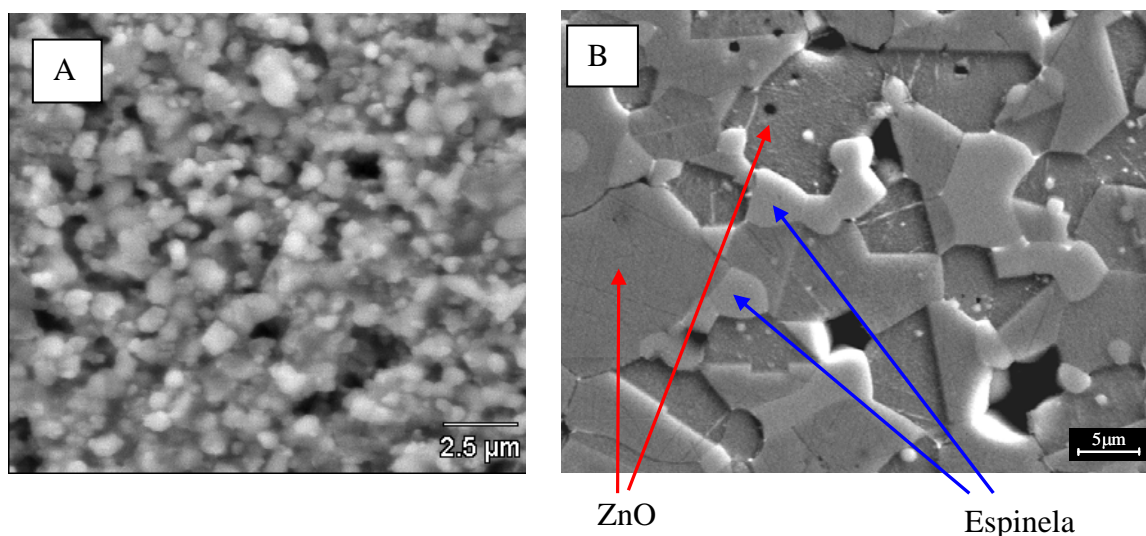


Figura VII.5. Micrografías de MEB para A) lámina gruesa de la serie P2 sinterizada a 900°C-1h. ($\alpha = 20$, $E=15\text{kV/cm}$, $J=1.2\text{mA/cm}^2$) y B) varistor en volumen de la serie P2, sinterizado a 1180°C-2h ($\alpha = 48$, $E=2.8\text{kV/cm}$, $J= 0.035\text{mA/cm}^2$).

La microestructura de la lámina gruesa presenta un tamaño de grano pequeño, del orden de los polvos de partida, es decir la microestructura prácticamente no está desarrollada y únicamente hay agrupaciones de partículas con una distribución heterogénea de fases. La microestructura del varistor en volumen presenta granos de ZnO con un tamaño relativamente grande, entorno a 7-8 μm y la fase espinela (granos grises más claros y de menor tamaño) se sitúan en los bordes de grano impidiendo un crecimiento desmesurado de los granos de ZnO. Es decir, la micrografía correspondiente al varistor en volumen es la microestructura característica de estos materiales cuando presentan una buena respuesta eléctrica. Estas diferencias microestructurales permiten explicar la diferencia de comportamiento eléctrico entre ambas muestras aunque, a pesar de ellas, para la lámina gruesa se obtiene un comportamiento varistor aceptable. Además de las diferencias microestructurales claramente observables en la figura VII.5 existen diferencias muy significativas en cuanto al equilibrio de defectos en la interfase o borde de grano. El equilibrio de defectos que se alcanza a temperaturas tan bajas no permite configurar barreras de potencial altas, lo cual se traduce en una menor no linealidad (menor valor de α).

En la figura VII.6 se representa la respuesta eléctrica de las láminas conformadas por serigrafía y por colado en cinta para todos los polvos y sinterizadas a diferentes temperaturas.

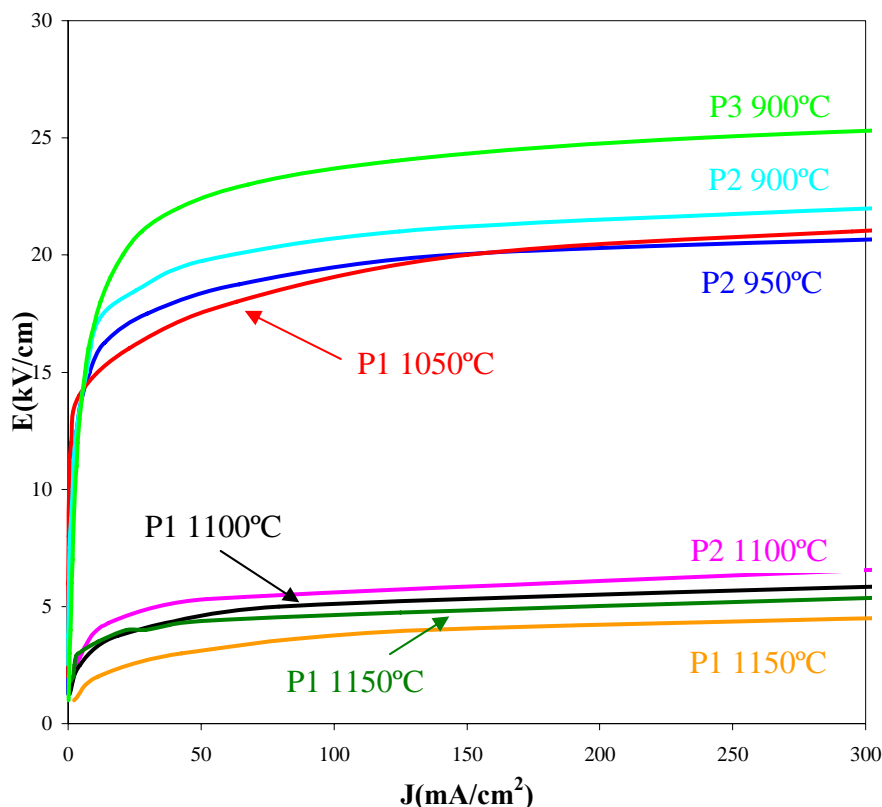


Figura VII.6. Respuesta eléctrica I-V para láminas gruesas de las series P1, P2 y P3, conformadas por serigrafía y sinterizadas a diferentes temperaturas. Tiempo de sinterización 1h.

Estos resultados muestran que las láminas gruesas de las series P2 y P3 presentan un buen comportamiento varistor para una temperatura de sinterización de 900°C durante 1h, con valores del coeficiente de no linealidad α de 20 y 18 respectivamente. El diseño de ambas estrategias permite una mayor densificación y un mejor control de la volatilización de Bi_2O_3 ya que la presencia de fase líquida tiene lugar desde 740°C en un caso y a partir de 755°C en el otro, con lo cual se favorece la densificación. En el caso del polvo 2 la formación del pirocloro está limitada cinéticamente y por lo tanto hay presencia de fase líquida desde 740°C (eutéctico). La presencia de fase líquida unida a la baja temperatura de sinterización permite que el material densifique y al mismo tiempo se controla la volatilización de Bi_2O_3 traduciéndose esto en una respuesta eléctrica notable. Cuando la temperatura de sinterización aumenta por encima de 900°C tiene lugar una volatilización sustancial de Bi_2O_3 debido a la relación área-volumen de las láminas gruesas ($\sim 300\text{cm}^{-1}$, dos ordenes de magnitud superior a los varistores conformados en volumen) y por lo tanto no tiene

lugar la formación necesaria, ni en número ni con las características estructurales óptimas de las barreras de potencial, lo cual se traduce en una disminución del coeficiente de no linealidad muy significativa. Como consecuencia de la elevada volatilización de bismuto, aparece una gran cantidad de porosidad. Ambos factores dan lugar a la degradación progresiva de la respuesta eléctrica como puede verse en la tabla VII.3.

Este mismo efecto tiene lugar al aumentar el tiempo de sinterización, como puede verse en la tabla VII.4, donde como consecuencia de la volatilización de Bi_2O_3 incluso para una temperatura sinterización tan baja como 900°C se obtiene una degradación progresiva de la respuesta eléctrica para las series P2 y P3. La respuesta eléctrica obtenida para varistores conformados en forma de lámina gruesa para ambos materiales (P1 y P2) difiere de la respuesta obtenida para varistores conformados en volumen con estos mismos polvos sinterizados a temperaturas del orden de $1140\text{-}1180^\circ\text{C}$.

En el caso en las laminas gruesas de la serie P1 sinterizadas a temperaturas tan bajas como 900°C , el Bi_2O_3 está incluido en la fase pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ y el proceso ocurre en estado sólido. Como consecuencia de esto la densificación del material se ve limitada y no se alcanza el equilibrio de defectos necesario en borde de grano para la formación de barreras de potencial elevadas. La respuesta eléctrica de las láminas gruesas de la serie P1 sinterizadas a temperaturas del orden de la descomposición de la fase pirocloro (1150°C) es inferior a la de los otros materiales. Aunque tiene lugar la liberación del Bi_2O_3 y favorece la densificación y la formación de barreras de potencial adecuadas, la cinética de volatilización del Bi_2O_3 es muy elevada y conduce a la degradación de la respuesta eléctrica.

VII.4.1 Efectos de la modificación en el diseño y en la sinterización de las láminas gruesas

Con el objetivo de mejorar el resultado eléctrico obtenido se han llevado a cabo diferentes estrategias basadas en modificaciones en el ciclo de sinterización y modificaciones estructurales en el conformado tanto para mejorar la densificación (serie P1) como para controlar la volatilización de Bi_2O_3 , en el caso de la serie P2.

VII.4.1.1 Modificaciones en la sinterización de las láminas

En lugar de llevar a cabo el ciclo de sinterización convencional a diferentes temperaturas para un tiempo de sinterización de 1 hora con velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 y 5°C/min respectivamente se efectúa la sinterización rápida o “fast firing” que consiste en realizar ciclos de sinterización muy rápidos y a temperaturas superiores a las habituales para la sinterización normal, con un tiempo muy corto a la máxima temperatura de sinterización.⁵ La velocidad de enfriamiento durante el tratamiento térmico de los varistores debe permitir que la fase líquida rica en bismuto se retraiga de los bordes de grano a puntos triples dejando a su vez una capa segregada en borde de grano. Un enfriamiento relativamente lento es necesario además para lograr una buena oxigenación del material, lo que contribuye a mejorar las propiedades de las barreras y por lo tanto la respuesta eléctrica.⁶ Los resultados obtenidos para diferentes temperaturas y tiempos de sinterización donde se ha ensayado velocidades de calentamiento y enfriamiento de 10 y 5°C/min respectivamente se muestran a continuación en la tabla VII.5.

Tratamiento térmico	Serie P1	Serie P2
1100°C-15min	11	8
1150°C-15min	10	6
1150°C-30min	16	5
1180°C-10min	8	4
1180°C-30min	5	4
1180°C-1h	4	2
1180°C-2h	3	Sin comportamiento I-V

Tabla VII.5. Valores del coeficiente de no linealidad α para las series P1 y P2 para diferentes temperaturas-tiempos de sinterización. Velocidad calentamiento y enfriamiento: 10 y 5°C/min respectivamente.

Los resultados mostrados en la tabla anterior siguen la misma tendencia que los obtenidos en sinterización convencional. La serie P1 mejora con una cinética de sinterización más rápida, cuando se alcanza la temperatura de descomposición del pirocloro y aparece fase líquida que favorece la difusión. A estas temperaturas se

conforma una barrera de potencial más alta alcanzándose el valor más elevado de no linealidad entre todos los ensayos realizados para la serie P1. Este valor es comparable con los mejores valores obtenidos para la series P2 y P3 aunque estas últimas sinterizadas a temperaturas 200°C inferiores. En la figura VII.7 se muestra la microestructura de la lámina que mejor comportamiento eléctrico presenta con P1.

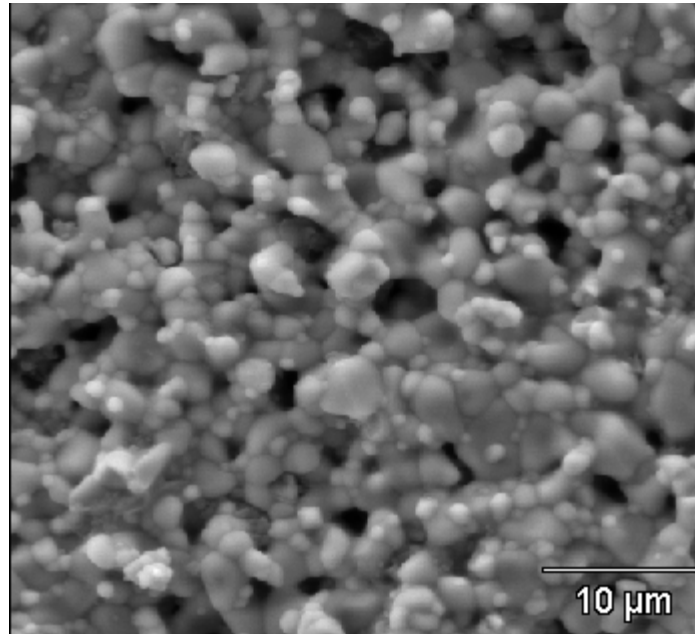


Figura VII.7. Micrografía de MEB sobre la superficie de la lámina gruesa de la serie P1 sinterizada a 1150°C-30min. ($\alpha = 16$, $E=6\text{kV/cm}$, $J=1.7\text{mA/cm}^2$).

El tamaño de grano es mayor que en el caso de las láminas sinterizadas a más baja temperatura aunque, como en todos los casos, muy inferior al tamaño de grano de los varistores sinterizados en volumen. La temperatura del tratamiento (1150°C) ha permitido la descomposición de la fase pirocloro para dar lugar a Bi_2O_3 (líquido) lo cual facilita la difusión mejorando la densificación y favoreciendo el crecimiento de grano. La porosidad presente en la microestructura también refleja la volatilización del Bi_2O_3 . Como consecuencia de esta porosidad la lámina presenta una elevada corriente de fuga (dos ordenes de magnitud superior a los varistores en volumen). Las muestras por serigrafía presentan un comportamiento con una reproducibilidad relativamente baja (~ 50% de los electrodos sobre los cuales se lleva a cabo la medida eléctrica dan lugar a cortocircuito). Nuevamente, los valores de los parámetros eléctricos están muy alejados de los que presentan los varistores en volumen.

VII.4.1.2 Modificaciones en el diseño de las láminas

Con el objeto de controlar la volatilización de Bi_2O_3 en P2 se han ensayado dos estrategias destinadas a permitir subir la temperatura de sinterización y por lo tanto configurar barreras de potencial más altas.

La primera modificación en el diseño consiste en serigrafiar una lámina gruesa de Bi_2O_3 puro sobre las láminas de material varistor previamente conformadas por serigrafía con objeto de sellar el bloque. La figura VII.8 muestra este diseño.

El objetivo que se busca con esta estrategia es que la lámina de Bi_2O_3 puro establezca equilibrio liquido-vapor durante la sinterización a elevadas temperaturas que permita asegurar la presencia de una cantidad suficiente de Bi_2O_3 en la lámina.

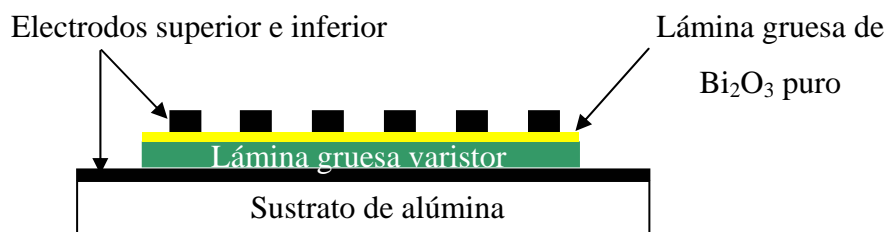


Figura VII.8. Esquema del diseño de una lámina gruesa obtenida por serigrafía y compuesta de 6 láminas de material activo (serie P2) sellado por una lámina gruesa de Bi_2O_3 puro.

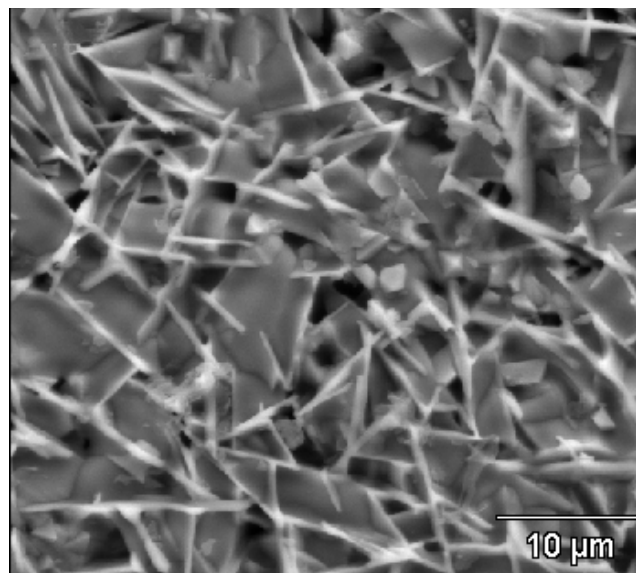


Figura VII.9. Micrografía de MEB de la superficie para una lámina gruesa de la serie P2 compuesta por 6 láminas y sellada por 1 lámina de Bi_2O_3 puro, todas conformadas por serigrafía y sinterizadas a 1150°C -30min. ($\alpha = 19$, $E=5\text{kV/cm}$, $J=2.3\text{mA/cm}^2$).

La figura VII.9 muestra la presencia de la fase de Bi_2O_3 (en forma de agujas) debido al conformado llevado a cabo para la lámina gruesa durante la serigrafía. El tamaño de grano se espera que sea mayor que los observados con anterioridad para las láminas gruesas debido a la abundante presencia de fase líquida (Bi_2O_3). Esto se traduce también un valor de voltaje de corte más pequeño. Sin embargo a pesar de la abundante presencia de la fase líquida no llega a conformarse una microestructura completamente homogénea. La relación número-calidad de las barreras de potencial no permite obtener valores demasiados elevados del coeficiente de no linealidad. Además el exceso de fase líquida se traduce en una elevada corriente de fuga.

La siguiente modificación en el diseño consiste en la co-sinterización del electrodo superior con las láminas de material activo. Esta estrategia consiste en serigrafiar una lámina de tinta de Pt como electrodo a la que se le adiciona un 10% en peso de Bi_2O_3 puro sobre 6 láminas de material varistor previamente serigrafiadas y sinterizadas a alta temperatura. A continuación se co-sinteriza el electrodo a 850°C durante 30min. El objetivo que se persigue con esta estrategia es recuperar el Bi_2O_3 perdido por volatilización en la sinterización a alta temperatura. Durante el tratamiento de sinterización del electrodo se establecen las barreras de potencial lo cual permitiría obtener a priori un buen comportamiento varistor.

La figura VII.10 muestra el esquema de la modificación en el diseño donde la lámina de material con comportamiento varistor se sella con una lámina de electrodo a la que se le adiciona Bi_2O_3 .

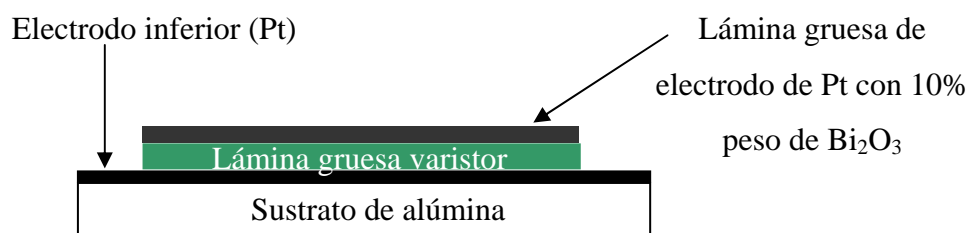


Figura VII.10. Esquema de una lámina gruesa de material varistor co-sinterizada con el electrodo superior al cual se le adiciona un 10% en peso de Bi_2O_3 puro.

Esta estrategia ha dado lugar a la obtención de láminas gruesas de varistores basados en este sistema por parte de Martin y col.⁷ quienes obtienen valores del coeficiente de no linealidad α entorno a 35-40, pero donde la caracterización eléctrica

se lleva a cabo únicamente a nivel superficial ya que las medidas eléctricas se efectúan entre los electrodos de cara externa de la lámina. El Bi_2O_3 adicionado a la tinta de electrodo permite regenerar las barreras de potencial en un entorno próximo a los electrodos. Para una separación entre los electrodos por encima de un valor concreto, el comportamiento varistor no se regenera. Como consecuencia de que el material ha densificado durante la sinterización del varistor y la difusión del Bi_2O_3 durante el tratamiento térmico para sinterizar el electrodo esta muy dificultada y por lo tanto la regeneración de las barreras únicamente tiene lugar a nivel muy superficial.

La caracterización de las láminas gruesas preparadas en este trabajo de tesis a diferencia del realizado por Martin y col.⁵ se lleva a cabo sobre todo el espesor de la lámina, es decir, se efectúa entre ambos lados de la misma. Ninguna de las láminas preparadas con esta modificación en el diseño presenta respuesta eléctrica no lineal para diferentes tratamientos de sinterización.

Los resultados experimentales obtenidos a partir de las distintas modificaciones tanto en el ciclo de sinterización como en el conformado de las láminas gruesas preparadas por serigrafía muestran la dificultad de mejorar la respuesta eléctrica de dichas láminas gruesas.

VII.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y MICROESTRUCTURAL DE LÁMINAS GRUESAS PREPARADAS POR COLADO EN CINTA

Las láminas preparadas por colado en cinta únicamente se realizarán a partir de las series P1 y P2 debido a la similitud en los resultados obtenidos en la caracterización eléctrica de las láminas gruesas preparadas por serigrafía para las series P2 y P3 (tablas VII.3 y VII.4).

En la figura VII.11 se muestra la microestructura representativa de las láminas gruesas preparadas por colado en cinta, la cual es análoga a la mostrada en la figura VII.5B.

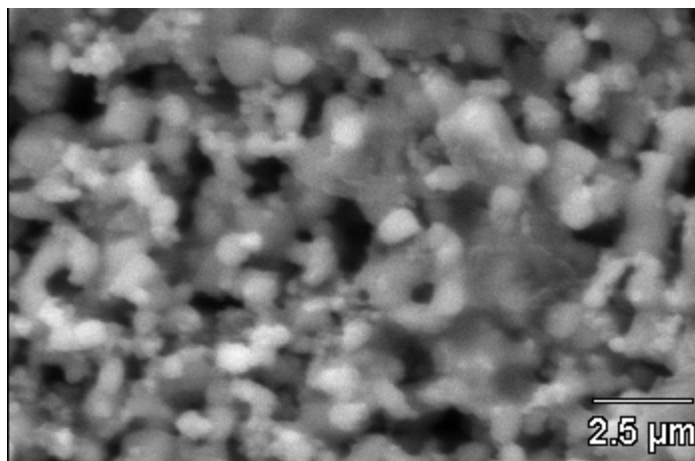


Figura VII.11. Micrografía de MEB para una lámina gruesa (colado en cinta) de la serie P2 sinterizada a 950°C-1h. ($\alpha = 18$, $E=18\text{kV/cm}$, $J=0.8\text{mA/cm}^2$).

A estas temperaturas de sinterización tan bajas la volatilización de bismuto (fase líquida a estas temperaturas) no es muy alta aún. De igual modo se confirma el pequeño tamaño de grano (\approx polvos de partida) aunque se observan cuellos de difusión que indican que el material está densificando. Si bien se forman las barreras de potencial por la presencia de Bi_2O_3 , éstas no son muy eficaces y como consecuencia de ello el coeficiente de no linealidad α no es comparable al de un varistor en volumen. La respuesta eléctrica es similar a la que se obtiene cuando el conformado se efectúa por serigrafía.

T^a de sinterización (°C)	P1	P2
900°C	Cortocircuito	16
950°C	Cortocircuito	18
1000°C	14	18
1050°C	11	11
1100°C	7	6
1150°C	5	4

Tabla VII.6. Valores del coeficiente de no linealidad α para láminas gruesas de las series P1 y P2 conformadas por colado en cinta para diferentes temperaturas de sinterización. Tiempo de sinterización 1h. Velocidad de calentamiento y enfriamiento. 3 y 5°C/min respectivamente.

La tabla VII.6 muestra los resultados de la caracterización eléctrica de las láminas gruesas de varistores basados en ZnO preparados por colado en cinta a partir de las pastas P1 y P2. En la figura VII.12 se ilustra el resultado de dicha caracterización eléctrica.

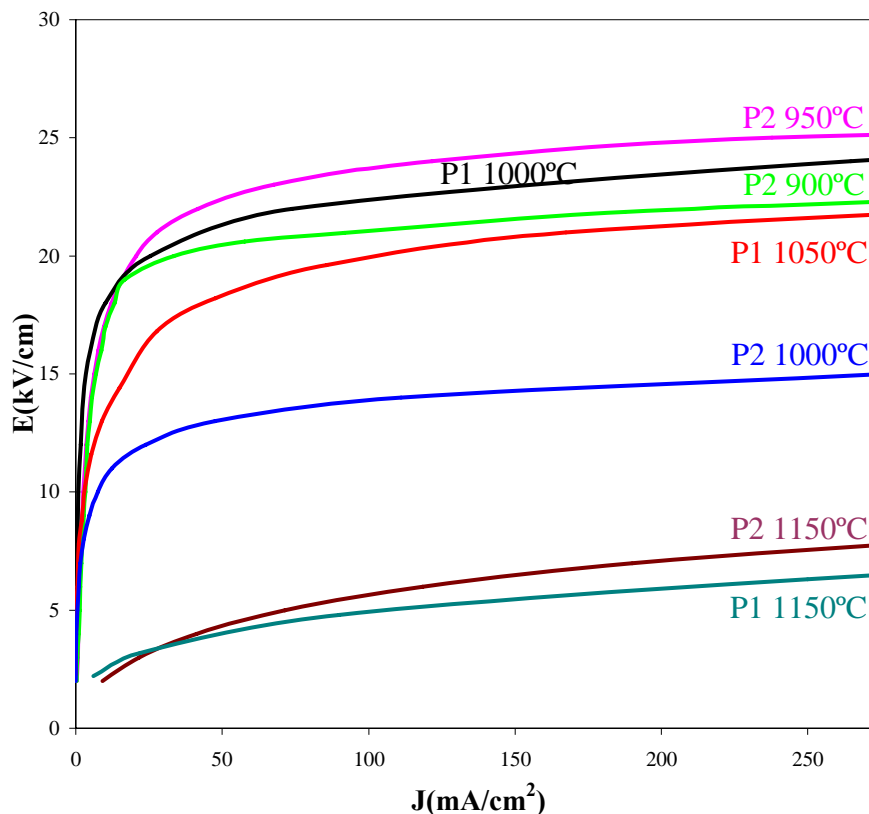


Figura VII.12 Respuesta eléctrica I-V para láminas gruesas de las series P1 y P2, conformadas por colado en cinta y sinterizadas a diferentes temperaturas. Tiempo de sinterización 1h.

Estos resultados muestran que las láminas gruesas preparadas por colado en cinta para ambos materiales P1 y P2 presentan un comportamiento eléctrico muy similar al obtenido para las láminas preparadas por serigrafía para estas mismas series en lo que se refiere a los valores del coeficiente de no linealidad α . Para la serie P2 se obtiene una respuesta eléctrica más uniforme en cuanto al valor de α para un rango de temperaturas más amplio (900-1000°C), es decir para esta serie P2 las láminas gruesas obtenidas por colado en cinta presentan una mayor estabilidad frente a la temperatura. Para la serie P1 se obtiene una respuesta eléctrica muy pobre si la comparamos con la serie P2 y únicamente se obtiene respuesta eléctrica comparable para temperaturas de sinterización de 1000° y 1050°C. Esta situación es análoga a la obtenida para las láminas serigrafiadas, aunque para serigrafía la mejor respuesta eléctrica para la serie P1 tiene

lugar a 1050°C ($\alpha = 14$). Estos resultados indican que mediante colado en cinta se mejora ligeramente la respuesta eléctrica para un mayor rango de temperaturas. Para las láminas conformadas por colado en cinta, a diferencia de las obtenidas por serigrafía, la reproducibilidad en la respuesta eléctrica para cada temperatura es mayor, indicando una mayor homogeneidad en la microestructura obtenida. En el caso de láminas conformadas por serigrafía aproximadamente un 40-50% de los “spots” serigrafiados dan lugar a la respuesta eléctrica que caracteriza al material mientras que en las láminas conformadas por colado en cinta este porcentaje alcanza valores del 80-90%.

VII.5.1 Efectos de la modificación en el diseño y en la sinterización de las láminas gruesas

Al igual que en el caso de las láminas gruesas preparadas por serigrafía se han llevado a cabo modificaciones en el ciclo de sinterización así como en el diseño de las capas de material activo con el objetivo de obtener un mejor comportamiento eléctrico.

VII.5.1.1 Modificaciones en la sinterización de las láminas

En lugar de llevar a cabo el ciclo de sinterización convencional se efectúa la sinterización rápida o “fast firing”.

La tabla VII.7 muestra los resultados obtenidos para estas modificaciones en el ciclo de sinterización.

Trat. térmico (T ^a , t)	Serie P1	Serie P2
1100°C-30min	9	7
1150°C-30min	8	5
1180°C-30min	5	3
1180°C-2h	3	3

Tabla VII.7. Valores del coeficiente de no linealidad α para las series P1 y P2 para diferentes temperaturas-tiempos de sinterización. Velocidad calentamiento y enfriamiento: 10 y 5°C/min respectivamente.

Los resultados anteriores indican un comportamiento muy similar a los valores obtenidos para las mismas láminas gruesas sinterizadas con el ciclo habitual para el

mismo rango de temperaturas, valores todos ellos inferiores a los mejores comportamientos obtenidos para la láminas gruesas bien sean por serigrafía o por colado en cinta.

La figura VII.13 muestra las micrografías de una lámina gruesa conformada por colado en cinta y un varistor en volumen ambas sinterizadas a 1180°C-2h para la misma serie P2.

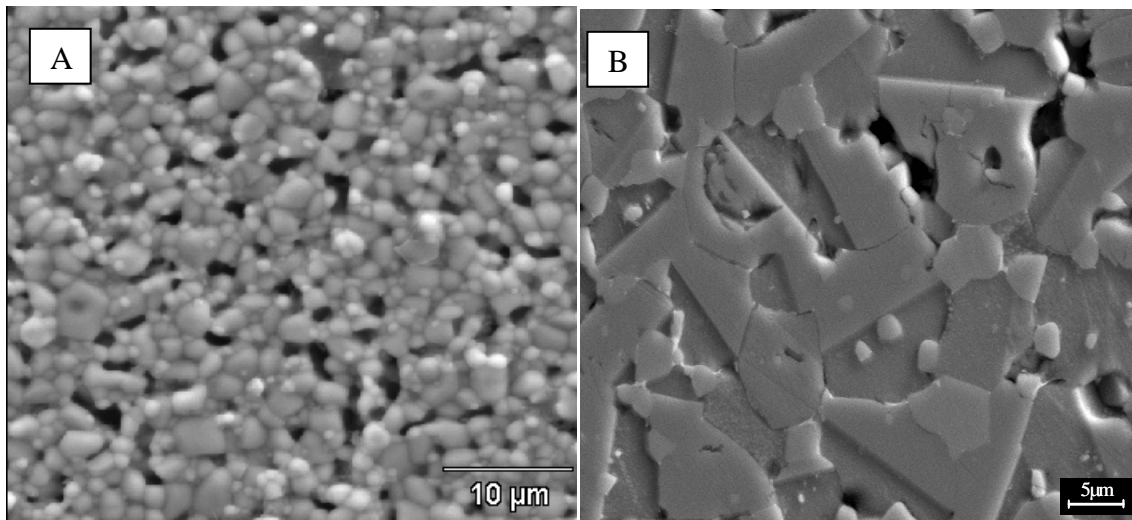


Figura VII.13. Micrografías de MEB para una lámina gruesa conformada por colado en cinta (A) y un varistor en volumen (B) ambos de la serie P2 y sinterizados a 1180°C-2h. Parámetros eléctricos; lámina gruesa ($\alpha = 3$, $E = 7\text{kV/cm}$, $J = 1.3 \text{ mA/cm}^2$) varistor en volumen ($\alpha = 48$, $E = 2.7\text{kV/cm}$, $J = 0.033 \text{ mA/cm}^2$).

En el caso de la lámina gruesa se aprecian agrupaciones de granos muy pequeños, separados por poros o canales de poros. Estos poros que presenta la microestructura están asociados a la volatilización del Bi_2O_3 . En el caso de las láminas gruesas los granos no crecen lo suficiente como consecuencia de la ausencia de la fase rica en Bi_2O_3 . No solo la ausencia de Bi_2O_3 impide que se desarrolle la microestructura en lo que se refiere a crecimiento de grano y densificación sino que la presencia de Bi_2O_3 es un requisito imprescindible para lo obtención de un buen comportamiento no lineal. Como consecuencia de ello resulta imposible obtener un comportamiento eléctrico aceptable para láminas gruesas sinterizadas en el rango de temperaturas de los varistores sinterizados en volumen. Como consecuencia de la elevada relación área-volumen de las láminas (2 ordenes de magnitud superior a los varistores en volumen)

tiene lugar una volatilización significativa de Bi_2O_3 desde temperaturas relativamente bajas ($\sim 950^\circ\text{C}$), siendo esta volatilización muy acusada para temperaturas por encima de 1100°C . Por ello para las temperaturas de sinterización más elevadas no se establecen las barreras de potencial responsable del comportamiento eléctrico no lineal.

VII.5.1.2 Modificaciones en el diseño de las láminas

Las modificaciones en el diseño de las láminas obtenidas por colado en cinta van encaminadas a controlar la volatilización de Bi_2O_3 cuando se efectúa un ciclo de sinterización no muy rápido a temperaturas elevadas. Las variaciones consistieron en recurrir a la sinterización en crisoles sellados, generando una atmósfera rica en bismuto que controle la volatilización de Bi_2O_3 . Se ensayaron dos tipos de configuraciones; sellando el dispositivo completo en una cámara y sellando la lámina gruesa de varistor con una lámina de Pt.

En la figura VII.14 se muestra el esquema del sellado con polvo de Bi_2O_3 en su interior.

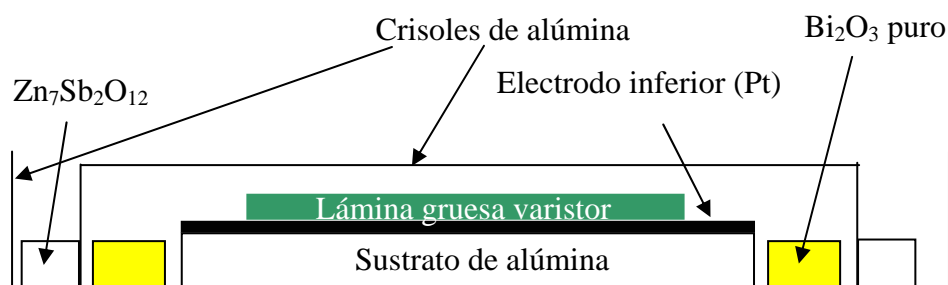


Figura VII.14. Vista frontal del esquema del diseño llevado a cabo para la sinterización en atmósfera rica en Bi_2O_3 y sellada con espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$.

El Bi_2O_3 funde a temperaturas del orden de 825°C . Parte de este Bi_2O_3 se volatiliza a través de la interfase entre los crisoles de alúmina reaccionando con la fase espinela que los sella dando lugar a la fase pirocloro. Esta reacción en la interfase permite que se retrase la pérdida completa del Bi_2O_3 y garantiza una atmósfera rica en Bi en el interior de la cámara durante la sinterización.

La sinterización sellada con platino consiste en “envolver” la lámina gruesa en una lámina metálica de platino que sella dicha lámina minimizando la volatilización de

Bi₂O₃ al generarse un equilibrio líquido-vapor entre el Bi₂O₃ que contiene la lámina y el que se está volatilizando. La figura VII.15 muestra el esquema del sellado con platino metálico.

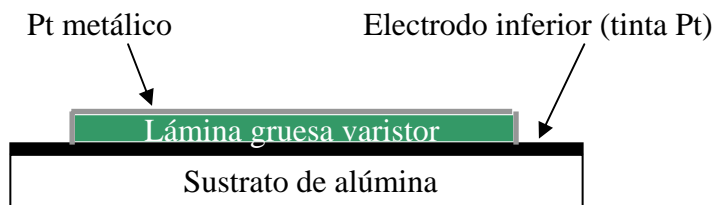


Figura VII.15. Vista frontal del esquema del diseño llevado a cabo para la sinterización de la lámina sellada con lámina metálica de platino.

La tabla VII.8 muestra los valores de los parámetros eléctricos de las láminas de la serie P1 para las modificaciones de la sinterización detalladas anteriormente.

Sinterización	α	E_{eff} (kV/cm)	J_{eff} (mA/cm ²)
Convencional	20	4	2.3
Sellado en atmósfera de Bi ₂ O ₃	43	4.1	0.003
Sellado en Pt	36	4.3	0.005

Tabla VII.8 Parámetros eléctricos funcionales para muestras conformadas con 3 láminas gruesas de la serie P1 preparadas por colado en cinta y sinterizadas a 1150°C-1h. Calentamiento y enfriamiento a 3 y 5°C/min respectivamente.

En la figura VII.12 se representa el resultado de dicha caracterización eléctrica.

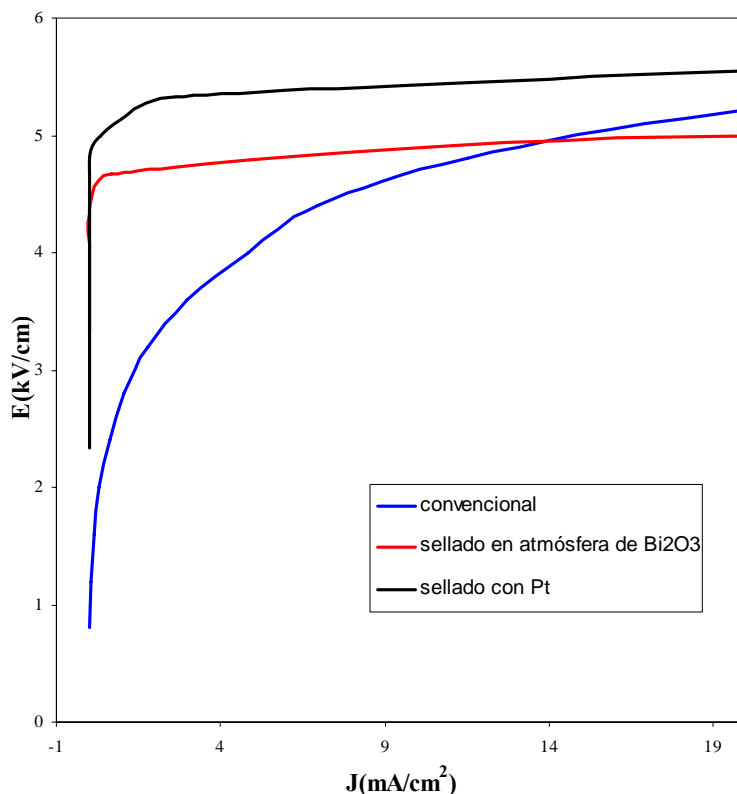


Figura VII.16. Respuesta eléctrica I-V para 3 láminas gruesas de la serie P1, conformadas por colado en cinta y sinterizadas a 1150°C-1h mediante diferentes estrategias.

En la tabla VII.9 se compara el comportamiento eléctrico entre las láminas de la serie P1 sinterizadas con diferentes estrategias y varistores en volumen de dicha serie sinterizados en las condiciones óptimas para alcanzar su mejor respuesta I-V no lineal.

	Lámina gruesa			Varistor en volumen
	Convencional, 1150°C-1h	Sellado con Pt 1150°C-1h	Sellado atm. de Bi ₂ O ₃ , 1150°C-1h	Convencional, 1180-2h
α	20	36	43	55
E_{eff} (kV/cm)	4	4.3	4.1	3.3
J_{eff} (mA/cm²)	2.3	0.005	0.003	0.011

Tabla VII.9. Comparación de la respuesta eléctrica para varistores de la serie P1 conformados en volumen (sinterización en las condiciones óptimas) y como lámina gruesa compuesta por 3 láminas obtenidas en colado en cinta y prensadas conjuntamente.

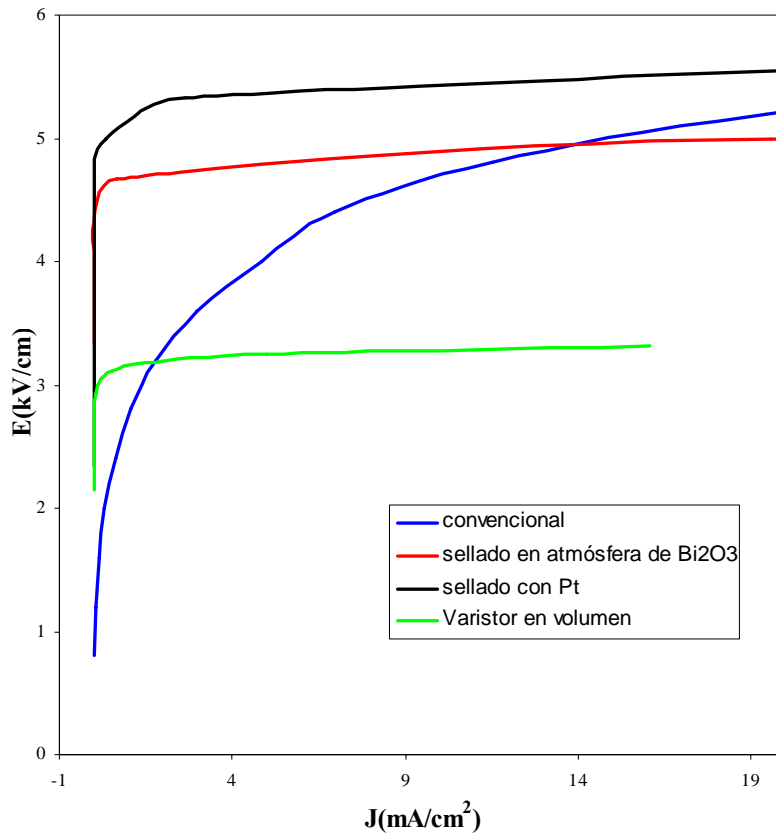


Figura VII.17. Respuesta eléctrica I-V para láminas gruesas conformadas por colado en cinta y sinterizadas con diferentes estrategias a 1150°C -1h y varistores en volumen sinterizados a 1180°C -2h. Polvo de partida serie P1.

Cuando la sinterización se lleva a cabo en atmósfera rica en Bi_2O_3 es posible obtener un comportamiento eléctrico no lineal muy acusado, incluso con alguno de los parámetros de caracterización eléctrica comparables con los obtenidos para varistores sinterizados en volumen. La estrategia de sellar la muestra con platino metálico también conduce a una respuesta eléctrica muy buena, en el orden de la muestra sellada en atmósfera rica en Bi_2O_3 .

En la figura VII.18 se presentan las micrografías de MEB para las láminas gruesas de la serie P1 sinterizadas con diferentes estrategias a 1150°C -1h y para un varistor en volumen sinterizado a 1180°C -2h. Las micrografías correspondientes a las láminas están realizadas sobre muestras sin pulir y sin atacar. La muestra de varistor en volumen pulida está atacada químicamente.

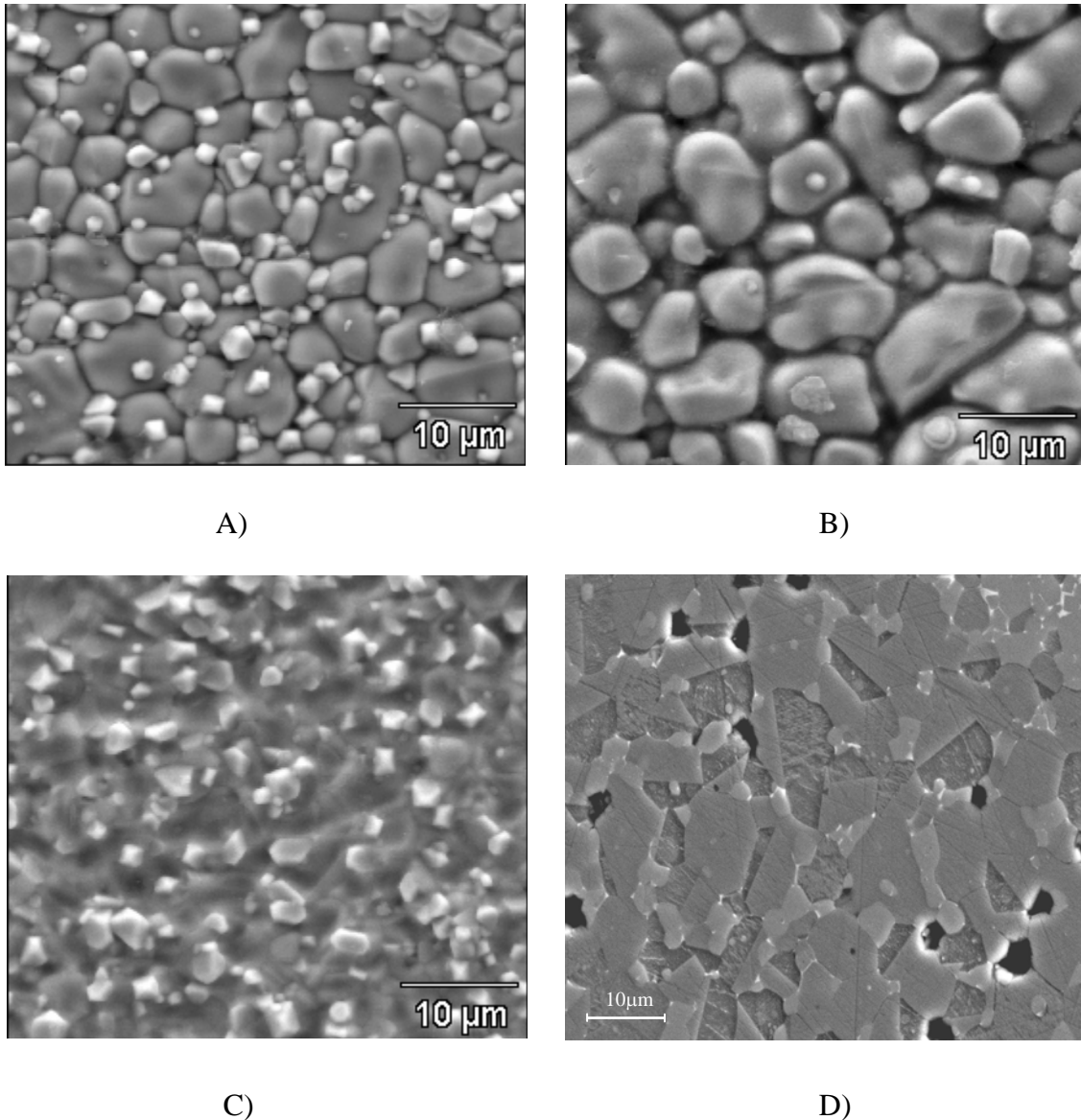


Figura VII.18. Microestructuras de varistores sinterizados de la serie P1 conformados en forma de lámina gruesa por colado en cinta y en volumen. A) Lámina sinterizada a 1150°C-1h sellada en Pt. B) Lámina sinterizada a 1150°C-1h sellada en atmósfera rica de Bi₂O₃. C) Lámina sinterizada a 1150°C-1h, convencional (en abierto) D) Varistor en volumen sinterizado a 1180°C-2h.

Una atmósfera de sinterización rica en Bi₂O₃ hace que se establezca un equilibrio entre las presiones de vapor del Bi₂O₃ de la muestra y la atmósfera de sinterización evitando que pierda todo el Bi₂O₃ de la lámina gruesa por volatilización. Consecuentemente en la microestructura se desarrollan las barreras de potencial responsables del comportamiento varistor, al mismo tiempo se favorece el crecimiento de grano y la densificación, lo cual se traduce en una respuesta eléctrica final óptima

($\alpha > 40$) y corrientes de fuga muy pequeñas (0.003mA/cm^2). La respuesta eléctrica obtenida para las láminas selladas con platino indica que este sellado también es efectivo para evitar la volatilización excesiva de Bi_2O_3 . Las micrografías de MEB mostradas en la figura VII.18 permiten explicar la respuesta eléctrica tan diferente que presentan las láminas gruesas cuando son selladas para su sinterización (ambos tipos de sellado) ó cuando se lleva a cabo la sinterización convencional. Como se observa en la figura, el tamaño de grano de ambas muestras selladas es del orden del tamaño de grano que presenta el varistor en volumen, con granos en el entorno de $7\text{-}8\mu\text{m}$, lo cual es indicativo de que la difusión ha tenido lugar en una amplia extensión favoreciéndose que se alcance el equilibrio de defectos adecuado y de este modo se establecen barreras de potencial con muy buenas características estructurales, estrechas y altas lo cual se traduce en una respuesta eléctrica del orden de los varistores en volumen. En la muestra sellada en platino resulta fácil identificar la fase espinela, la cual se localiza entre los granos de ZnO. La microestructura de la lámina sinterizada del modo convencional presenta una microestructura completamente diferente a las demás: se distingue con facilidad la fase espinela y lo que resulta imposible identificar son los granos de ZnO. Esta microestructura presenta muchas similitudes con las láminas gruesas sinterizadas a baja temperatura y para las cuales la respuesta eléctrica es del orden de la obtenida en este caso.

La sinterización de las láminas gruesas en atmósfera cerrada (sellado en Pt ó con polvo de Bi_2O_3) permite reproducir el comportamiento eléctrico que presentan los varistores en volumen procesados con el mismo polvo. Es la primera vez que se obtiene un resultado de este tipo.

VII.6 CONCLUSIONES

Se han desarrollado diferentes estrategias para obtener láminas gruesas con elevada densidad y buena respuesta I-V no lineal. Estas estrategias se basan en formular inicialmente la composición de partida con diferentes precursores de Bi y Sb ($\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ y $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) con objeto de; controlar las distintas reacciones que dan lugar a la microestructura final, favorecer que el material densifique y controlar la volatilización de Bi_2O_3 lo cual permite obtener láminas con buen comportamiento eléctrico. Con el mismo objetivo se han efectuado modificaciones en el diseño y en la sinterización de los dispositivos.

Mediante la estrategia de emplear diferentes precursores, ha sido posible obtener láminas gruesas sinterizadas a baja temperatura (900°C) con buena respuesta eléctrica, pero inferior a la respuesta eléctrica obtenida para el mismo material conformado en volumen. Aunque se puede densificar a baja temperatura, las barreras de potencial no son tan altas como las que se obtienen cuando la sinterización se lleva a cabo a alta temperatura y por lo tanto el comportamiento no lineal es inferior.

Modificando los ciclos de sinterización ha sido posible obtener una respuesta no lineal aceptable incluso para el polvo procesado de acuerdo con el proceso de preparación de varistores en volumen (polvo P1).

La utilización de atmósferas controladas durante la sinterización ha sido muy efectiva para obtener buen comportamiento no lineal.

Las láminas sinterizadas en atmósferas cerradas (sellado en Pt o con polvo de Bi₂O₃) reproduce las propiedades que presenta los varistores en volumen. Es la primera vez que se obtiene un resultado de este tipo para varistores conformados en forma de lámina gruesa.

VII.7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ M. Peiteado, M. A. de la Rubia, M. J. Velasco, F. J. Valle, y A. C. Caballero, “*Bi₂O₃ Vaporization from ZnO-based Varistors*”, J. Europ. Ceram. Soc. J. Eur. Ceram. Soc, **25**, (9), 1675-1680 (2005).
- ² M.A. de la Rubia, M. Peiteado, J.F. Fernandez y A.C. Caballero, “*Compact shape as relevant parameter for sintering ZnO-Bi₂O₃ based varistors*”, J. Eur. Ceram. Soc. **24**, (6), 1209-1212 (2004).
- ³ M.A. Subramanian, G. Aravamudan y G.V. SubbaRao. “*Oxide pyrochlores- a review*” Prog. Solid. State Ch. **15**, 55-143 (1983).
- ⁴ M. Peiteado. “*Control de la microestructura funcional en varistores cerámicos de alto voltaje basados en ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃*” Tesis doctoral, (2004).
- ⁵ M.N. Rahaman, “*Ceramic Processing and Sintering*”. Editado por Marcel Dekker, New York, 2003.
- ⁶ E. Olsson, G. Dunlop y R. Österlund, “*Development of functional microstructure during sintering of a ZnO varistor material*”, J. Am. Ceram. Soc. **76**[1]65-71(1993).
- ⁷ M.P. Martin, “*Realisation de varistances serigraphiees a base de ZnO pour des applications en electronique de puissance: Influence des electrodes sur les proprietes electriques du composant de protection*”. PhD. Universite de Bordeaux (2003).

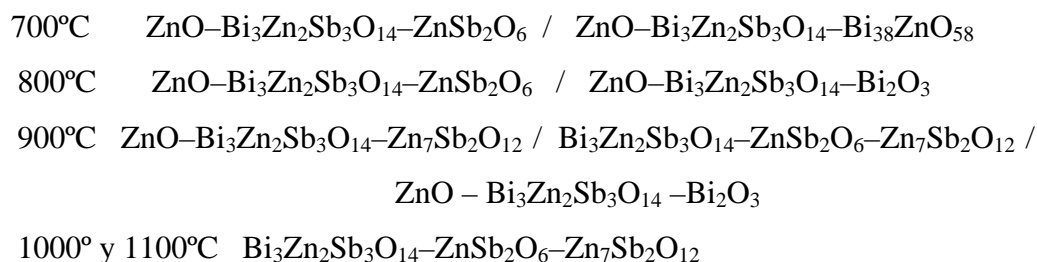
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Según los resultados obtenidos es posible establecer las siguientes conclusiones de carácter general:

- I. El estudio de las fases que coexisten en equilibrio en la región rica en Bi_2O_3 del sistema binario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ha permitido identificar que la fase en equilibrio en este sistema es $19\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ ($\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$) en lugar de la fase $24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ ($\text{Bi}_{48}\text{ZnO}_{73}$). Esta fase de simetría cúbica centrada en el cuerpo funde incongruentemente a $753 \pm 2^\circ\text{C}$.
- II. Mediante termodifracción de neutrones se ha demostrado que la fase del Bi_2O_3 que coexiste en equilibrio a alta temperatura es la fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en lugar de la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Igualmente se ha puesto de manifiesto la imposibilidad de congelar a temperatura ambiente el polimorfo estable de alta temperatura del Bi_2O_3 , la fase δ .
- III. Se han establecido los diferentes campos de coexistencia de fases para la región rica en Bi_2O_3 en el sistema binario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$. Se corrobora la aparición de fase líquida a 740°C por la presencia de un eutéctico para una composición próxima al 75% molar en Bi_2O_3 .
- IV. Se han estudiado las fases compatibles en estado sólido en los sistemas pseudobinarios $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$. Los resultados obtenidos para el sistema $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ corroboran la información recogida en la bibliografía. En lo que se refiere al sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ se han obtenido resultados experimentales para la región más rica en Bi_2O_3 que difieren de los recogidos en la bibliografía, llevándose a cabo la modificación del diagrama de fases en equilibrio para este sistema.
- V. Se han determinado los campos de compatibilidad de fases en estado sólido para la región rica en ZnO y temperaturas de interés en la obtención de varistores. En el sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ para el rango de temperaturas entre $700^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}$ y para el pseudoternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ entre 700° y 900°C .

VI. Para el sistema $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, los triángulos de compatibilidad de fases en estado sólido son los siguientes:



VII. Para el sistema $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ los triángulos de coexistencia de fases son los mismos que en el caso de la formulación con Sb_2O_5 para las temperaturas de 700° y 900°C . Para 800°C además de los campos que se definen para la formulación con Sb_2O_5 aparece otro campo que es :



Para composiciones ricas en Bi_2O_3 , la aparición de fase líquida tiene lugar desde 800°C independientemente de si los materiales son formulados inicialmente con Sb_2O_3 o con Sb_2O_5 .

Esta fase líquida cristaliza como $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, polimorfo estabilizado por la presencia de las fases sólidas ZnO , $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ y ZnSb_2O_7 .

VIII. Las diferencias en cuanto a las fases que coexisten en equilibrio para el sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ y pseudoternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ para las temperaturas objeto de estudio son mínimas. Estos resultados se atribuyen a la diferencia de reactividad entre el Sb_2O_3 y el Sb_2O_5 . El Sb_2O_5 es más reactivo que el Sb_2O_3 , lo cual favorece la reacción de formación de la fase tri-rutilo ZnSb_2O_6 por reacción con el ZnO . Esta fase ZnSb_2O_6 es muy estable y condiciona la reactividad posterior del sistema.

IX. La formulación de composiciones con comportamiento I-V no lineal basadas en el sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ está muy restringida. Pequeñas modificaciones en dichas composiciones se traducen en cambios dramáticos en cuanto a la temperatura de aparición de la fase líquida y cantidad de la misma.

- X. Se han desarrollado diferentes estrategias para obtener láminas gruesas con elevada densidad y buena respuesta I-V no lineal. Estas estrategias se basan en la combinación de diferentes precursores de bismuto y antimonio ($\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ y $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$) y en modificaciones en la configuración y sinterización de los dispositivos.
- XI. Mediante la estrategia de emplear diferentes precursores, ha sido posible obtener láminas gruesas sinterizadas a baja temperatura (900°C) con buena respuesta eléctrica, pero inferior a la respuesta eléctrica obtenida para el mismo material conformado en volumen. Aunque se puede densificar a baja temperatura, las barreras de potencial no son tan altas como las que se obtienen cuando la sinterización se lleva a cabo a alta temperatura y por lo tanto el comportamiento no lineal es inferior.
- XII. Modificando los ciclos de sinterización ha sido posible obtener una respuesta no lineal aceptable incluso para el polvo procesado de acuerdo con el proceso de preparación de varistores en volumen.
- XIII. La utilización de atmósferas controladas durante la sinterización ha sido muy efectiva para obtener buen comportamiento no lineal.
- XIV. Las láminas sinterizadas en atmósferas controladas reproducen las propiedades que presentan los varistores en volumen. Es la primera vez que se obtiene un resultado de este tipo para varistores conformados en forma de lámina gruesa.

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura I.1. Estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO. Las líneas rojas muestran las dimensiones de la celda unidad ($Z = 2$). ¹²	5
Figura I.2. Estructura de la fase α -Bi ₂ O ₃ (monoclínico). ¹¹	6
Figura I.3. Estructura del Sb ₂ O ₃ . ¹¹	10
Figura I.4. Estructura de la fase Sb ₂ O ₄ . ¹¹	10
Figura I.5. Estructura de la fase Sb ₂ O ₅ . ¹¹	11
Figura I.6. Diagrama de fase propuesto por Levin y Roth. ³⁴	12
Figura I.7. Diagrama de equilibrio del sistema ZnO-Bi ₂ O ₃ . Safronov y col. ³⁵	13
Figura I.8. Diagrama de fases del sistema binario ZnO-Bi ₂ O ₃ propuesto por Guha y col. ³⁸	14
Figura I.9. Diagrama de fase de la zona rica en ZnO del sistema binario ZnO-Bi ₂ O ₃ propuesto por Hwang y col. ⁴⁰	15
Figura I.10. Zona rica en Sb ₂ O ₃ del diagrama de fase del sistema binario Bi ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₃ . según Turkoglu y col. ⁵¹	20
Figura I.11. Representación esquemática de las fases sólidas presentes en el seno del pseudobinario Bi ₂ O ₃ -BiSbO ₄ , enfriadas bruscamente desde diversas temperaturas. (I: α -Bi ₂ O ₃ , II: α -Bi ₃ SbO ₇ , III: BiSbO ₄) según Tairi y col. ⁸	21

Figura I.12. Camino de oxidación que conduce a la formación de $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ a 850°C , propuesto por Achard y col.⁶⁰ 24

CAPÍTULO II

Figura II.1. Respuesta eléctrica I-V característica de un varistor cerámico basado en ZnO..... 33

Figura II.2. Simulación de la formación de una barrera de potencial en un borde de grano de un varistor¹⁰. A) Unión de dos granos semiconductores separados por una capa intermedia de material de borde de grano. B) Formación de la barrera Schottky de potencial. Φ_B es la altura de la barrera y d es la anchura de la zona espacial de carga o zona de depleción. E_c es el fondo de la banda de conducción, E_F es el nivel de Fermi, E_v es la banda de valencia E_{Fn} es el nivel de Fermi del material del borde de grano y n_t representa la carga atrapada en la interfase. 36

Figura II.3. Efecto del voltaje aplicado sobre la estructura de bandas de un borde de grano de un varistor.¹ La parte izquierda del dibujo se considera la región negativa.... 37

Figura II.4. Micrografía MEB mostrando la microestructura típica de un varistor sinterizado basado en el sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 41

Figura II.5. Diagrama esquemático mostrando las posibles orientaciones de las posiciones tetraédricas en la estructura wurtzita del ZnO.⁴³ 42

Figura II.6. Representación de las posibles interfases presentes entre los granos de ZnO.⁴⁸ 43

Figura II.7. Estructura esquematizada de un varistor multicapa.⁸⁰ 49

Figura II.8. Configuración “plana” para varistores en forma de lámina gruesa.⁷⁶ 51

CAPÍTULO III

Figura III.1. Micrografía del Bi_2O_3 después de la molienda en atrición durante 2h. ...	64
Figura III.2. Difractograma de Rayos X correspondiente al Bi_2O_3 empleado como material de partida.	65
Figura III.3. ATD correspondiente al Bi_2O_3 puro.	65
Figura III.4. Difractograma de Rayos X correspondiente al ZnO empleado como material de partida.	66
Figura III.5. Micrografía del óxido de cinc de partida.	67
Figura III.6. Ensayo de ATD-TG correspondiente al Sb_2O_3 puro en aire.	68
Figura III.7. Difractograma de Rayos X correspondiente a Sb_2O_3 tratado a 550°C -4h.	68
Figura III.8. Difractograma de Rayos X correspondiente a Sb_2O_5	69
Figura III.9. Micrografía MEB del Sb_2O_5 de partida.	69
Figura III.10. Esquema de las operaciones llevadas a cabo en la preparación de las muestras para estudio de diagramas de fases.	70
Figura III.11. Esquema de las etapas llevadas a cabo en la obtención del polvo varistor por mezcla de los óxidos constituyentes.	72
Figura III.12. Esquema de las etapas de preparación de las pastas para serigrafía. .	74

Figura III.13. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las pastas de polvo varistor preparadas según diferentes estrategias de procesamiento..... 74

Figura III.14. Máquina de serigrafía DEK 65..... 76

Figura III.15. Malla de serigrafía empleada en la fabricación de láminas gruesas de varistores basado en ZnO. 76

Figura III.16. Defectos macroestructurales después de la etapa de secado en láminas gruesas obtenidas por serigrafía, al aumentar el espesor. 77

Figura III.17. Micrografía obtenida por microscopía óptica para una lámina gruesa sinterizada a 1050°C-1h y previamente calcinada a 425°C-0h con paradas intermedias. 78

Figura III.18. Esquema de las etapas de preparación de las pastas para colado en cinta. 79

Figura III.19. Mesa de colado en cinta. 80

Figura III.20. A) Ejemplo de colado de una cinta, B) Cuchillas de colado en cinta. ... 80

Figura III. 21. Esquema de la caracterización eléctrica de una lámina gruesa de varistor..... 82

CAPÍTULO IV

Figura IV.1. Diagrama de equilibrio de fases Bi₂O₃-ZnO, según Safronov y col.¹ 92

Figura IV.2. Diagrama de equilibrio de fases Bi₂O₃-ZnO propuesto por Guha y col.² 92

Figura IV.3. Composiciones formuladas en la región rica en Bi_2O_3 para el estudio del diagrama de fases en equilibrio $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 94

Figura IV.4. Difractogramas de rayos X de las composiciones C1(A) y C2 (B) tratadas a 720°C durante 82h. 95

Figura IV.5. ATD del Bi_2O_3 puro (azul), de las muestras C2 ($24\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$) (rojo) y C3 ($19\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$) (negro). 96

Figura IV.6. Micrografía de MEB de la muestra C4, donde se confirma la existencia de la fase ZnO (O) detectada por EDS. 97

Figura IV.7. Difractograma de rayos X de las muestras C1(A), C2(B) y C3 (C) tratadas a 740°C 98

Figura IV.8. Difractogramas de rayos-X de las muestras C4(A), y C5(C) tratadas a 745°C 99

Figura IV.9. Difractogramas de rayos X de las muestras C1(A), C2 (B) y C3 (C) tratadas a 760°C 100

Figura IV.10. Micrografía de MEB para la muestra C2 tratada a 760°C 101

Figura IV.11. Difractograma de RX para la composición de partida (C2) tratada a 690°C -48h. 103

Figura IV.12 Difractograma de neutrones para la composición C2 en la etapa de calentamiento. A) T^a amb, B) 720°C , C) 765°C -0min y D) 765°C -10min. 104

Figura IV.13. Intervalo de interés del difractograma de neutrones para la composición C2 en la etapa de calentamiento. A) T^a amb, B) 720°C , C) 765°C -0min y D) 765°C -10min. 104

Figura IV.14. ATD de la muestra C6, correspondiente a la composición $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ propuesta por Safronov como la composición del eutéctico. 106

Figura IV.15. Micrografía de MEB para la muestra C6 ($6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$) tratada a 745°C -1h, enfriada hasta 735°C en 24h y tiempo de permanencia a esta temperatura de 48h. Fase $19\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$ (\square), Eutéctico (\circ). 107

Figura IV.16. ATD para la composición con 75% moles Bi_2O_3 -25% moles de ZnO . .
..... 108

Figura IV.17. Diagrama de fases propuesto para la región rica en Bi_2O_3 del diagrama binario $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 109

CAPÍTULO V

Figura V.1. Representación esquemática de las fases sólidas presentes en el seno del pseudobinario $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{BiSbO}_4$ propuesto por Tairi y col.¹²⁶ para composiciones quenheadas a diversas temperaturas. (I: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$; II: Bi_3SbO_7 ; III: BiSbO_4). β y δ son fases no estequiométricas que han podido ser aisladas en el dominio de composición más rica en Bi_2O_3 116

Figura V.2. Región rica en Sb_2O_3 del diagrama de fases binario $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3$ propuesto por Turkoglu et al¹²⁸. (I: Fase Sb_2O_4 ; II: Fase BiSbO_4 ; I+II: $\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{BiSbO}_4$ (mezcla sólida heterogénea); III. Solución sólida homogénea (sistema cristalino monoclinico, tipo BiSbO_4). T_{S1} : Curva de temperaturas para la transición de fase irreversible I+II = III. T_{S2} : Curva de temperaturas de fusión. 117

Figura V.3. DRX para las composiciones: B1A, B1B, B2A, B2B, B3A y B3B tratadas a 800°C : las (A) contienen Sb_2O_3 y las (B) contienen Sb_2O_5 118

Figura V.4. DRX para la composición C4 tratada 800°C -72h. 120

Figura V.5. DRX para la composición C2 tratada a 850°C-72h. 121

Figura V. 6. DRX para la composición C3 tratada a 800°C-72h. 121

Figura V. 7. DRX para la composición C1 tratada a A) 750°C-72h, B) 850°C-72h.
 122

Figura V.8. DRX para la composición C5 tratada a 850°C-72h. 123

Figura. V. 9. ATD-TG para la composición C5. 123

Figura V. 10. DRX para la composición C6 tratada a 850°C-72h. 124

Figura V.11. ATD-TG para la composición C6. 125

Figura V.12. Propuesta de coexistencia de fases para la región rica en Bi₂O₃ del
 diagrama de fases binario Bi₂O₃-Sb₂O₃. 126

Figura. V.13. DRX para las composiciones P2 y P1 a 700°C. A) P2 y B) P1. 127

Figura. V. 14. DRX para las composiciones P3 y P4 a 700°C. A) P3 y B) P4. 128

Figura. V.15. DRX para las composiciones P2 y P1 tratadas a 800°C. A) P2 y B) P1.
 129

Figura. V.16. DRX para las composiciones P3 y P4 tratadas a 800°C. A) P3 y B) P4.
 130

Figura V.17. DRX para la composición P1 tratada a 900°C. 131

Figura V.18. DRX para la composición P2 tratada a 900°C. 132

Figura V.19. DRX para las composiciones P3 y P4 tratadas a 900°C. A) P3 y B) P4..	132
Figura V.20. DRX para la composición P1. A) 1000°C y B) 1100°C.....	133
Figura V.21. DRX para la composición P2. A) 1000°C y B) 1100°C.....	134
Figura V.22. DRX para las composiciones P3 y P4 tratadas a 1000, A) P3, B) P4 y a 1100°C, C) P3, D) P4.	134
Figura V.23. Propuesta del diagrama de fases pseudobinario ZnO-Sb ₂ O ₃	135
 CAPÍTULO VI	
Figura VI.1. Localización de las composiciones formuladas para el estudio del diagrama de fases en equilibrio ZnO-Bi ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₅ así como posibles fases que pueden formarse dentro del sistema.	142
Figura VI.2. Difractograma de rayos X para las composiciones N1B, N2B, N3B y N4B tratadas a 700°C.	143
Figura VI.3. Difractograma de rayos X para la composición N5B tratada a 700°C.	144
Figura VI.4. Micrografía MEB para la muestra N5B tratada a 700°C.....	144
Figura VI.5. Análisis EDS de la fase Bi ₃₈ ZnO ₅₈ en la muestra N5B tratada a 700°C. .	145
Figura VI.6. Compatibilidad de fases en estado sólido para la región rica en ZnO del sistema ternario ZnO-Bi ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₅ a 700°C.	146

Figura VI.7. Difractograma de rayos X para las composiciones N1B, N2B, N3B y N4B tratadas a 800°C.	146
Figura VI.8. Difractograma de rayos X para la composición N5B tratada a 800°C.	147
Figura VI.9. Micrografía MEB para la muestra N5B tratada a 800°C.	148
Figura VI.10. Análisis EDS de los granos de ZnO (granos oscuros) para la muestra N5B tratada a 800°C.	148
Figura VI.11. Análisis EDS de la fase β -Bi ₂ O ₃ (fase intergranular) para la muestra N5B tratada a 800°C.	149
Figura VI.12. Micrografía obtenida por MEB de los cristales octaédricos de la fase pirocloro Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ identificados en la muestra N5B tratada a 800°C.	149
Figura VI.13. Análisis EDS de la fase pirocloro Bi ₃ Zn ₂ Sb ₃ O ₁₄ para la muestra N5B tratada a 800°C.	150
Figura VI.14. Compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario ZnO-Bi ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₅ a 800°C.	151
Figura VI.15. Difractograma de rayos X para las composiciones N1B y N2B tratadas a 900°C.	152
Figura VI.16. Difractograma de rayos X para las composiciones N3B y N4B tratadas a 900°C.	152
Figura VI.17. Difractograma de rayos X para la composición N5B tratada a 900°C. ...	153

Figura VI.18. Micrografía MEB para la muestra N5B tratada a 900°C.....	153
Figura VI.19. Compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario ZnO-Bi ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₅ a 900°C.....	155
Figura VI.20. Difractograma de rayos X para las composiciones N1B, N2B y N5B tratadas a 1000°C.	155
Figura VI.21. Difractograma de rayos X para las composiciones N3B y N4B tratadas a 1000°C.	156
Figura VI.22. Compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario ZnO-Bi ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₅ a 1000°C.....	157
Figura VI.23. Difractogramas de rayos X para las composiciones N1B, N2B y N5B tratadas a 1100°C.	158
Figura VI.24. Difractograma de rayos X para las composiciones N3B y N4B tratadas a 1100°C.	158
Figura VI.25. Difractograma de rayos X para las composiciones N1, N2, N3 y N4 tratadas a 700°C.	160
Figura VI.26. Difractograma de rayos X para la composición N5 tratada a 700°C.....	160
Figura VI.27. Compatibilidad de fases en estado sólido para la región rica en ZnO del sistema ternario ZnO-Bi ₂ O ₃ -Sb ₂ O ₃ a 700°C.....	161
Figura VI.28. Difractograma de rayos X para las composiciones N1 y N2 tratadas a 800°C.	162

Figura VI.29. Difractograma de rayos X para la composición N3 tratada a 800°C.
 162

Figura VI.30. Difractograma de rayos X para la composición N4 tratada a 800°C.
 163

Figura VI.31. Difractograma de rayos X para la composición N5 tratada a 800°C.
 163

Figura VI.32. Compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario
 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ a 800°C..... 165

Figura VI.33. Difractograma de rayos X para las composiciones N1 y N2 tratadas a
 900°C. 165

Figura VI.34. Difractograma de rayos X para las composiciones N3 y N4 tratadas a
 900°C. 166

Figura VI.35. Difractograma de rayos X para la composición N5 tratada a 900°C.
 166

Figura VI.36. Compatibilidad de fases en estado sólido para el sistema ternario
 ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ a 900°C..... 167

CAPÍTULO VII

Figura VII.1. DRX de los 3 polvos de partida antes de iniciar la sinterización Zn: ZnO
 (JCPDS n° 36-1451), Sp:Zn₇Sb₂O₁₂ (JCPDS n° 36-1445), Py: Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄^{3,4}, Sil:
 Bi₃₈ZnO₅₈ (JCPDS n° 42-0183), Bi:Bi₂O₃ (JCPDS n° 71-0465). 179

Figura VII.2. Fotografía de una lámina gruesa sinterizada obtenida por serigrafía.....

.....	181
Figura VII.3. Micrografías obtenidas por MEB de la microestructura de las láminas gruesas obtenidas por serigrafía para las series P1 (A), P2 (B) y P3 (C). Sinterización a 900°C-1h.....	182
Figura VII.4. Micrografías MEB de una lámina gruesa de la serie P2 sinterizada a 1000°C-1h, A) y un varistor en volumen de la serie P2 sinterizado a 1000°C-0h B).....	185
Figura VII.5. Micrografías de MEB para A) lámina gruesa de la serie P2 sinterizada a 900°C-1h. ($\alpha = 20$, $E=15\text{kV/cm}$, $J=1.2\text{mA/cm}^2$) y B) varistor en volumen de la serie P2, sinterizado a 1180°C-2h ($\alpha = 48$, $E=2.8\text{kV/cm}$, $J= 0.035\text{mA/cm}^2$	186
Figura VII.6. Respuesta eléctrica I-V para láminas gruesas de las series P1, P2 y P3, conformadas por serigrafía y sinterizadas a diferentes temperaturas. Tiempo de sinterización 1h.	187
Figura VII.7. Micrografía de MEB sobre la superficie de la lámina gruesa de la serie P1 sinterizada a 1150°C-30min. ($\alpha = 16$, $E=6\text{kV/cm}$, $J=1.7\text{mA/cm}^2$).	190
Figura VII.8. Esquema del diseño de una lámina gruesa obtenida por serigrafía y compuesta de 6 láminas de material activo (serie P2) sellado por una lámina gruesa de Bi ₂ O ₃ puro.	191
Figura VII.9. Micrografía de MEB de la superficie para una lámina gruesa de la serie P2 compuesta por 6 láminas y sellada por 1 lámina de Bi ₂ O ₃ puro, todas conformadas por serigrafía y sinterizadas a 1150°C-30min. ($\alpha = 19$, $E=5\text{kV/cm}$, $J=2.3\text{mA/cm}^2$).	191
Figura VII.10. Esquema de una lámina gruesa de material varistor co-sinterizada con el electrodo superior al cual se le adiciona un 10% en peso de Bi ₂ O ₃ puro.	192

Figura VII.11. Micrografía de MEB para una lámina gruesa (colado en cinta) de la serie P2 sinterizada a 950°C-1h. ($\alpha = 18$, $E=18\text{kV/cm}$, $J=0.8\text{mA/cm}^2$)..... 194

Figura VII.12 Respuesta eléctrica I-V para láminas gruesas de las series P1 y P2, conformadas por colado en cinta y sinterizadas a diferentes temperaturas. Tiempo de sinterización 1h. 195

Figura VII.13. Micrografías de MEB para una lámina gruesa conformada por colado en cinta (A) y un varistor en volumen (B) ambos de la serie P2 y sinterizados a 1180°C-2h. Parámetros eléctricos; lámina gruesa ($\alpha = 3$, $E = 7\text{kV/cm}$, $J = 1.3 \text{ mA/cm}^2$) varistor en volumen ($\alpha = 48$, $E = 2.7\text{kV/cm}$, $J = 0.033 \text{ mA/cm}^2$)..... 197

Figura VII.14. Vista frontal del esquema del diseño llevado a cabo para la sinterización en atmósfera rica en Bi_2O_3 y sellada con espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ 198

Figura VII.15. Vista frontal del esquema del diseño llevado a cabo para la sinterización de la lámina sellada con lámina metálica de platino. 199

Figura VII.16. Respuesta eléctrica I-V para 3 láminas gruesas de la serie P1, conformadas por colado en cinta y sinterizadas a 1150°C-1h mediante diferentes estrategias. 200

Figura VII.17. Respuesta eléctrica I-V para láminas gruesas conformadas por colado en cinta y sinterizadas con diferentes estrategias a 1150°C-1h y varistores en volumen sinterizados a 1180°C-2h. Polvo de partida serie P1..... 201

Figura VII.18. Microestructuras de varistores sinterizados de la serie P1 conformados en forma de lámina gruesa por colado en cinta y en volumen. A) Lámina sinterizada a 1150°C-1h sellada en Pt. B) Lámina sinterizada a 1150°C-1h sellada en atmósfera rica de Bi_2O_3 . C) Lámina sinterizada a 1150°C-1h, convencional (en abierto) D) Varistor en volumen sinterizado a 1180°C-2h. 202

ÍNDICE DE TABLAS

TABLAS

CAPÍTULO II

Tabla II.1 Efecto de la incorporación de diferentes dopantes en las propiedades eléctricas y microestructurales de varistores basados en ZnO (cantidades en 0.5% molar, salvo el Sb₂O₃ que es adicionado en un 1% en moles).²² 40

Tabla II.2. Composiciones con comportamiento varistor basadas en el sistema ternario ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃. 46

CAPÍTULO III

Tabla III.1. Características principales de las materias primas comerciales utilizadas. 63

Tabla III.2. Disminución del tamaño de partícula como consecuencia de la molienda. 64

CAPÍTULO IV

Tabla IV.1. Composiciones formuladas para determinar los campos de coexistencia en función de la temperatura, para la región rica en Bi₂O₃ del sistema Bi₂O₃-ZnO. 93

CAPÍTULO V

Tabla V.1. Composiciones formuladas para determinar la existencia de la solución sólida γ -Bi₂O₃ (fase metaestable γ - Bi₂O₃) estabilizada por la adición de Sb₂O₃/Sb₂O₅. 118

Tabla V.2. Composiciones formuladas para determinar los campos de coexistencia de fases en equilibrio en función de la temperatura, para la región con concentración entre 50% moles \leq Bi₂O₃ < 97% moles, del sistema binario Bi₂O₃-Sb₂O₃. 120

Tabla V.3. Composiciones formuladas para determinar los campos de coexistencia de fases en equilibrio en función de la temperatura, para la región rica en Sb_2O_3 ($0\% \text{ moles} \leq \text{Bi}_2\text{O}_3 < 50\% \text{ moles}$), del sistema binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 122

Tabla V.4 Composiciones formuladas para determinar los campos de coexistencia de fases sólidas en función de la temperatura para el sistema binario $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ 127

CAPÍTULO VI

Tabla VI.1. Composiciones formuladas para el estudio a diferentes temperaturas del diagrama de fases ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ 142

Tabla VI.2. Fases que coexisten para las diferentes composiciones tratadas a 700°C . ..
..... 145

Tabla VI.3. Resultados semicuantitativos del análisis por EDS de la fase pirocloro $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ para la muestra N5B tratada a 800°C 150

Tabla VI.4. Fases sólidas que coexisten para las diferentes composiciones tratadas a 800°C 151

Tabla VI.5. Fases sólidas identificadas por DRX para las diferentes composiciones tratadas a 900°C 154

Tabla VI.6. Fases sólidas identificadas por DRX para las diferentes composiciones tratadas a 1000°C 157

Tabla VI.7. Fases sólidas identificadas por DRX para las diferentes composiciones tratadas a 1100°C 159

Tabla VI.8. Fases sólidas identificadas por DRX para las diferentes composiciones tratadas a 700°C..... 161

Tabla VI.9. Fases que coexisten para las diferentes composiciones tratadas a 800°C..
..... 164

Tabla VI.10. Fases sólidas identificadas por DRX para las diferentes composiciones tratadas a 900°C..... 167

CAPÍTULO VII

Tabla VII.1. Diferentes estrategias de procesamiento cerámico para la obtención del polvo varistor de partida..... 177

Tabla VII.2. Tamaño de poro y volumen de porosidad por unidad de masa para muestras calcinadas del polvo 1, conformados en volumen y en forma de lámina gruesa mediante serigrafía y colado en cinta. 180

Tabla VII.3. Valores del coeficiente de no linealidad α para láminas gruesas conformadas por serigrafía para los polvos 1,2 y 3 a diferentes temperaturas de sinterización. Tiempo de sinterización 1h. Velocidad calentamiento y enfriamiento: 3 y 5°C/min respectivamente. 184

Tabla VII.4. Valores del coeficiente de no linealidad α para láminas gruesas conformadas por serigrafía para los polvos 1, 2 y 3 a diferentes tiempos de sinterización. Temperatura de sinterización 900°C. Velocidad calentamiento y enfriamiento: 3 y 5°C/min respectivamente. 184

Tabla VII.5. Valores del coeficiente de no linealidad α para las series P1 y P2 para diferentes temperaturas-tiempos de sinterización. Velocidad calentamiento y enfriamiento: 10 y 5°C/min respectivamente. 189

Tabla VII.6. Valores del coeficiente de no linealidad α para láminas gruesas de las series P1 y P2 conformadas por colado en cinta para diferentes temperaturas de sinterización. Tiempo de sinterización 1h. Velocidad de calentamiento y enfriamiento. 3 y 5°C/min respectivamente. 194

Tabla VII.7. Valores del coeficiente de no linealidad α para las series P1 y P2 para diferentes temperaturas-tiempos de sinterización. Velocidad calentamiento y enfriamiento: 10 y 5°C/min respectivamente. 196

Tabla VII.8 Parámetros eléctricos funcionales para muestras conformadas con 3 láminas gruesas de la serie P1 preparadas por colado en cinta y sinterizadas a 1150°C-1h. Calentamiento y enfriamiento a 3 y 5°C/min respectivamente. 199

Tabla VII.9. Comparación de la respuesta eléctrica para varistores de la serie P1 conformados en volumen (sinterización en las condiciones óptimas) y como lámina gruesa compuesta por 3 láminas obtenidas en colado en cinta y prensadas conjuntamente. 200