

ESCUELA POLITECNICA NACIONAL

ESCUELA DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS CERÁMICAS POLICRISTALINAS

$\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, con $x = 0.25, 0.50, 0.75$

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

SILVANA RAQUEL GUITARRA BASTIDAS

DIRECTOR: LUIS LASCANO LASCANO

Quito, marzo 2006

DECLARACIÓN

Yo, SILVANA RAQUEL GUITARRA BASTIDAS, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional, puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

SILVANA RAQUEL GUITARRA BASTIDAS

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por SILVANA RAQUEL GUITARRA BASTIDAS bajo mi supervisión.

LUIS LASCANO, Ph.D.

Director del Proyecto

A SEBASTIÁN

AGRADECIMIENTOS

A Dios que me da la oportunidad de disfrutar mi vida a cada instante y ha puesto en mi camino muchas personas maravillosas.

A mi familia, especialmente a mis padres, Fidel y Anita, que siempre han confiado en mí y me han apoyado en todas mis decisiones.

A David, porque ha sido mi apoyo y mi compañero. Porque ha compartido mis horas de estudio y porque ha soportado mis horas de mal genio.

A mi hijo, Sebastián, que es la razón de mi vida y siempre me ha brindado un beso y una sonrisa en los momentos difíciles. Él me ha enseñado que en la vida todo puede ser un juego.

A mis profesores, especialmente a mi director de tesis, el doctor Luis Lascano, que me ha apoyado en la etapa terminal de mi carrera y ha sido mi consejo y mi ayuda en el desarrollo de este trabajo. Al doctor José Arana Varela y al doctor Paulo Bueno, que me recibieron y apoyaron en el trabajo de laboratorio en Brasil. Al CYTED por el apoyo brindado para la realización del presente proyecto, a través del proyecto VIII-13 "PROALERTA".

A todos mis amigos porque siempre estuvieron dispuestos a brindarme una mano.

ÍNDICE

Lista de figuras.....	IX
Lista de tablas.....	XIII
Resumen.....	XV
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivos.....	3
1.2. Propiedades generales del sistema (Sn,Ti)O ₂	4
1.2.1. Separación de fases en el sistema (Sn,Ti)O ₂	7
1.3. Principios de espectroscopía de impedancia compleja.....	14
1.3.1. Modelo de capas en serie.....	21
1.4. Alcance del trabajo.....	22
CAPÍTULO 2: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	23
2.1. Preparación de la muestras cerámicas	23
2.1.1. Cálculos estequiométricos de los compuestos para formar los sistemas cerámicos	23
2.1.2. Mezcla y homogeneización	25
2.1.3. Elaboración de las pastillas cerámicas	26
2.1.4. Sinterización reactiva	26
2.1.5. Caracterización física de las muestras.....	27
2.2. Caracterización eléctrica	30
2.2.1. Medidas de tensión-corriente	30
2.2.2. Medidas de impedancia eléctrica compleja	30
2.3. Caracterización estructural y microestructural	31
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32

3.1. Densificación de las soluciones sólidas $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	32
3.2. Microestructura y estructura de las soluciones sólidas $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	35
3.2.1. Separación de fases	39
3.2.2. Tamaño de grano	41
3.3. Conductividad eléctrica y energía de activación.....	47
3.3.1. Sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	53
3.3.2. Sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$	66
3.3.3. Discusión sobre los resultados obtenidos a través del análisis de datos de impedancia.....	74
3.3.4. Análisis de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia.....	76
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES...	85
4.1. Conclusiones.....	85
4.2. Recomendaciones.....	86
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1:	Estructuras cristalinas del (a) Óxido de Estaño y (b) Óxido de Titanio.....	4
Fig. 1.2:	Micrografías del (a) SnO ₂ y el (b)TiO ₂ sinterizado a 1450°C por 2 horas en atmósfera de aire, usando una velocidad de enfriamiento de 10°C/min	5
Fig. 1.3:	(a) Variación de la energía libre de Gibbs en función de la concentración a una determinada temperatura (b) Variación de la temperatura en función de la concentración donde se muestra la campana de miscibilidad y espinodal química.....	8
Fig. 1.4:	Representación esquemática de la separación de fases por (a) descomposición espinodal y (b) nucleación-crecimiento. ...	9
Fig. 1.5:	Comparación de los diagramas de fases del sistema Sn _x Ti _{1-x} O ₂ determinados por varios autores.....	11
Fig. 1.6:	Distorsión esquemática de red durante la descomposición espinodal del sistema tetragonal TiO ₂ -SnO ₂	13
Fig. 1.7:	Diagrama de Nyquist.....	16
Fig. 1.8:	Gráfico de Bode correspondiente a un circuito RC en paralelo...	17
Fig. 1.9:	Representación gráfica de la impedancia de algunos circuitos equivalentes.....	18
Fig. 1.10:	Modelo de capas en serie.....	21
Fig. 1.11:	Dos circuito RC paralelo en serie.....	21
Fig. 2.1:	Disposición de las muestras en el horno para la sinterización.....	26
Fig. 2.2:	Balanza Metler Toledo AG245.....	28
Fig. 2.3:	Equipo 238490 para la Balanza Mettler Toledo AG245.....	28
Fig. 2.4:	Pastilla colocada en el platillo del pescante.....	29
Fig. 2.5:	Pastilla colocada en la cesta.....	29
Fig. 3.1:	(a)Contracción lineal y (b) Velocidad de contracción lineal como función de la temperatura para el (●) SnO ₂ y el (○) TiO ₂ puro...	33
Fig. 3.2:	(a) Contracción lineal y (b) velocidad de contracción lineal como	

	función de la temperatura para las composiciones (\blacktriangledown) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (\circ) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, (\bullet) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ y (Δ) TiO_2 ...	34
Fig. 3.3:	Microestructura del sistema cerámico $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ (a) Escala 500nm. (b)Escala 2um (c) Escala 5um.....	36
Fig. 3.4:	Microestructura del sistema cerámico $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ (a) Escala 1um. (b)Escala 2um (c) Escala 5um.....	37
Fig. 3.5:	Microestructura del sistema cerámico $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ (a) Escala 1um. (b) Escala 2um (c) Escala 5um.....	38
Fig. 3.6:	Ubicación de las composiciones $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ en el diagrama de fases del sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$	39
Fig. 3.7:	Micrografías del compuesto $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ sinterizado a 1450°C por 2 horas, usando una velocidad de enfriamiento de 10°C/min.....	42
Fig. 3.8:	Micrografías del compuesto $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ sinterizado a 1450°C por 2 horas, usando una velocidad de enfriamiento de 10°C/min.....	42
Fig. 3.9:	Micrografías del compuesto $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ sinterizado a 1450°C por 2 horas, usando una velocidad de enfriamiento de 10°C/min.....	43
Fig. 3.10:	Espectros de difracción de rayos X para los sistemas (a) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (b) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, (c) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	45
Fig. 3.11:	Espectro de difracción de rayos X para el (i) TiO_2 puro y para las composiciones binarias (ii) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (iii) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y (iv) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ obtenido por Bueno.....	46
Fig. 3.12:	Densidad de corriente en función de campo eléctrico para los sistemas estudiados.....	48
Fig. 3.13:	Diagrama de Nyquist para los sistemas cerámicos (a) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (b) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y (c) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	50
Fig. 3.14:	Gráfico de Impedancia y gráfico de Bode mostrado por el programa Zview.....	52
Fig. 3.15:	Ventana para introducir el circuito equivalente y los valores iniciales en el programa Zview.....	52
Fig. 3.16:	Circuito equivalente utilizado para realizar el ajuste de los	

	sistemas cerámicos $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	53
Fig. 3.17:	Z'' y M'' en función del log f para el sistema $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C.....	55
Fig. 3.18:	Gráfico de Z'' y M'' vs. log f para el sistema $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C.....	57
Fig. 3.19:	Ajuste de curvas obtenidas por medio del programa ZView, para el sistema $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C y (d) 450°C.....	59
Fig. 3.20:	Ajuste de curvas obtenidas por medio del programa ZView, para el sistema $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ (a) 300°C, (b) 350°C, (d) 400°C y (d) 450°C.....	60
Fig. 3.21:	Ajuste del Gráfico de Arrhenius para el sistema $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$...	64
Fig. 3.22:	Ajuste del Gráfico de Arrhenius para el sistema $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$...	65
Fig. 3.23:	Gráfico de Z'' y M'' vs. log f para el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C.....	68
Fig. 3.24:	Circuito equivalente utilizado para realizar el ajuste del sistema cerámico $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$	69
Fig. 3.25:	Ajuste de curvas por medio del programa ZView, para el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C y (d) 450°C.....	70
Fig. 3.26:	Ajuste del Gráfico de Arrhenius para el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$...	73
Fig. 3.27:	Representación de Arrhenius para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	75
Fig. 3.28:	Dependencia con la frecuencia de la parte real de (a) la conductividad y (b) de la constante dieléctrica de $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ a 300°C, 350°C, 400°C y 450°C.....	77
Fig. 3.29:	Dependencia con la frecuencia de la parte real de la (a) la conductividad y (b) de la constante dieléctrica de $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ a 300°C, 350°C, 400°C y 450°C.....	78
Fig. 3.30:	Dependencia con la frecuencia de la parte real de (a) la conductividad y (b) de la constante dieléctrica de $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ a 300°C, 350°C, 400°C y 450°C.....	79
Fig. 3.31:	Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de	

la permitividad a 300°C, 350°C, 400°C y 450°C para los sistemas (a) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (b) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y (c) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.. 82

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1:	Diferencias entre los procesos de nucleación-crecimiento y descomposición espinodal.....	10
Tabla 1.2:	Valor de capacidad de los componentes de un material policristalino.....	20
Tabla 2.1:	Nomenclatura usada para los sistemas estudiados (en %molar).....	23
Tabla 2.2:	Origen y grado de pureza de los óxidos utilizados.....	24
Tabla 3.1:	Densidad teórica, en verde y experimental de los sistemas cerámicos $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	32
Tabla 3.2:	Comparación de los tamaños medios de grano obtenidos por Bueno y los obtenidos en este trabajo.....	44
Tabla 3.3:	Parámetros de red obtenidos a través del Método de Rietveld en el trabajo de Bueno.....	47
Tabla 3.4:	Valores de resistencia y capacitancia obtenidos por medio del ajuste realizado en el programa ZView para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	61
Tabla 3.5:	Valores de relajación dieléctrica para el sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ a diferentes temperaturas.....	62
Tabla 3.6:	Valores de relajación dieléctrica para el sistemas $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ a diferentes temperaturas.....	62
Tabla 3.7:	Conductividad a cada temperatura de los sistemas cerámicos $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	63
Tabla 3.8:	Energía de activación para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	65
Tabla 3.9:	Valores de resistencia y capacitancia obtenidos por medio del ajuste realizado en el programa ZView para el sistema	

	$\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$	71
Tabla 3.10:	Valores de relajación dieléctrica para el sistemas $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ a diferentes temperaturas para las dos fases presentes.....	72
Tabla 3.11:	Conductividad de las dos fases presentes en el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$	72
Tabla 3.12:	Energías de activación del sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$	73
Tabla 3.13:	Valores de frecuencia de cruce para los sistemas $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	84

RESUMEN

Debido a las interesantes características eléctricas que presentan el óxido de estaño y el óxido de titanio puros, se propone la formación de una solución sólida de la forma $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$. Las composiciones estudiadas son $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, preparadas a través del método de mezcla de óxidos y sinterizadas a 1450°C por dos horas. Se realiza la caracterización microestructural a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido, y la caracterización eléctrica a través de la técnica de espectroscopía de impedancia compleja.

Al analizar la microestructura se concluye que los sistemas $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ sufren separación de fases por el mecanismo de nucleación-crecimiento, mientras que el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ lo hace por el mecanismo de descomposición espinodal. Esto se confirma al ubicar estas composiciones en el diagrama de fases obtenido por varios autores para la solución sólida $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$. Por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia compleja se observa que los sistemas $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ presentan una respuesta semejante que puede identificarse con un circuito RC paralelo. Al poseer estos materiales una microestructura similar, se puede concluir que ésta influye fuertemente en la conducción eléctrica de los sistemas.

La respuesta del sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, puede ser representado con dos circuitos RC en serie, que corresponderían a las contribuciones de las dos fases formadas después de la descomposición espinodal, una rica en titanio y otra rica en estaño. Además se realiza un breve análisis de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La investigación en el campo de la Física de Materiales es muy extensa y lleva al desarrollo de nuevos materiales, al mejoramiento de las propiedades de los ya conocidos y a la posibilidad de crear dispositivos activos y pasivos que mejoren las condiciones de vida de la Humanidad. Además, nos permite entender la estructura de los materiales y los mecanismos microscópicos dinámicos que son los responsables del comportamiento macroscópico de la materia, con lo cual nos da las herramientas para poder manipularla y obtener de ella las características necesarias para satisfacer nuestros requerimientos. Actualmente, por ejemplo, el desarrollo de semiconductores ha permitido la miniaturización de los componentes electrónicos y ha logrado la construcción de aparatos más pequeños y eficientes.

Una de las líneas de estudio de la ciencia de materiales son las cerámicas electrónicas, que incluyen dispositivos como diodos, transistores, células solares, catalizadores, sistemas de protección contra saltos de energía (varistores), sistemas de sensores de gas, transductores, entre otros. Sin embargo, las propiedades de transporte y de conducción de los materiales con los que se construyen dichos dispositivos son ampliamente dependientes de la microestructura, siendo así de gran importancia la composición química y las condiciones del procesamiento con el que han sido obtenidos.

Algunos trabajos realizados para correlacionar la microestructura con las propiedades eléctricas se han realizado con materiales basados en óxido de zinc, que poseen gran importancia en el área de cerámicas electrónicas por ser uno de los primeros sistemas cerámicos policristalinos desarrollado para utilizarlo como varistor, y que actualmente se produce a nivel industrial. Las cerámicas varistoras en base a ZnO presentan elevada no linealidad, característica esencial para sobrellevar voltajes trascientes. Sin embargo, este material presenta una microestructura con varias fases y, pero aún, sufre fuerte degradación durante su uso [1].

Otros materiales estudiados en el campo de la cerámica electrónica son el óxido de estaño y el óxido de titanio. El SnO₂ se enfoca a ser un buen sensor de gas debido a su baja densificación y a sus elevados valores de área superficial después de la sinterización. También se ha estudiado la influencia de dopantes tanto en su microestructura como en sus propiedades eléctricas. Tal es el caso del sistema electrocerámico basados en SnO₂ dopado con cobalto, niobio y cromo, que presenta alta densificación y un alto coeficiente de no linealidad [2]. Cabe recalcar que la mayoría de las cerámicas basadas en SnO₂ presentan una sola fase al ser analizadas con difracción de rayos X.

El dióxido de titanio presenta alta densificación después de la sinterización sin necesidad de utilizar dopantes. Yan y Rhodes [3] fueron los primeros en presentar al TiO₂ como una cerámica electrónica con propiedades varistoras. Este material también ha sido estudiado al ser dopado con niobio, bario y cromo. La presencia del niobio promovió el aumento de conductividad electrónica, y la presencia de cromo logró una segregación en el contorno de grano llevando al aumento de la resistividad del sistema [3].

Debido a las interesantes características que presentan los dos últimos materiales mencionados, el estudio de una solución sólida compuesta de óxido de estaño y óxido de titanio busca combinar sus propiedades para desarrollar nuevos materiales, que podrían utilizarse como dispositivos electrónicos. Sin embargo, es

indispensable entender su microestructura y comprender las características de conducción electrónica, para poder enfocar su aplicación a un fin específico.

En este trabajo se utilizará microscopía electrónica de barrido y la técnica de espectroscopía de impedancia compleja para identificar las características de conducción de las diferentes fases presentes en los materiales cerámicos $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ con $x=0.75, 0.50$ y 0.25 .

1.1.OBJETIVOS

a) Objetivo General

Estudiar la microestructura y las propiedades eléctricas de las cerámicas policristalinas de composición $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, con $x = 0.25, 0.50, 0.75$.

b) Objetivos Específicos

- I. Procesar muestras cerámicas por reacción en estado sólido de las composiciones $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, con $x = 0.25, 0.50, 0.75$.
- II. Caracterizar las propiedades eléctricas de las muestras a través de medidas de tensión-corriente y de impedancia eléctrica.
- III. Estudiar el mecanismo de conducción eléctrica en los materiales procesados.
- IV. Estudiar la microestructura de las muestras y relacionarla con la miscibilidad de los óxidos componentes.

1.2. PROPIEDADES GENERALES DEL SISTEMA (Sn, Ti)O₂

El sistema (Sn,Ti)O₂ comprende todas las composiciones del tipo Sn_xTi_{1-x}O₂, por lo que conocer las características de los óxidos constituyentes por separado es importante para intuir cuál será el comportamiento del sistema como tal. El óxido de estaño y el óxido de titanio son materiales cerámicos semiconductores tipo n, con una estructura tetragonal como la presentada en la figura 1.1. Sus parámetros de red son muy similares y tienen valores de $a=4.738 \text{ \AA}$ y $c=3.188 \text{ \AA}$ para el óxido de estaño y de $a= 4.593 \text{ \AA}$ y $c=2.959 \text{ \AA}$ para el óxido de titanio [4].

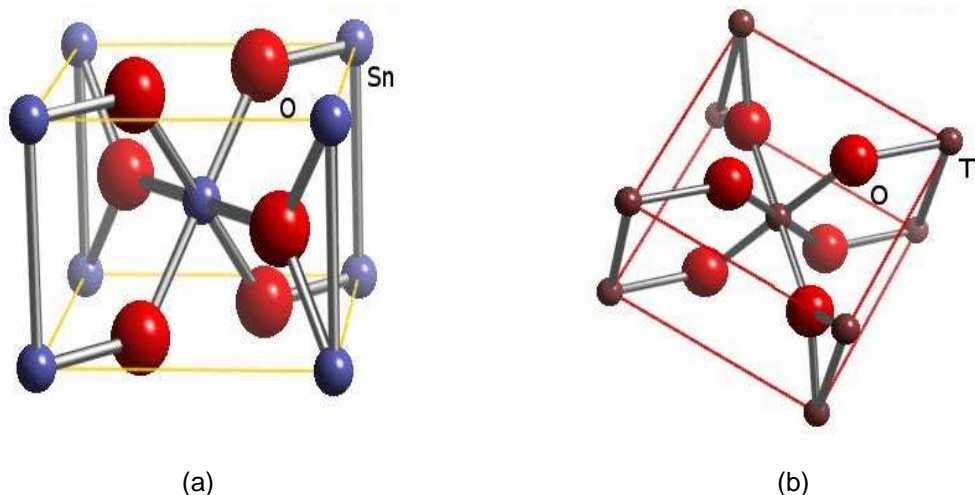


Fig. 1.1: Estructuras cristalinas del (a) Óxido de Estaño y (b) Óxido de Titanio [5]

El SnO₂ es un material que presenta alta porosidad después de la sinterización, y sus valores de densificación son bajos en general. Por otro lado, el TiO₂ es un material que presenta alta densificación y poca porosidad después de la sinterización. La típica estructura encontrada para el SnO₂ puro sinterizado a 1450°C se presenta en la figura 1.2 (a). La porosidad es de alrededor del 40% y la densidad relativa es de alrededor del 60%. La microestructura del TiO₂ también sinterizado a 1450°C se presenta en la figura 1.2 (b), se ha encontrado una porosidad inferior al 3% y valores de densidad relativa del 97%.

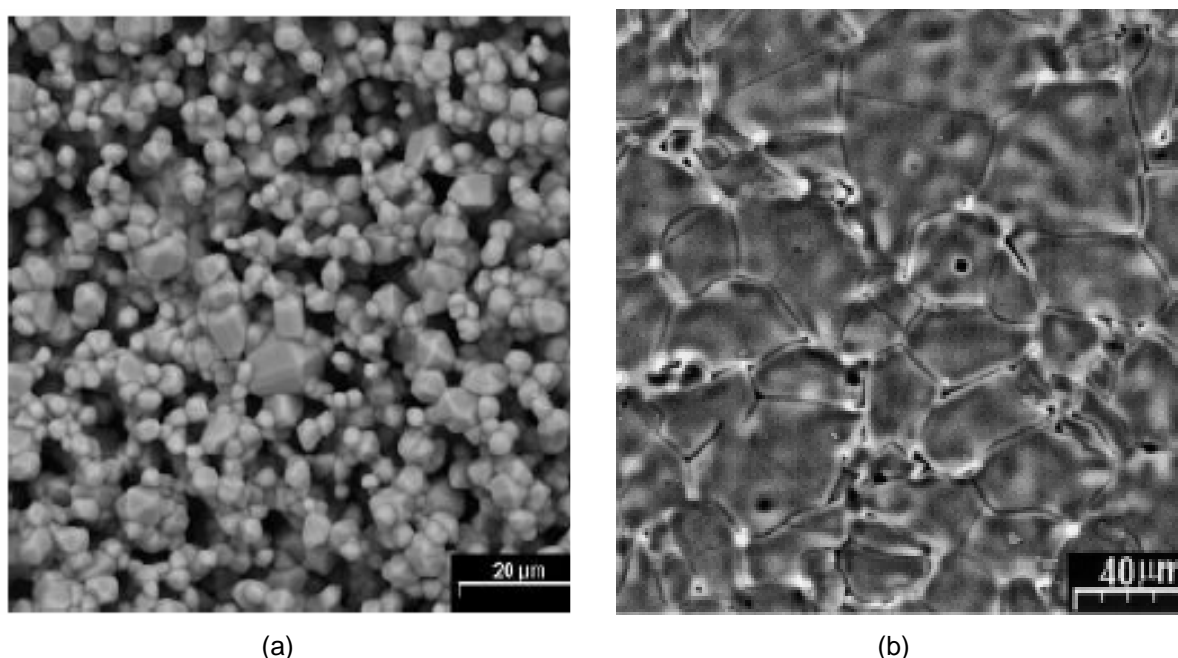


Fig.1.2: Micrografías del (a) SnO_2 y el (b) TiO_2 sinterizado a 1450°C por 2 horas en atmósfera de aire, usando una velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [6]

Los materiales policristalinos sinterizan por diferentes mecanismos de transporte de masa. De acuerdo con los estudios realizados por Bueno [6], la baja densificación del SnO_2 se debe a mecanismos no densificantes tales como procesos de evaporación – condensación y difusión superficial. Estos son responsables del crecimiento de grano y de la formación de cuellos entre partículas durante la sinterización, pero no producen la densificación. Como consecuencia, el óxido de estaño es un material interesante por sus aplicaciones como sensor de gas debido a sus elevados valores de área superficial después de la sinterización (Fig. 1.2(a)), que le permiten una buena sensibilidad a la absorción de gases [3]. Adicionalmente, con el fin de mejorar la densificación del SnO_2 y lograr otras aplicaciones, se ha estudiado la influencia de agentes dopantes al material, los cuales han influenciado en la microestructura y han llevado a obtener características varistoras. Un ejemplo es el estudio de la influencia de óxidos de metales de transición sobre cerámicas de SnO_2 realizado por Casia-Santos *et al* [2].

El óxido de titanio en la fase rutilo es una cerámica eléctricamente conductora con estructura cristalina tetragonal, que está siendo investigada para aplicaciones en electrocatálisis, varistores de bajo voltaje, dispositivos ópticos, entre otros [3]. Sin embargo, la mayor parte de estudios del TiO_2 se enfoca en la adición de agentes dopantes para el mejoramiento de sus características varistoras. De tal forma que se ha comprobado que la adición de dopantes con valencia 5+, como el Nb, a su red cristalina promueve el aumento de conductividad electrónica debido a la sustitución de Ti^{4+} por Nb^{5+} . Cuando se adiciona un elemento con valencia de 3+, como el Cr se forma una pequeña segregación en el borde de grano, proporcionando el aumento de resistividad del sistema [3]. Estos dopantes introducen defectos en la red cristalina que provocan propiedades varistoras en el TiO_2 .

Adicionalmente, durante la sinterización de las muestras de cerámicas se pueden utilizar diferentes atmósferas. Al utilizar una atmósfera oxidante ocurre un aumento de las características varistoras (aumento del coeficiente de no linealidad y del campo eléctrico de ruptura), debido al incremento de las especies de oxígeno (O_2 , O'_2 , O' y O'') en los bordes de grano, mientras que al utilizar una atmósfera reductora, como el N_2 o Ar, estas propiedades disminuyen, debido a la reducción de oxígeno en los bordes de grano [7].

La buena estabilidad de las propiedades sensoras del SnO_2 para gases, combinada con una buena estabilidad química del TiO_2 , estimulan los estudios en las soluciones sólidas del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ para aplicaciones en dispositivos electrónicos, particularmente en aplicaciones en sensores de gas [1]. Sin embargo, este sistema también podría presentar un comportamiento varistor controlando las propiedades eléctricas por medio de dopantes.

Al conformar una solución sólida de la forma $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, se espera que la fácil densificación del TiO_2 sea predominante, debido a la sustitución de Sn^{4+} por Ti^{4+} en la estructura, que podría disminuir el efecto de los mecanismos no densificantes del SnO_2 . Además, dicha sustitución no debería generar vacantes

de oxígeno porque los iones son de igual valencia y porque sus radios iónicos son similares. El radio iónico del Ti^{+4} es de 0.68\AA mientras que el del Sn^{+4} es 0.71\AA .

1.2.1. SEPARACIÓN DE FASES EN EL SISTEMA $(Sn,Ti)O_2$

Una solución sólida inicialmente homogénea puede desarrollar fluctuaciones de composición química cuando es enfriada. Durante este proceso, después de haber alcanzado la temperatura de sinterización, el material puede evolucionar de distintas formas, dependiendo de la composición y velocidad a la que ocurra dicho enfriamiento. La mezcla binaria puede entonces presentarse formando una única fase homogénea o formando dos fases con concentraciones diferentes. Este fenómeno se denomina separación de fases.

Park et al [8], Yuan y Vikar [9], Nambu et al [10], Flevaris [11], entre otros, han realizado estudios y demostrado que el sistema $(Sn,Ti)O_2$ sufre separación de fases por descomposición espinodal. Además, observaciones de difracción de rayos X y microscopia electrónica confirman que la descomposición se produce a lo largo de la dirección [001].

La separación de fases de una solución sólida tiene lugar cuando un sistema homogéneo se encuentra en condiciones termodinámicas inestables, de modo que el sistema, en equilibrio, sólo puede estar en forma de dos fases separadas [11]. Termodinámicamente, el parámetro que controla si el sistema se presenta en una o dos fases es la energía libre de Gibbs G de la mezcla. En la figura 1.3(a) se presenta a esta energía en función de la composición a una determinada temperatura. En este diagrama se puede distinguir que existe un máximo rodeado de dos mínimos. Estos mínimos marcan dos puntos de equilibrio distintos, por lo que en la región definida por la tangente ad de la figura 1.3(a) se ha producido una zanja de miscibilidad donde coexisten dos fases. Los puntos b y c son de inflexión [12].

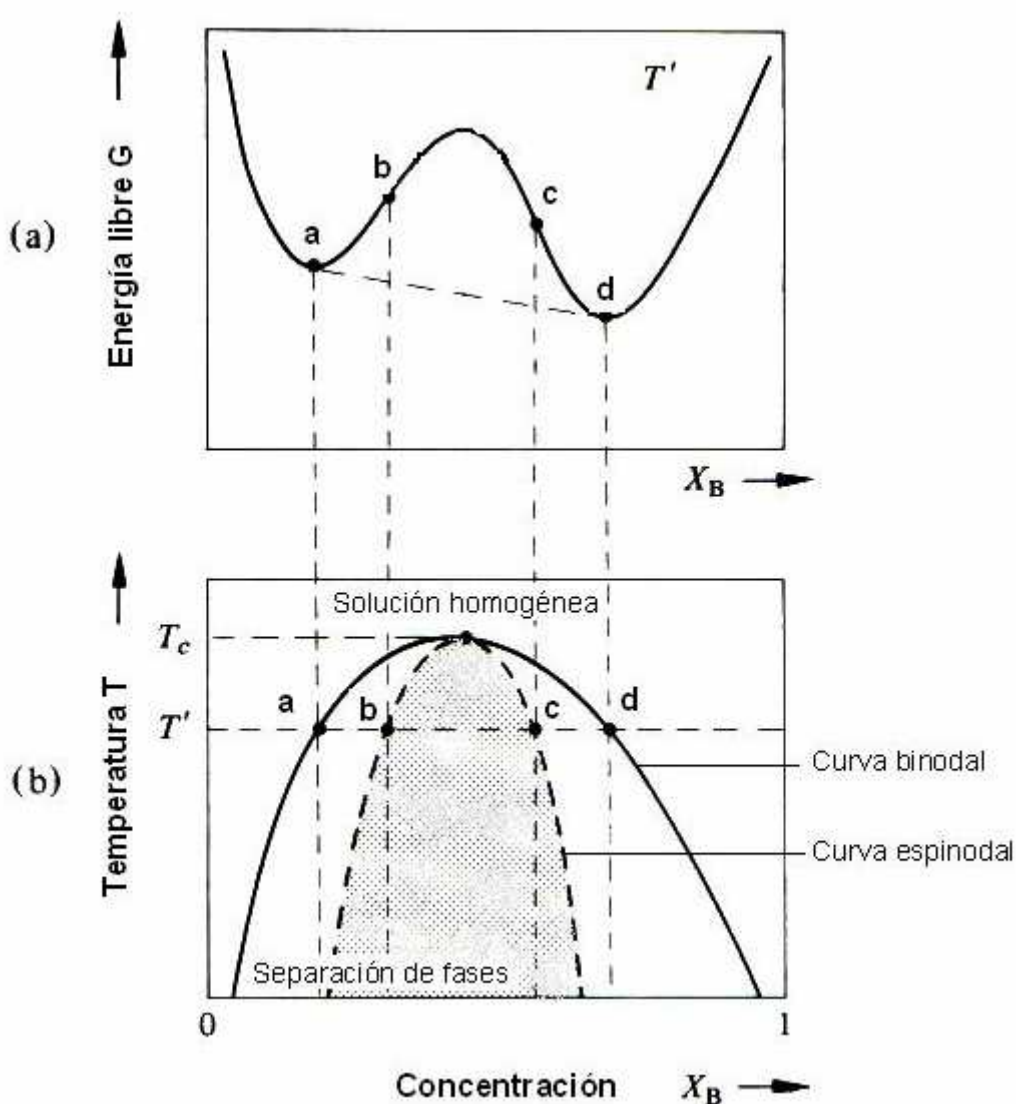


Fig. 1.3: (a) Variación de la energía libre de Gibbs en función de la concentración a una determinada temperatura. (b) Variación de la temperatura en función de la concentración donde se muestra la campana de miscibilidad y espinodal química [13]. La zona sombreada representa la región de descomposición espinodal

Para entender lo que ocurre con el sistema al cambiar la temperatura se utiliza un gráfico de temperatura en función de la composición, que se construye por los sucesivos puntos en que aparecen los mínimos de energía a diferentes temperaturas en el gráfico de energía de Gibbs en función de la concentración. La curva construida a partir del proceso anterior recibe el nombre de curva binodal y se presenta en la figura 1.3(b). Dentro de la binodal y utilizando los sucesivos

puntos de inflexión b y c , de la figura 1.3(a), se construye la curva espinodal. De esta forma entre los puntos a y d donde coexisten dos fases deben distinguirse dos regiones. Para concentraciones en las zonas ab y cd la separación de fases se produce por un proceso conocido como de nucleación-crecimiento. Para concentraciones en el intervalo bc se requiere de un proceso de descomposición espinodal [12]. La curva espinodal es el límite de estos dos tipos de procesos.

Para explicar cómo se desarrollan los procesos de descomposición espinodal y nucleación-crecimiento se utilizará la figura 1.4, donde se ha representado la composición en el eje de las ordenadas y la distancia en el eje de las abscisas. El tiempo evoluciona de arriba hacia abajo.

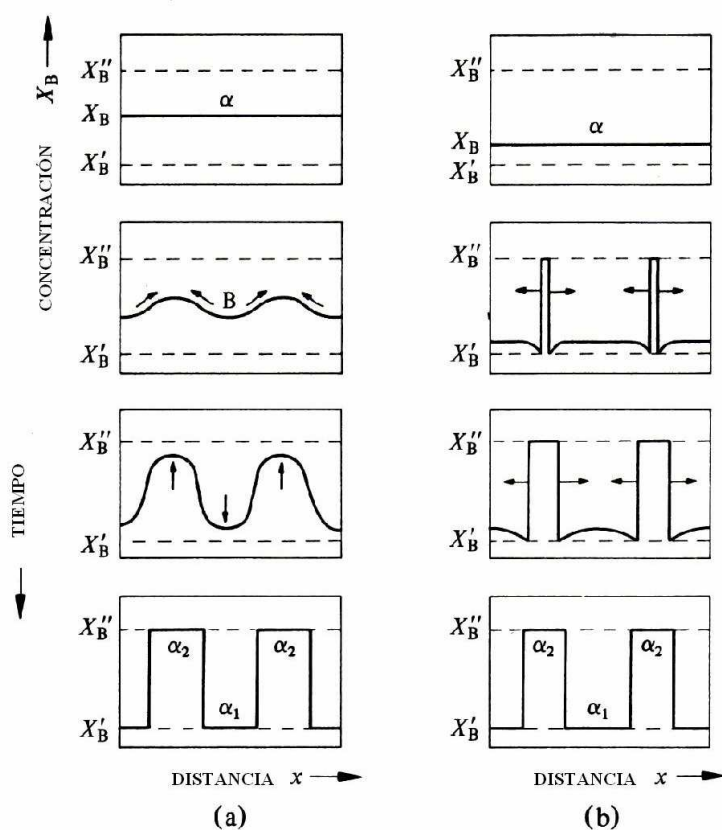


Fig. 1.4: Representación esquemática de la separación de fases por (a) descomposición espinodal y (b) nucleación-crecimiento. X_B representa la composición de la fase inicial y X_B' y X_B'' las composiciones de las fases finales α_1 y α_2 [13].

Dentro de la curva espinodal química, una solución homogénea se separa en dos fases siguiendo el proceso de descomposición espinodal, que se explica en la figura 1.4(a). Una solución llegará a ser inestable frente a perturbaciones infinitesimales en la composición química pero de largo alcance. Estas fluctuaciones crecen con el transcurso del tiempo y llevan a la separación de dos fases, cada una de las cuales será mayoritariamente rica en uno de los compuestos de la solución.

Para composiciones que caen dentro de la curva binodal y la curva espinodal química la separación de fases se produce por el proceso de nucleación-crecimiento que se esquematiza en la figura 1.4(b). La solución homogénea al ser enfriada es inestable frente a grandes fluctuaciones locales de la composición que son de pequeña extensión espacial. Estas fluctuaciones crecen en distancia (conservando la composición) hasta completar la separación de fases.

Algunas de las diferencias más importantes entre los mecanismos de nucleación-crecimiento y descomposición espinodal se presentan en la siguiente tabla 1.1. [12]:

Tabla 1.1: Diferencias entre los procesos de nucleación-crecimiento y descomposición espinodal [12]

Proceso de nucleación-crecimiento	Proceso de descomposición espinodal
La composición de la segunda fase permanece invariable en el tiempo.	Se produce un cambio continuo en la composición hasta que se alcanzan los valores de equilibrio.
Las intercaras entre la fase que está nucleando y la matriz son claramente distinguibles	La intercara es inicialmente muy difusa pero se va definiendo mejor con el tiempo.
Hay una marcada tendencia para la distribución aleatoria tanto de tamaño como de posición de las fases en equilibrio.	Aunque no es simple de establecer, existe una cierta regularidad en la distribución y los tamaños de las fases separadas
Las partículas de las fases separadas tienden a ser esféricas y con un bajo grado de conectividad.	Las fases separadas son generalmente no esféricas y poseen un alto grado de conectividad.

Como se mencionó con anterioridad, el diagrama de fases para la solución sólida $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ es cualitativamente bien conocido, pero existen algunas diferencias cuantitativas entre los presentados por cada autor que se pueden explicar por el procesamiento que se ha efectuado para determinarlos. La figura 1.5, presenta una comparación entre las principales campanas de miscibilidad estudiadas [9].

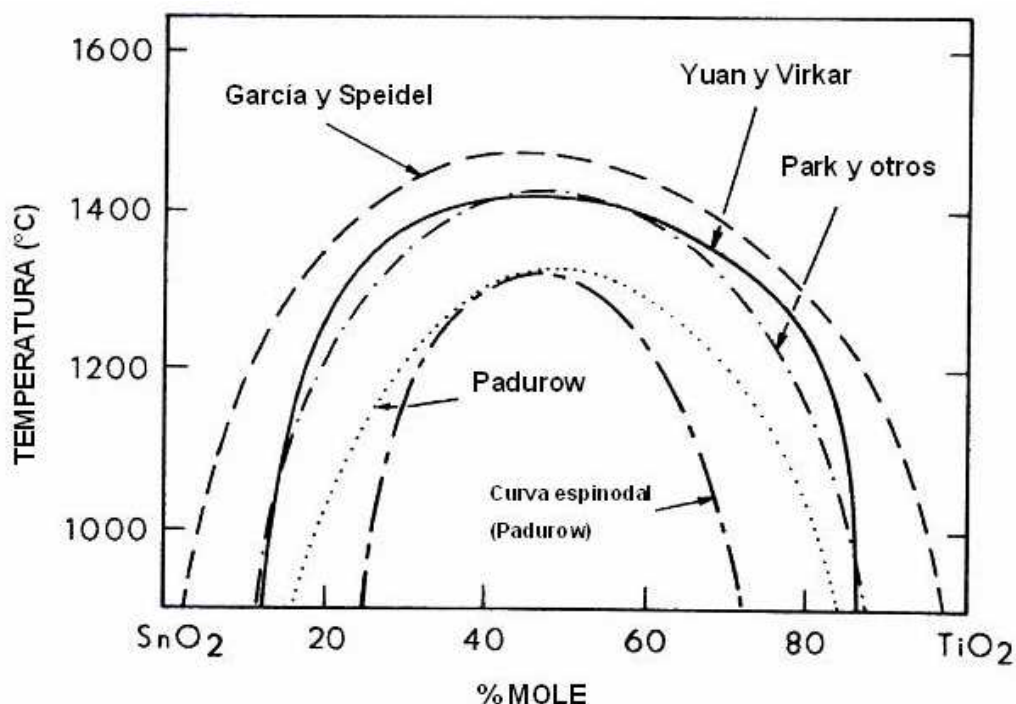


Fig. 1.5: Comparación de los diagramas de fases del sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ determinados por varios autores [9]

La temperatura crítica, que corresponde al punto máximo de la curva, numéricamente varía entre 1330°C y 1475°C. Padurow ha determinado que es de 1330°C, Garcia y Speidel de 1475°C, Park et al de 1430°C y Yuan y Virkar de 1430°C [9].

Cabe recalcar que en materiales cristalinos, las características de descomposición espinodal son modificadas por la energía de deformación elástica que acompaña a la separación composicional. Debido a la anisotropía de las constantes elásticas

del cristal, las ondas composicionales tienden a propagarse en las interfases paralelas a la dirección cuya constante elástica es menor, provocando la formación de una estructura laminar [6]. El mecanismo de descomposición espinodal en el material $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ se crea al enfriarlo, por medio de ondas composicionales a través de la dirección [001] [15].

Difracción de rayos X y microscopia electrónica han demostrado que existen tres estados en la descomposición espinodal del sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ [9]. Un esquema físico puede describirse como sigue: en el primer estado, fluctuaciones de composición se desarrollan a lo largo de la dirección [001]. En el segundo estado, el desarrollo de fluctuaciones de composición terminan y la formación de interfases y crecimiento de grano llega a ser pronunciado. En este punto, el parámetro de red "a" no cambia, pero el parámetro "c" muestra una variación espacial debida a una deformación elástica entre las dos fases separadas, resultando en campos de esfuerzos para conservar la red. Finalmente, dislocaciones interfaciales aparecen en forma perpendicular a los patrones laminares. La figura 1.6. representa el proceso de descomposición espinodal de acuerdo a Yuan y Vikar [10].

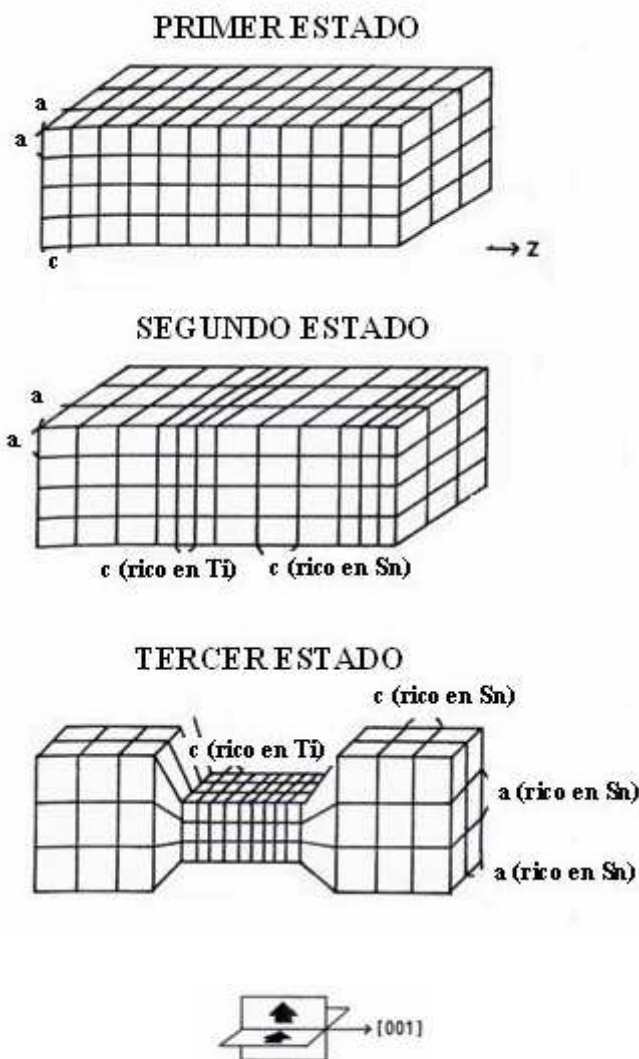


Fig.1.6: Distorsión esquemática de red durante la descomposición espinodal del sistema tetragonal $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ [10].

Con respecto a los estudios sobre el sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, además se debe mencionar que Yuan y Virkar estudiaron el rol de dopantes aliovalentes sobre este sistema y llegaron a las siguientes conclusiones [9]:

1) La cinética de la descomposición espinodal en el sistema $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ es extremadamente sensible al tipo y la cantidad de dopantes aliovalentes. Aluminio trivalente mejora la cinética mientras que el Tantalio pentavalente (en pequeñas cantidades) la suprime.

2) El incremento de la cinética con la adición de aluminio y la disminución con la adición de tantalio sugiere que la movilidad intersticial es más grande que la movilidad de vacancias.

1.3. PRINCIPIOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA COMPLEJA.

La medida clásica de la resistencia eléctrica en corriente continua de materiales metálicos no es posible para todos los tipos de conductores debido a la diferente naturaleza de los portadores. Por ejemplo, en conductores iónicos, al aplicar un campo continuo, los iones se mueven hacia los electrodos, y se acumulan en ellos, puesto que no los pueden atravesar y completar el circuito como los electrones [16]. Para medir la respuesta eléctrica en el dominio de la frecuencia de este tipo de materiales, deben usarse campos alternos de frecuencias adecuadas para el proceso de conducción iónica. Si utilizamos una frecuencia suficientemente alta como para no dar tiempo suficiente a los iones para bloquearse, pero suficientemente baja como para que el ión esté en un régimen de movimiento de largo alcance, podemos obtener la conductividad dc del material. Como la respuesta de los iones está térmicamente activada, serán la frecuencia del campo aplicado y la temperatura las variables que intervienen en el estudio de conductores iónicos. Esta técnica para medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia se denomina espectroscopía de impedancia compleja [16], y se utiliza para realizar la caracterización eléctrica de materiales dieléctricos, que pueden ser por ejemplo, polímeros y cerámicas, e implica la aplicación, al sistema bajo estudio, de una señal sinusoidal del orden de los milivoltios y frecuencia variable, para determinar el desfase entre el voltaje aplicado y la señal de respuesta en corriente [18].

En un material sólido es necesario considerar las características microestructurales de las muestras que, si es policristalino, presenta granos y bordes de grano y, además, las propiedades de la interfase electrodo – muestra. Cuando un sólido es estimulado eléctricamente ocurren procesos microscópicos

tales como transporte de electrones, flujo de iones a través de los defectos reticulares y transferencia electrónica en la intercara electrodo - muestra, entre otros [18].

Utilizar un amplio rango de frecuencias en la señal de entrada permite obtener un estudio completo de los procesos que ocurren en el interior del material. Cuando la señal es de alta frecuencia, los procesos que se revelan se caracterizan por su rapidez de respuesta y se corresponden con procesos de orientación dipolar rápida o saltos de partículas cargadas. Al operar con señales de baja frecuencia, se manifestarán todos los procesos, incluidos aquellos que conllevan tiempos de relajación largos como difusión, transferencia de carga en las interfaces, movimiento de grandes dipolos, etc) [18].

El potencial eléctrico aplicado al material es de la forma $V = V_m \sin \omega t$ y la intensidad de corriente eléctrica de respuesta es $I = I_m \sin(\omega t + \Phi)$. Representando tal potencial y la intensidad de corriente por medio de números complejos, la impedancia compleja del sistema se define como [17]:

$$Z = \frac{V_m e^{i\omega t}}{I_m e^{i(\omega t + \Phi)}} = Z_m e^{-i\Phi} \quad (1.1)$$

Aplicando la relación de Euler, se obtiene:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| \cos \Phi - i |Z(\omega)| \sin \Phi \quad (1.2)$$

En la ecuación (1.2) la impedancia $Z(\omega)$ está compuesta de una parte real $Z' = |Z(\omega)| \cos \Phi$ y de una parte imaginaria $Z'' = |Z(\omega)| \sin \Phi$. Estas dos componentes pueden ser representadas en el plano complejo por medio de coordenadas rectangulares o por medio de coordenadas polares utilizando el módulo de $|Z(\omega)|$ y la fase Φ . Estas dos últimas expresiones se obtienen por medio de las relaciones [18]:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$$

$$\Phi = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (1.3)$$

La representación gráfica de impedancia en el plano complejo es conocida con el nombre de gráfico de Nyquist o Cole-Cole. La figura 1.7. corresponde a un diagrama de Nyquist y en él se observa el módulo de impedancia $|Z(\omega)|$, que es el valor máximo de la relación V/I en el instante t y frecuencia ω , y el desfase es Φ entre el voltaje y la corriente.

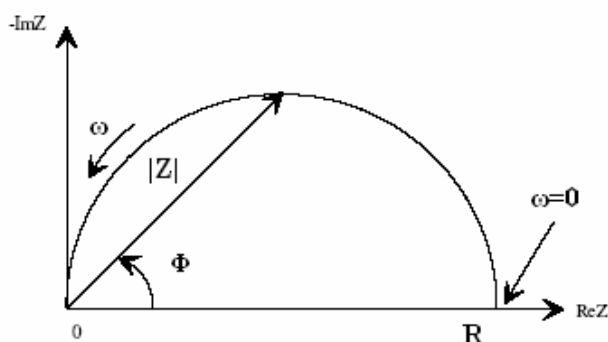


Fig. 1.7: Diagrama de Nyquist [19].

En el eje de las abscisas se presenta la parte real y en el eje de las ordenadas la parte imaginaria con signo negativo. Cada punto de la curva de impedancia corresponde a una determinada frecuencia, cuyos valores aumentan de derecha a izquierda [20].

Otra forma de presentar la impedancia es a través del gráfico de Bode que se muestra en la figura 1.8., donde se representa el logaritmo de la frecuencia en el eje de las abscisas y en las ordenadas el valor absoluto de la impedancia y su ángulo de fase [19]. A diferencia del gráfico de Nyquist, este gráfico da información de la frecuencia.

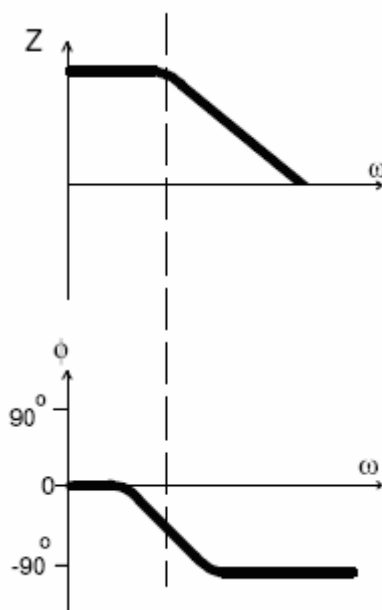


Fig. 1.8: Gráfico de Bode correspondiente a un circuito RC en paralelo [19]

Adicionalmente a la impedancia existen otras funciones que pueden derivarse de ésta, y que sirven igualmente para obtener información del sistema bajo estudio. De manera general se las llama inmitancias, y a continuación se describen brevemente [17]:

- Admitancia, que se define como el inverso de la impedancia

$$Y = (Z)^{-1} = Y' + iY''$$

- Módulo eléctrico M que está relacionado con la impedancia a través de:

$$M = i\omega C_0 Z = M' + iM''$$

Donde $C_0 = \epsilon_0 A/L$ es la capacitancia del vacío medida en un capacitor de área A y distancia L de separación entre electrodos. La cantidad ϵ_0 es la permitividad dieléctrica en el vacío $8.854 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$

- Permitividad ϵ que es definida como el inverso del módulo eléctrico complejo M.

$$\epsilon = (M)^{-1} = \frac{Y}{i\omega C_0} = \epsilon' - i\epsilon''$$

Los cuatro formalismos: impedancia, admitancia, módulo eléctrico o permitividad, están interrelacionados y son igualmente valederos para analizar la respuesta de un material ante un campo eléctrico variable. Sin embargo, debido a sus diferentes dependencias con la frecuencia nos permiten observar características que no son mostradas directamente al analizar la impedancia.

En la técnica de espectroscopía de impedancia compleja se trata de mostrar que la impedancia experimental de un material $Z(\omega)$, puede ser aproximada por la impedancia $Z_{ce}(\omega)$ de un circuito equivalente construido de resistencias, capacitores, inductores u otros elementos. En la figura 1.9 se presentan ejemplos de circuitos equivalentes de acuerdo al comportamiento de impedancia.

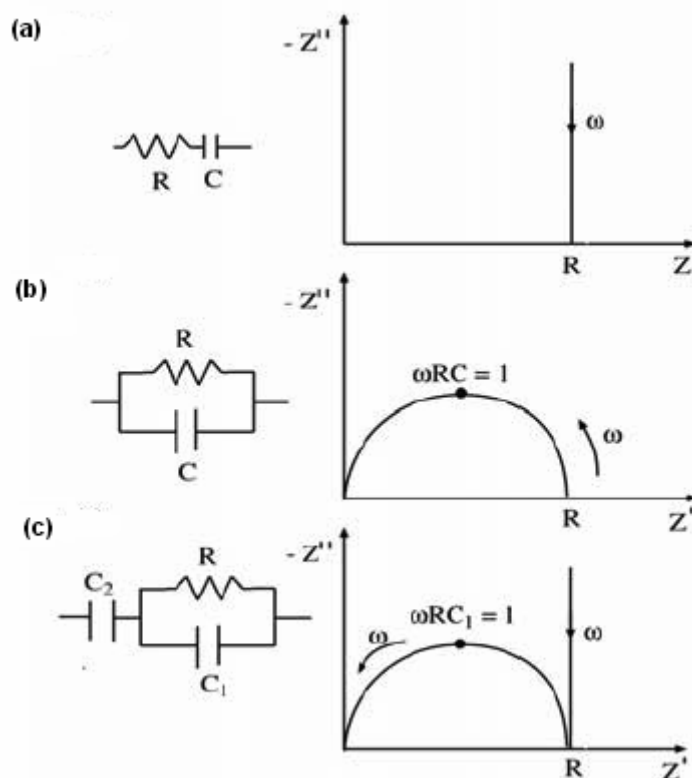


Fig. 1.9: Representación gráfica de la impedancia de algunos circuitos equivalentes [20].

La respuesta eléctrica de la mayoría de sistemas conductores iónicos se asocia a circuitos RC en paralelo, como el de la figura 1.9 (b) La impedancia de un circuito RC en paralelo puede expresarse como:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}, \quad (1.4)$$

donde Z_R es la impedancia de la resistencia y Z_C es la impedancia del condensador. Reemplazando los valores de resistencia y capacidad pura se obtiene:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i\omega C$$

$$Z = \frac{R}{1 + R^2\omega^2 C^2} - i \frac{R^2\omega C}{1 + R^2\omega^2 C^2} \quad (1.5)$$

Cuyas partes real e imaginaria son:

$$Z' = \frac{R}{1 + R^2\omega^2 C^2}$$

$$Z'' = \frac{R^2\omega C}{1 + R^2\omega^2 C^2} \quad (1.6)$$

Al realizar el diagrama de Nyquist, la curva resultante es un semicírculo de radio $(R/2)$ con centro en $(R/2; 0)$ (Fig. 1.9 (b)). El valor de la resistencia del circuito se obtiene entonces a través de las intersecciones de la semicircunferencia con el eje de las abscisas, y la capacidad característica se deduce de la expresión:

$$\omega_{\max} = \frac{1}{RC}, \quad (1.7)$$

siendo ω_{\max} la frecuencia en el punto máximo de la semicircunferencia.

El circuito también queda caracterizado por una constante de tiempo conocida con el nombre de tiempo de relajación τ , y corresponde a una estimación del

tiempo necesario para que la carga perturbada por la señal eléctrica recupere su situación de equilibrio. Su valor se define como [17]:

$$\tau = \frac{1}{\omega_{\max}} = RC \quad (1.8)$$

Un material policristalino está constituido por granos que forman una matriz compacta al unirse entre sí mediante una fase heterogénea llamada borde de grano. La respuesta de impedancia puede ser tal que el diagrama de Nyquist muestre una sucesión de semicírculos asociados con cada una de las n partes constituyentes (fases cristalinas, bordes de grano, interfase electrodo-electrolito, etc.). En este caso, cada contribución puede ser representada por un circuito RC en paralelo y la impedancia total del material será la suma de n expresiones de la forma mostrada en la ecuación (1.5). Además, el circuito quedará caracterizado por n constantes de tiempo.

El requerimiento para que los procesos estén representados en diferentes semicircunferencias en el diagrama de Nyquist es que los correspondientes tiempos de relajación sean al menos diferentes en dos órdenes de magnitud [18].

Debido a que el valor de capacidad puede servir como un parámetro para definir de dónde proviene la contribución, la tabla 1.2. indica valores de capacidad con el correspondiente fenómeno responsable. Esta fue elaborada por Irving y otros en 1990 [20].

Tabla 1.2. Valor de capacidad de los componentes de un material policristalino

Capacidad (F)	Fenómeno responsable
10^{-12} - 10^{-11}	Interior de grano
10^{-11}	Segundas fases
10^{-11} - 10^{-8}	Borde de grano
10^{-10} - 10^{-9}	Interior de grano en ferroeléctricos
10^{-9} - 10^{-7}	Capas superficiales
10^{-7} - 10^{-5}	Interfase electrodo - muestra
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

1.3.1. MODELO DE CAPAS EN SERIE.

El modelo para describir las propiedades eléctricas como una mezcla de dos fases se conoce con el nombre de modelo de capas y se analiza brevemente porque es aquel que se aplica de mejor manera en esta investigación. Se asume que estas dos fases están dispuestas en capas paralelas a los electrodos aplicados al material [17], tal como se esquematiza en la figura 1.10. Se espera que el grosor total de cada fase sea proporcional a las respectivas fracciones de volumen.

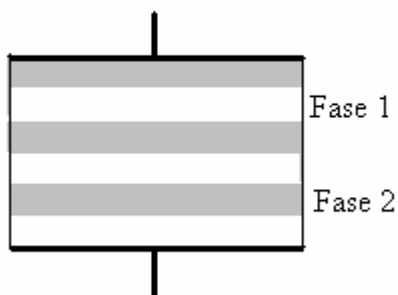


Fig. 1.10: Modelo de capas en serie [17]

El modelo de capas en serie es equivalente al circuito mostrado en la figura 1.11, y el espectro de impedancia consiste en dos semicírculos con una constante de tiempo propia para cada fase que se define como $\tau_i = C_i R_i$. Si los τ difieren en dos órdenes de magnitud, los arcos en los diagramas de impedancia quedarán bien definidos

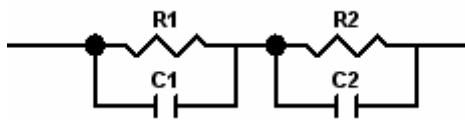


Fig. 1.11: Dos circuito RC paralelo en serie

La conductividad para este sistema viene dado por la ecuación:

$$\frac{1}{\sigma_t} = \frac{\chi_1}{\sigma_1} + \frac{\chi_2}{\sigma_2} \quad (1.9)$$

Donde χ_1 y χ_2 son las fracciones de volumen de las fases 1 y 2. El circuito equivalente está compuesto de dos resistencias en paralelo con dos capacitores (Fig. 1.11) siendo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_1} &= \frac{\sigma_1}{\chi_1} & \frac{1}{R_2} &= \frac{\sigma_2}{\chi_2} \\ C_1 &= \frac{\varepsilon_1}{\chi_1} & C_2 &= \frac{\varepsilon_2}{\chi_2} \end{aligned} \quad (1.10)$$

1.4. ALCANCE DEL TRABAJO.

En este trabajo se estudian las características microestructurales y eléctricas del sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ en tres composiciones diferentes: $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.

Para el procesamiento de las muestras cerámicas se utilizó el método de mezcla de óxidos y se realizó la sinterización a 1450°C. Esta temperatura fue previamente determinada por Bueno et al [6] por medio de análisis de dilatometría.

A continuación se procedió a realizar la caracterización eléctrica de las composiciones planteadas. Primeramente se tomaron medidas de tensión - corriente para comprobar si el sistema tiene un comportamiento varistor o no. Luego se tomaron medidas de impedancia para realizar el análisis de espectroscopía de impedancia compleja y llegar a determinar el mecanismo de conducción presente.

Por otro lado, para analizar la microestructura se hizo uso de la microscopia electrónica de barrido (MEB).

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo se procesaron soluciones sólidas entre el óxido de estaño y el óxido de titanio, en las tres composiciones siguientes: 75%SnO₂-25%TiO₂, 50%SnO₂-50%TiO₂ y 25%SnO₂-75%TiO₂. La síntesis de los compuestos se realizó por el método de mezcla de óxidos, seguida de una sinterización reactiva a 1450°C, para obtener pastillas de cada composición. A continuación se determinó la densidad de las muestras, y se realizaron las caracterizaciones eléctrica (tensión – corriente e impedancia compleja), estructural y microestructural.

Los sistemas cerámicos estudiados y la nomenclatura que se utiliza en este trabajo se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Nomenclatura usada para los sistemas estudiados (en %molar)

Sistemas	Nomenclatura
75%SnO ₂ – 25%TiO ₂	Sn _{0.75} Ti _{0.25} O ₂
50%SnO ₂ – 50%TiO ₂	Sn _{0.50} Ti _{0.50} O ₂
25%SnO ₂ – 75%TiO ₂	Sn _{0.25} Ti _{0.75} O ₂

2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS CERÁMICAS

2.1.1. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DE LOS COMPUESTOS PARA FORMAR LOS SISTEMAS CERÁMICOS

La tabla 2.2 presenta información de los reactivos utilizados en este trabajo, donde debe recalcarse el alto grado de pureza de los mismos.

Tabla 2.2. Origen y grado de pureza de los óxidos utilizados

Reactivo	Fórmula	Origen	Peso Molecular (g/mol)	Grado de pureza
Oxido de Estaño	SnO ₂	Merck	150.69	>99%
Oxido de Titanio	TiO ₂	Merck	79.90	>99%

Para establecer la masa necesaria de cada óxido para obtener la composición deseada, se determina el peso molecular del sistema que se va a conformar. Luego se calcula el número de moles necesario para obtener la cantidad de masa del sistema deseado (en este caso seis gramos) y entonces se calcula la cantidad de cada reactivo.

SISTEMA: Sn_{0.75}Ti_{0.25}O₂

El peso molecular de un mol del sistema Sn_{0.75}Ti_{0.25}O₂ es:

$$PM_m = 0.75 (150.69 \text{ g/mol}) + 0.25 (79.90 \text{ g/mol})$$

$$PM_m = 132.9925 \text{ g/mol}$$

Para la obtención de 6g de tal sistema cerámico se requieren n moles

$$\begin{array}{ccc} 132.9925\text{g} & \longrightarrow & 1\text{mol} \\ 6\text{g} & \longrightarrow & n \\ n = 0.0451 \text{ mol} & & \end{array}$$

Por lo tanto, las masas necesarias son:

$$m\text{SnO}_2 = (0.75)(0.0451\text{mol})(150.69\text{g/mol})$$

$$m\text{SnO}_2 = 5.0988\text{g}$$

$$m\text{TiO}_2 = (0.25)(0.0451\text{mol})(79.90\text{g/mol})$$

$$m\text{TiO}_2 = 0.9012\text{g}$$

SISTEMA: Sn_{0.50}Ti_{0.50}O₂

El peso molecular de un mol del sistema Sn_{0.50}Ti_{0.50}O₂ es:

$$PM_m = 0.50 (150.69\text{g/mol}) + 0.50 (79.90 \text{ g/mol})$$

$$PM_m = 115.295 \text{ g/mol}$$

Para la obtención de 6g de tal sistema cerámico se requieren n moles

$$\begin{array}{ccc} 115.295\text{g} & \longrightarrow & 1\text{mol} \\ 6\text{g} & \longrightarrow & n \\ n = 0.0520\text{ mol} & & \end{array}$$

Por lo tanto, las masas necesarias son:

$$m\text{SnO}_2 = (0.50)(0.0520\text{mol})(150.69\text{g/mol})$$

$$m\text{SnO}_2 = 3.9210\text{g}$$

$$m\text{TiO}_2 = (0.50)(0.0520\text{mol})(79.90\text{g/mol})$$

$$m\text{TiO}_2 = 2.0790\text{g}$$

SISTEMA: $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

El peso molecular de un mol del sistema $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ es:

$$\text{PM}_m = 0.25 (150.69\text{g/mol}) + 0.75 (79.90\text{ g/mol})$$

$$\text{PM}_m = 97.5975\text{ g/mol}$$

Para la obtención de 6g de tal sistema cerámico se requieren n moles

$$\begin{array}{ccc} 97.5975\text{g} & \longrightarrow & 1\text{mol} \\ 6\text{g} & \longrightarrow & n \\ n = 0.0615\text{ mol} & & \end{array}$$

Por lo tanto, las masas necesarias son:

$$m\text{SnO}_2 = (0.25)(0.0615\text{mol})(150.69\text{g/mol})$$

$$m\text{SnO}_2 = 2.3160\text{g}$$

$$m\text{TiO}_2 = (0.75)(0.0615\text{mol})(79.90\text{g/mol})$$

$$m\text{TiO}_2 = 3.6840\text{g}$$

2.1.2. MEZCLA Y HOMOGENEIZACIÓN

Las cantidades estequiométricas correspondientes a cada sistema se las mezcló primero en un mortero y luego se las colocó en un molino de bolas (bolas de zirconio estabilizadas con itrio), utilizando alcohol isopropílico como medio líquido, durante 24 horas.

Después de la molienda, el alcohol fue eliminado por evaporación a temperatura ambiente y las bolas se colocaron en un tamiz para separar todo el polvo resultante.

2.1.3. ELABORACIÓN DE LAS PASTILLAS CERÁMICAS

Los polvos obtenidos fueron separados en grupos de aproximadamente 0.3 gramos y posteriormente prensados en molde de 8mm de diámetro. Primero se aplicó presión uniaxial de 10MPa con el fin de compactar los polvos en una sola dirección y, a continuación, las pastillas resultantes fueron colocadas en una bolsa de caucho y sumergidas dentro de alcohol para aplicar una presión isostática de 200MPa durante 30 segundos. Este proceso permite la compactación de las pastillas con igual fuerza en todas direcciones.

Se obtuvieron discos cerámicos con alturas entre 1,3mm y 2mm, por 8mm de diámetro. Con el fin de obtener la densidad en verde de cada disco se tomaron medidas de las dimensiones y de la masa de cada uno.

2.1.4. SINTERIZACIÓN REACTIVA

El proceso de sinterización reactiva permite tanto la síntesis del compuesto como la densificación de las pastillas por medio de procesos de difusión activados por altas temperaturas. Las condiciones para la sinterización de los sistemas cerámicos aquí estudiados fueron establecidas en base a los estudios de dilatometría realizados por Bueno et al [6].

Los discos fueron sinterizados en un horno tubular a 1450°C durante 2 horas, con una tasa de calentamiento de 5°C/min. El proceso se realizó en atmósfera de aire y la disposición de las muestras en el crisol de alúmina se la realizó conforme se muestra en la figura 2.1.

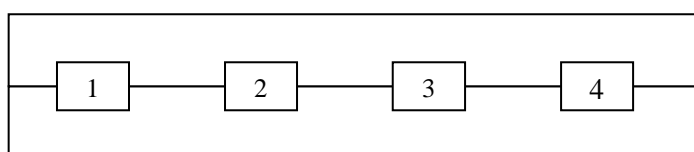


Fig. 2.1: Disposición de las muestras en el horno para la sinterización

Las muestras fueron rodeadas de polvo de la misma composición, cubiertas con otro crisol y, además, selladas con alúmina para evitar la contaminación con agentes externos y reducir la evaporación de los componentes de bajo punto de fusión [21].

2.1.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LAS MUESTRAS

Para analizar el efecto de las presiones uniaxial e isostática ejercidas, se calcula la relación entre la densidad en verde y la densidad teórica de las muestras. El procedimiento es conveniente cuando esta relación es mayor que el 50%.

Con las medidas de masa, espesor y diámetro de cada disco tomadas antes del proceso de sinterización y utilizando la ecuación 2.1., se determinó la densidad en verde,

$$d_{verde} = \frac{masa}{\pi \cdot r^2 \cdot h} \quad (2.1)$$

donde r es el radio y h el espesor del disco.

Después del proceso de sinterización, cada pastilla fue pulida hasta obtener muestras plano - paralelas con aproximadamente 1mm de espesor.

Para cuantificar el grado de densificación de las muestras se calculó la relación entre la densidad de Arquímedes y la densidad teórica del sistema, tomada de la referencia [6].

La densidad de Arquímedes se determinó a partir de los valores de masa seca, masa húmeda y masa sumergida de cada disco, por medio de la expresión 2.2 [20]:

$$d_{Arquímedes} = \frac{m_{seca}}{m_{húmeda} - m_{sumergida}} * \rho_{H_2O} \quad (2.2)$$

El valor de masa seca (m_{seca}), se obtuvo al pesar los discos después del proceso de sinterización, en una balanza METTLER AE240. Para determinar el valor de masa húmeda las muestras fueron colocadas en agua destilada durante 24 horas

y luego se utilizó una balanza modelo METTLER TOLEDO AG245 (Fig. 2.2), que cuenta con un equipo adicional de medida para la determinación de la densidad por el método de Arquímedes.

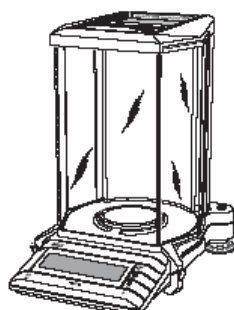


Fig. 2.2: Balanza Mettler Toledo AG245

El equipo adicional utilizado para este proceso es el METTLER TOLEDO 238490 (Fig.2.3).

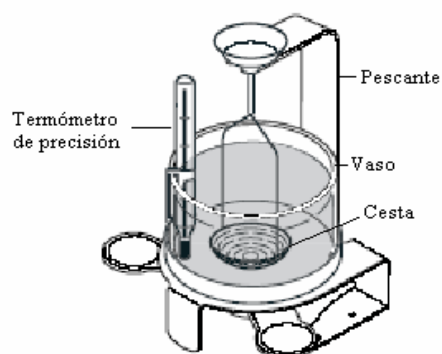


Fig. 2.3: Equipo 238490 para la Balanza Mettler Toledo AG245

Se prepara la balanza de acuerdo con el esquema presentado, colocando en el vaso agua destilada. Debe evitarse que existan burbujas de aire adheridas a la parte sumergida de la cesta. Entonces se cierra las ventanillas de la balanza y se la encera.

Se procede a retirar la pastilla del agua destilada y después de secar sus exteriores se la coloca en uno de los dos platillos del pescante (Fig. 2.4). El valor obtenido corresponde al de masa húmeda.

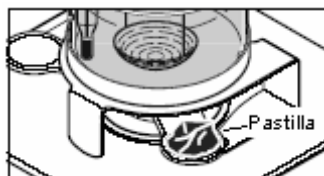


Fig. 2.4: Pastilla colocada en el platillo del pescante

Se encera la balanza y a continuación se coloca la pastilla en la cesta (Fig. 2.5), asegurándose nuevamente de que no existan burbujas de aire adheridas al sólido.

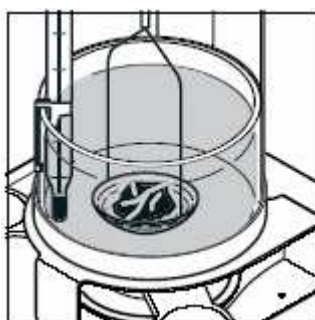


Fig. 2.5: Pastilla colocada en la cesta

Se espera que la indicación de peso de la balanza se estabilice y se toma la medida. Este valor es la diferencia entre masa húmeda y masa sumergida que corresponde al denominador de la ecuación 2.2 ($masa_{húmeda} - masa_{sumergida}$). Como este número es negativo, se considera únicamente su módulo.

Dado que para determinar la densidad de sólidos según el principio de Arquímedes se trabaja con un líquido auxiliar, en este caso agua destilada, hay que tener en cuenta su temperatura y utilizar la densidad del agua a la temperatura medida. Este valor se toma de tablas.

Una vez concluido este proceso, las pastillas fueron colocadas en una estufa a 100°C durante cuatro horas para evaporar el agua de ntro de las muestras.

2.2. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Para realizar la caracterización eléctrica de las muestras se colocó electrodo de oro en las caras, mediante un equipo Sputter Coater de marca BALTEC SCD 050. Previamente, el contorno de las pastillas se forró con cinta adhesiva para evitar que el oro se deposite allí durante el proceso de “sputtering”. El instrumento limpia las pastillas con argón a la vez que hace vacío en el compartimento respectivo. Luego el oro es depositado en cada cara durante 120s a una temperatura de 22°C.

Para tomar las medidas de impedancia eléctrica a varias temperaturas se depositó electrodo de plata en las pastillas. Se pintó con tinta de plata las caras de las pastillas y se las colocó en un horno por 30 minutos a una temperatura de 450°C.

2.2.1. MEDIDAS DE TENSIÓN – CORRIENTE

Las medidas de tensión - corriente fueron realizadas a temperatura ambiente utilizando el equipo Keithley 237 (“High Voltage Source Measure Unit”), aplicando sucesivos pulsos entre una tensión de 0 a 1100 V, en pasos de 20V. Se utilizó escala lineal.

El porta - muestras está constituido por dos contactos de cobre, entre los cuales la muestra fue sujeta levemente, para evitar la aplicación de tensiones mecánicas.

2.2.2. MEDIDAS DE IMPEDANCIA ELÉCTRICA COMPLEJA

Las medidas de impedancia a temperatura ambiente fueron realizadas en un impedancímetro Agilent 4294A (“Precision Impedance Analyzer”) que puede trabajar en un rango de frecuencia de 40Hz a 110MHz. Las muestras fueron colocadas en un portamuestras Keithley 3327 (Chip Test Fixture). La amplitud de la señal de entrada fue de 500mV

Las medidas de impedancia a diferentes temperaturas se realizaron con un equipo Hewlett Packard, Impedance / Gain Phase Analyzer 4194 A con el paquete informático "HpVee Varistores".

La temperatura del horno Flyever FE50RP, en el que las muestras fueron introducidas, fue controlado externamente con la ayuda de un multímetro Mimipa EJ-2038 con termocupla.

La amplitud del voltaje utilizado para realizar las medidas fue de 500mV, y para disminuir el efecto del ruido se utilizó un tiempo de integración digital largo de 100 milisegundos. Las muestras fueron colocadas en un portamuestras dentro del horno y las medidas se tomaron en un rango de 100°C a 450°C, en pasos de 50 grados.

2.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y ESTRUCTURAL

La microestructura de las muestras se observó con microscopía electrónica de barrido en un equipo ZEISS DSM 940A, y con el software PGT-IMIX.

Para este análisis las pastillas fueron previamente pulidas, utilizando lijas finas y pasta de diamante para pulimento metalográfico de 3 μ m y de 0.25 μ m.

Con el fin de aclarar los bordes de grano, las muestras fueron sometidas a ataque térmico a 1400°C por 10 minutos. Luego se las colocó en el portamuestras del microscopio y se las cubrió con electrodo.

A partir de las fotografías obtenidas se determinó el tamaño de grano promedio de cada uno de los sistemas cerámicos estudiados, mediante el método de las intersecciones.

Para analizar la estructura cristalina de las composiciones se realizó difracción por rayos X en el equipo Siemens, modelo D-5000, con el ángulo 2θ en el rango de 10° a 80°, utilizando la radiación K_{α} del cobre. Para esto, se sintetizó polvo de cada composición, bajo las mismas condiciones en las que se realizó el proceso con las pastillas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. DENSIFICACIÓN DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS

$\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$

La tabla 3.1 resume las densidades de las muestras procesadas y sus relaciones con respecto al valor teórico, obtenidas después de realizar los procedimientos respectivos.

Tabla 3.1: Densidad teórica, en verde y experimental de los sistemas cerámicos $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$

SISTEMA	DENSIDAD TEÓRICA [6] [g/cm ³]	DENSIDAD EN VERDE [g/cm ³]	DENSIDAD VERDE RELATIVA (%)	DENSIDAD EXPERIMENTAL [g/cm ³]	DENSIDAD RELATIVA (%)
$\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	6,3	3,39	53,81	5,84	92.69
$\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$	5,62	2,93	52,14	5,56	98.93
$\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	4,93	2,5	50,71	4,89	99.19

La densidad en verde relativa de los tres sistemas sobrepasa el 50%, por lo que se puede comprobar el buen resultado de los prensados uniaxial e isostático empleados para la conformación de las muestras cerámicas.

La densidad relativa de las muestras sinterizadas, obtenida a través de los valores de densidad experimental obtenidos por el método de Arquímedes sobrepasa el 92% para los tres sistemas. El porcentaje de la densificación real de las muestras, indica que los sistemas con mayor cantidad de estaño están menos densificados

que los que tienen mayor cantidad de titanio. Este resultado también se puede comprobar con las fotografías de MEB que se analizan en el apartado 3.2. De hecho, es el óxido de titanio el que favorece una mayor densificación en estos materiales.

¿Cómo ocurre la densificación de los sistemas bajo estudio? De acuerdo con el trabajo de Bueno et al [6], los diagramas de contracción lineal y de velocidad de contracción lineal en función de la temperatura permiten determinar en qué puntos se activan los mecanismos de densificación. Para el SnO_2 y el TiO_2 puros los diagramas se presentan en la figura 3.1.

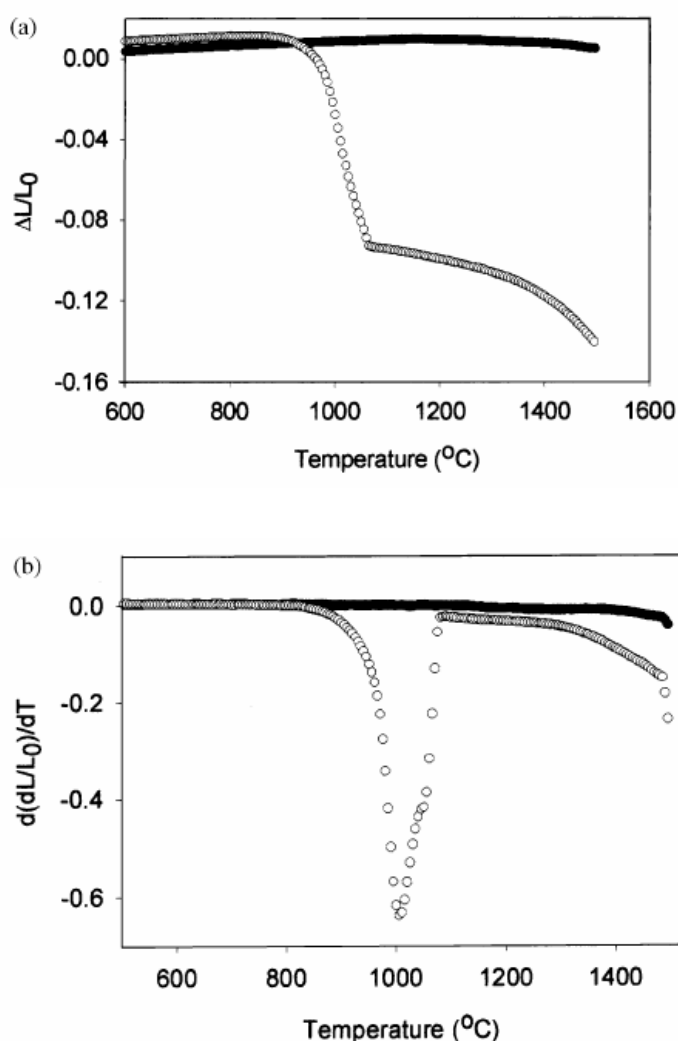


Fig.3.1: (a) Contracción lineal y (b) Velocidad de contracción lineal como función de la temperatura para el (●) SnO_2 y el (○) TiO_2 puro [6].

El mecanismo de densificación del TiO_2 puro se activa alrededor de los 1000°C , mientras que el SnO_2 no presenta un mecanismo de densificación en el rango de temperatura presentado. Para las composiciones binarias $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, la contracción lineal y la velocidad de contracción lineal en función de la temperatura, se presentan en la figura 3.2.

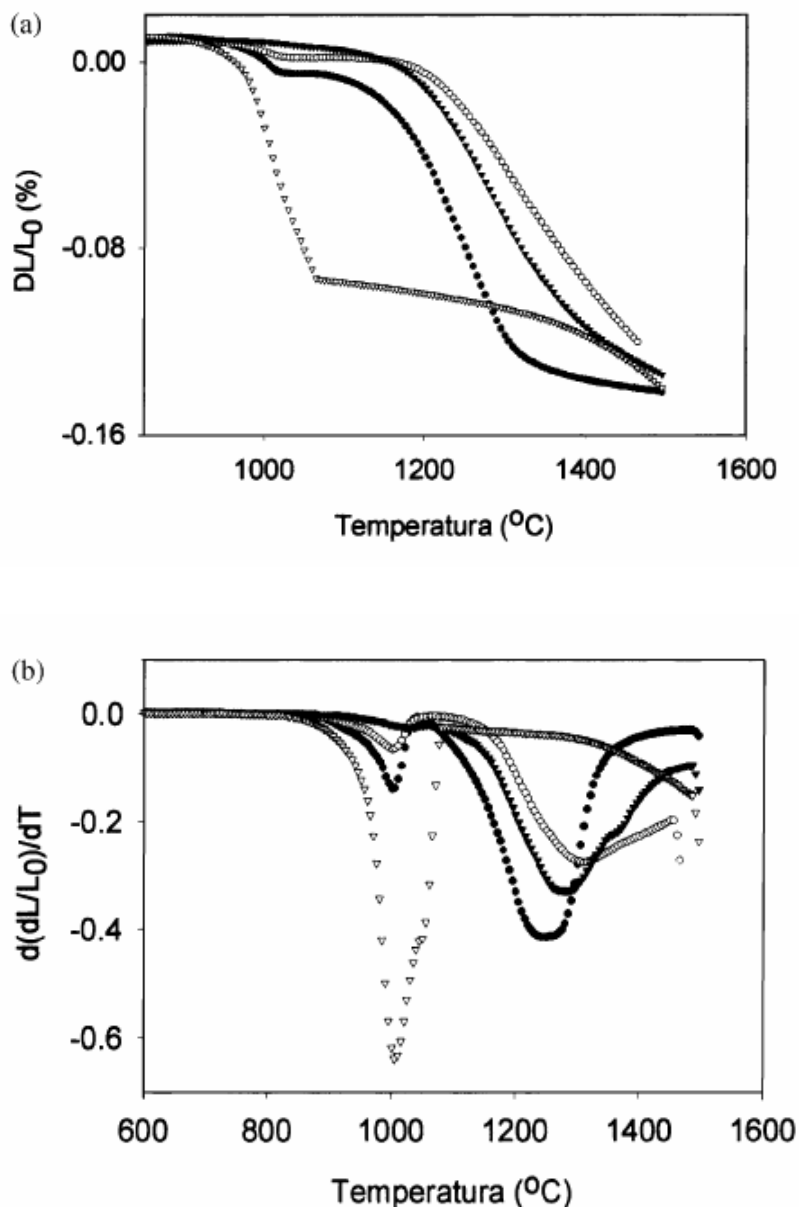


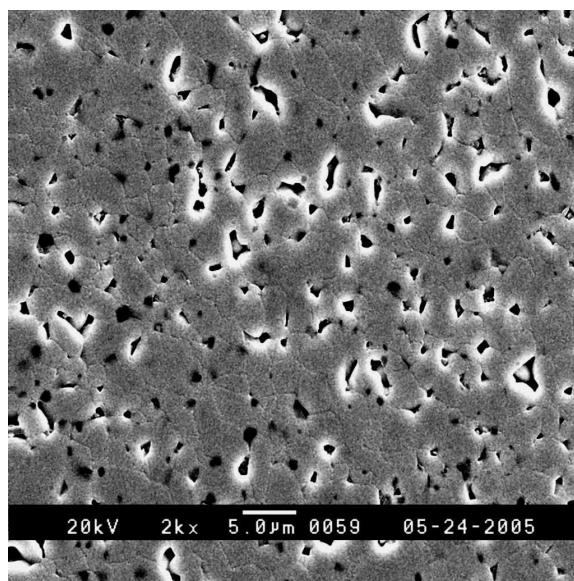
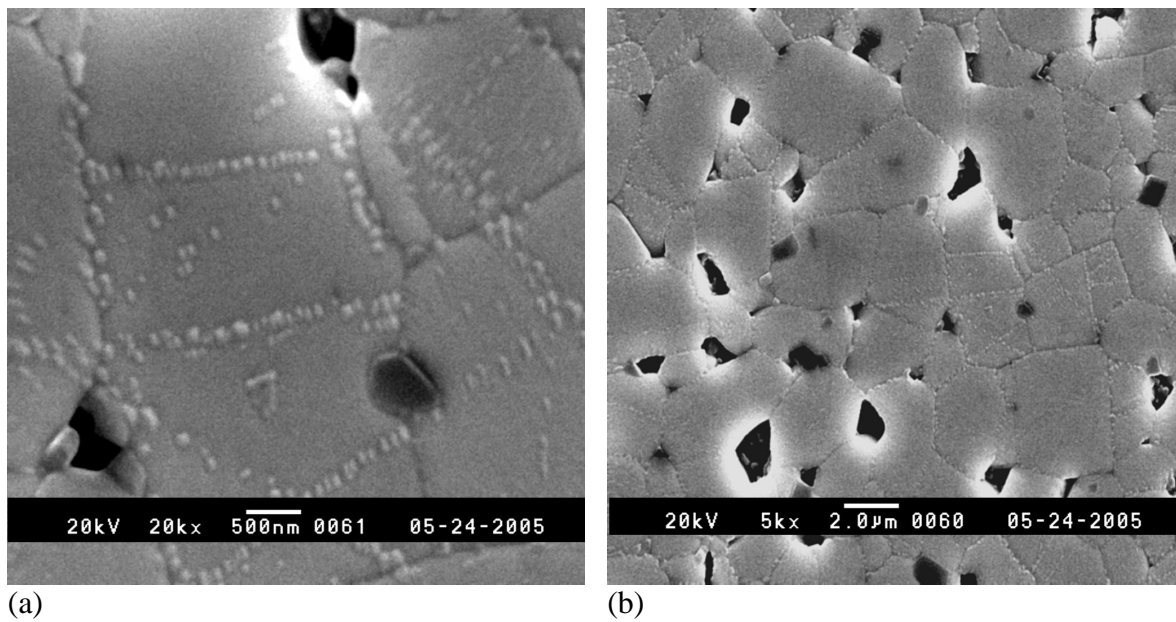
Figura 3.2. (a) Contracción lineal y (b) velocidad de contracción lineal como función de la temperatura para las composiciones (\blacktriangledown) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (\circ) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, (\bullet) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ y (Δ) TiO_2 [6]

En todas las composiciones binarias existen dos puntos en los que se activan mecanismos de densificación, uno alrededor de los 1000°C y el otro a temperaturas entre 1200°C y 1300°C. Por comparación, se puede concluir que el primer mecanismo de densificación se produce de igual forma que para el TiO₂ puro, aunque con menor intensidad. Este mecanismo es producido quizá por la difusión de átomos de titanio intersticiales y de vacantes de titanio [6]. El segundo mecanismo aún no está claramente determinado, pero se cree que está asociado con la rápida difusión en borde de grano causada por las vacantes de oxígeno en el sistema SnO₂-TiO₂, debido a su volatilidad. A altas temperaturas se produce mayor volatilidad de oxígeno, y se debe reducir el estado de valencia del Sn⁺⁴ a Sn⁺² para lograr una compensación de carga.

Cabe mencionar que la intensidad de cada mecanismo, de acuerdo con la figura 3.2, depende de la concentración de SnO₂ y de TiO₂. Mientras mayor es la concentración del TiO₂ en la mezcla, mayor es la densidad relativa del sistema y mayor es su densificación durante la sinterización.

3.2. MICROESTRUCTURA Y ESTRUCTURA DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS Sn_{0.25}Ti_{0.75}O₂, Sn_{0.50}Ti_{0.50}O₂ y Sn_{0.75}Ti_{0.25}O₂

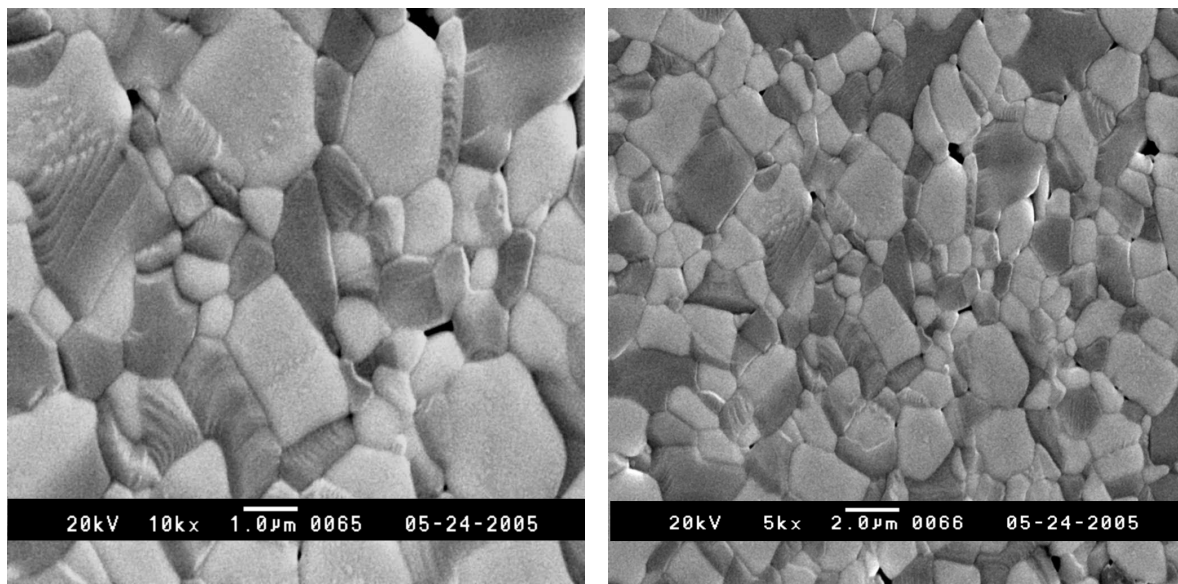
La microestructura de las tres composiciones estudiadas y sinterizadas a 1450°C por dos horas, se presentan en las figuras 3.3, 3.4 y 3.5. Se han utilizados tres escalas diferentes para cada sistema con el fin de apreciar mejor sus características.



(c)

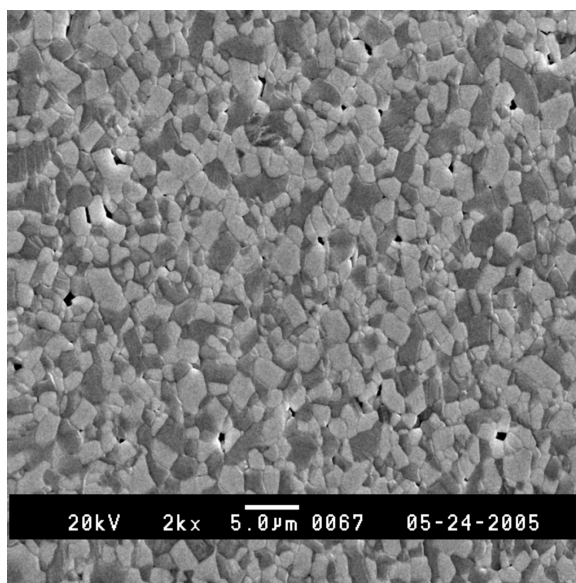
Fig. 3.3. Microestructura del sistema cerámico $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$

(a) Escala 500nm. (b) Escala 2μm (c) Escala 5μm.



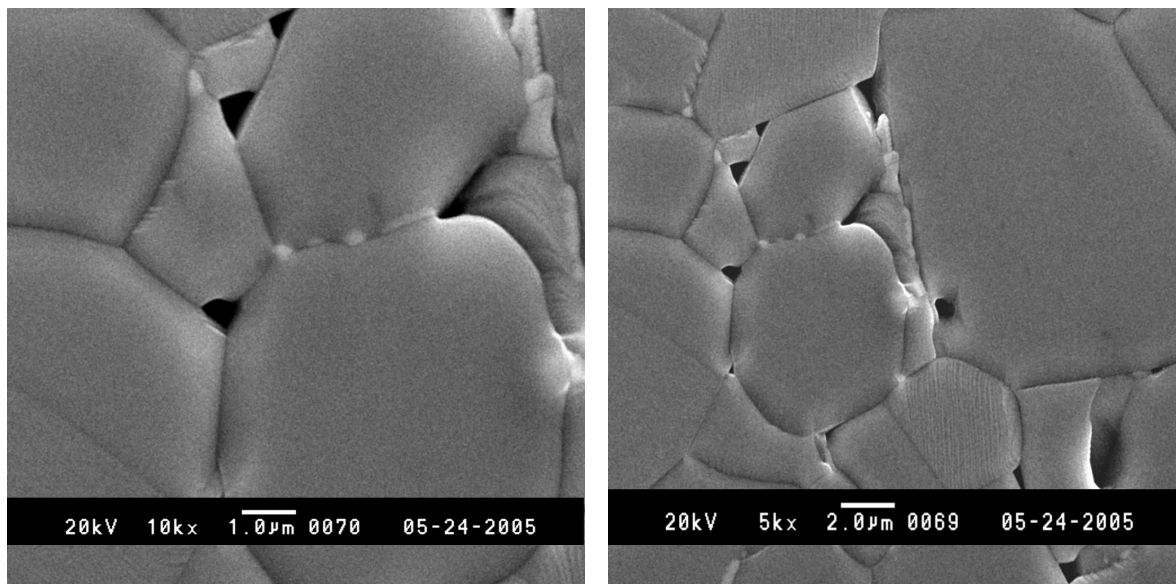
(a)

(b)



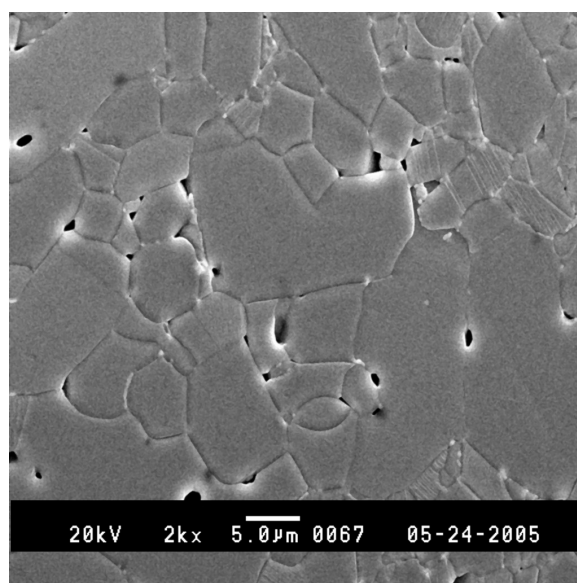
(c)

Fig. 3.4. Microestructura del sistema cerámico $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$
(a) Escala 1 μm . (b) Escala 2 μm (c) Escala 5 μm .



(a)

(b)



(c)

Fig. 3.5. Microestructura del sistema cerámico $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$
(a) Escala 1 μm . (b) Escala 2 μm (c) Escala 5 μm .

3.2.1. SEPARACIÓN DE FASES

Para comenzar la explicación correspondiente a la microestructura de los sistemas cerámicos $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ con $x = 0.75, 0.50$ y 0.25 , presentada en las figuras 3.3, 3.4 y 3.5, se recordará su diagrama de fases de acuerdo con lo estudiado en el capítulo 1. Este sistema posee una campana de miscibilidad que limita la formación de una solución sólida homogénea. En la figura 3.6 se presenta el diagrama de fases propuesto por Paradow, donde se indican las curvas binodal y espinodal química [9] para el sistema bajo estudio. La curva binodal representa el límite de estabilidad química. Fuera de esta línea la solución sólida es homogénea y dentro sufre separación de fases. Cuando la composición está ubicada entre la espinodal y la binodal, la separación de fases ocurre por medio de un proceso conocido como nucleación – crecimiento, donde las partículas de lo que se puede considerar una segunda fase tienen forma esférica y se distinguen claramente de una matriz o fase principal [12]. Dentro de la curva espinodal, la separación de fases se produce por medio de descomposición espinodal, proceso a través del cual se produce un cambio continuo en la composición de cada fase hasta que se alcanzan los valores de equilibrio, dando como resultado dos fases con composiciones diferentes y que generalmente son fáciles de identificar. En la figura 3.6., se han ubicado la posición de las tres composiciones estudiadas.

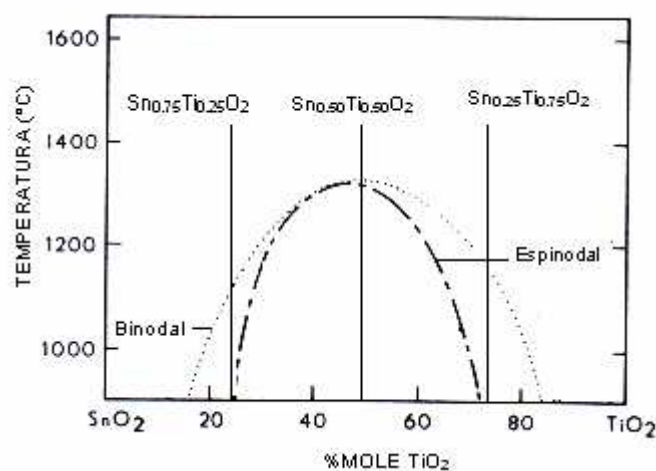


Figura 3.6. Ubicación de las composiciones $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ en el diagrama de fases del sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ [9].

La composición $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ es sinterizada a 1450°C y luego, en el proceso de enfriamiento, pasa desde una solución homogénea hasta una fase dentro de la campana de miscibilidad entre las curvas binodal y espinodal química (Fig. 3.6). Por lo tanto esta composición sufre separación de fases por procesos de nucleación - crecimiento. En tal sistema se han formado así concentraciones localizadas de la fase minoritaria, como puede observarse en la fotografía del sistema en la escala de 500nm (Fig. 3.3(a)). Estos núcleos aparecen sobre los granos, pero mayoritariamente en los bordes de grano.

El sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ después de la sinterización pasa directamente a la zona dentro de la curva binodal (Fig. 3.6), donde se produce la separación de fases por descomposición espinodal. En esta región inestable del diagrama de fases, se ha formado una microestructura con dos fases presentes, una rica en estaño y una rica en titanio, que pueden identificarse por la diferencia de tonalidad en la figura 3.4. Adicionalmente en algunos granos se puede apreciar la formación de una estructura laminar. En las estructuras cerámicas, cada dirección posee su propia constante de elasticidad, y como lo explica Bueno, las ondas composicionales tienden a propagarse en las interfases paralelas a las direcciones de menor constante elástica, provocando dicha estructura laminar [6]. Esta estructura modulada ha sido observada en la dirección $[001]$ para el sistema $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ por Schultz y Subican, Park et al, y Yuan y Virkar, con la ayuda de difracción de rayos x, microscopía electrónica y cálculos teóricos [10].

La composición $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, también sinterizada a 1450°C , pasa desde la zona de solución homogénea hasta una posición entre las curvas binodal y espinodal (Fig. 3.6). Por este motivo se puede explicar la formación de núcleos en los bordes de grano observados en la figura 3.5(a). Sin embargo, se puede recalcar que el sistema $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, que se encuentra en la misma zona dentro del diagrama de fases ha desarrollado mayoritariamente separación de fases por procesos de nucleación-crecimiento, por lo que se han formado núcleos tanto en el grano como en el borde de grano. De acuerdo a lo anterior, se podría pensar que la mayor cantidad de estaño ha facilitado la separación de fases.

3.2.2. TAMAÑO DE GRANO

Respecto al tamaño de grano y a la porosidad, en el sistema cerámico $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ que se presenta la figura 3.3, se puede apreciar que la alta porosidad y la baja densificación del óxido de estaño, compuesto que se encuentra en mayor cantidad, se ha conservado parcialmente al mezclarlo con óxido de titanio. Este sistema presenta así mayor porosidad con respecto a los otros dos y valor de densidad relativa de alrededor del 93%, que es menor que los valores obtenidos para los otros compuestos. Además, se puede apreciar que presenta una distribución de tamaño de grano homogénea y en promedio de 2.19 μm .

Por otro lado, la fácil densificación y crecimiento de grano del óxido de titanio, se ha conservado parcialmente en el sistema $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, el cual presenta poca porosidad y una distribución de tamaño de grano bimodal, que se evidencia en la formación de granos de mayor tamaño mezclados con granos pequeños, con valores medios aproximadamente de 7.76 μm y 2.05 μm . Esta característica se distingue fácilmente al observar las micrografías de la composición (Fig. 3.5).

Para el sistema cerámico $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ la distribución de tamaño de grano también es bimodal y con valores medios de alrededor de 1.78 μm y 0.67 μm (en la determinación del tamaño medio de grano no se ha considerado la presencia de las dos fases separadas). Este sistema presenta poca porosidad con relación a los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.

En este punto se puede hacer una comparación de las microestructuras obtenidas en el presente trabajo con respecto a las obtenidas por Bueno et al [6] para las mismas composiciones. Las micrografías de los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ obtenidas por Bueno se presentan en las figuras 3.7, 3.8 y 3.9.

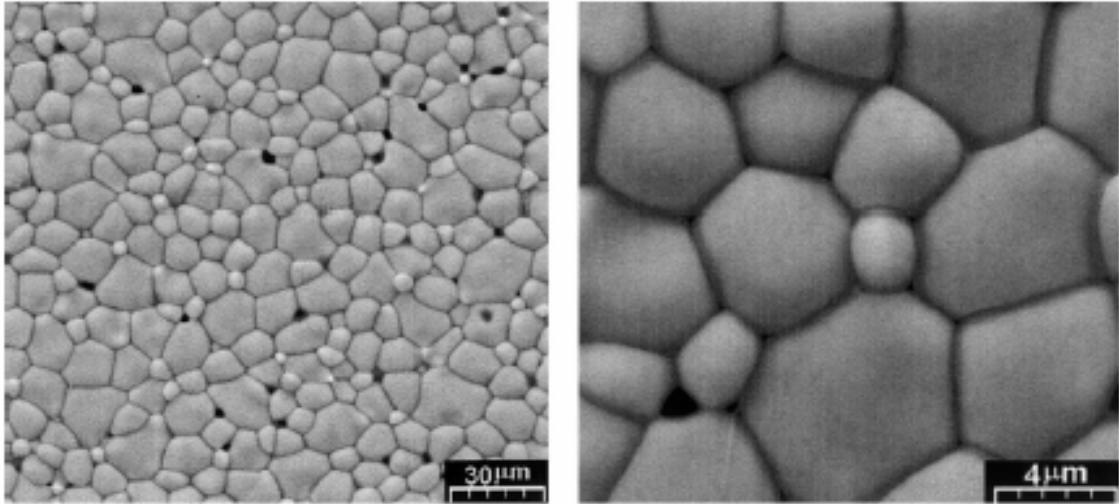


Fig. 3.7: Micrografías del compuesto $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ sinterizado a 1450°C por 2 horas, usando una velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [6]

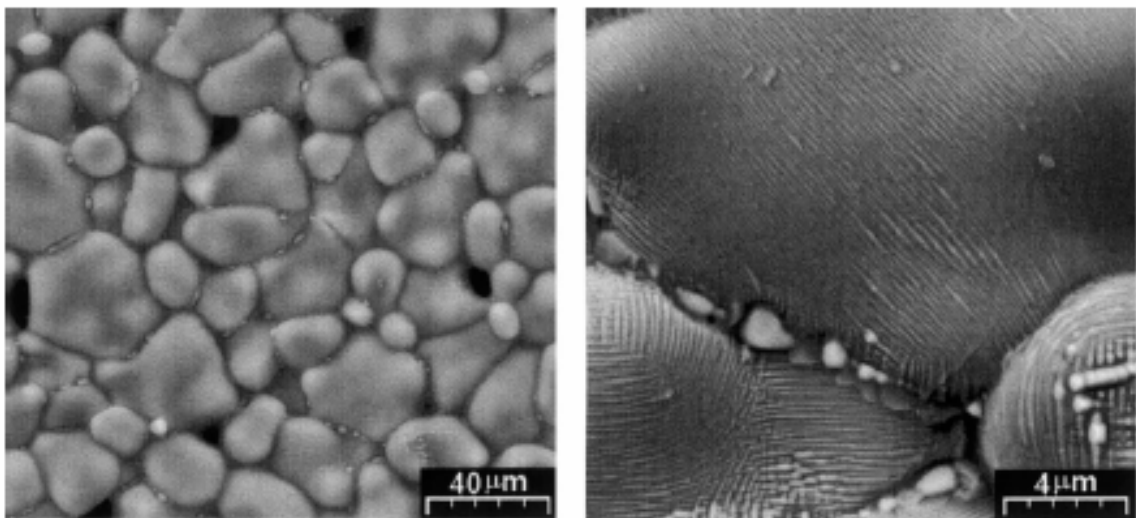


Fig. 3.8: Micrografías del compuesto $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ sinterizado a 1450°C por 2 horas, usando una velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [6]

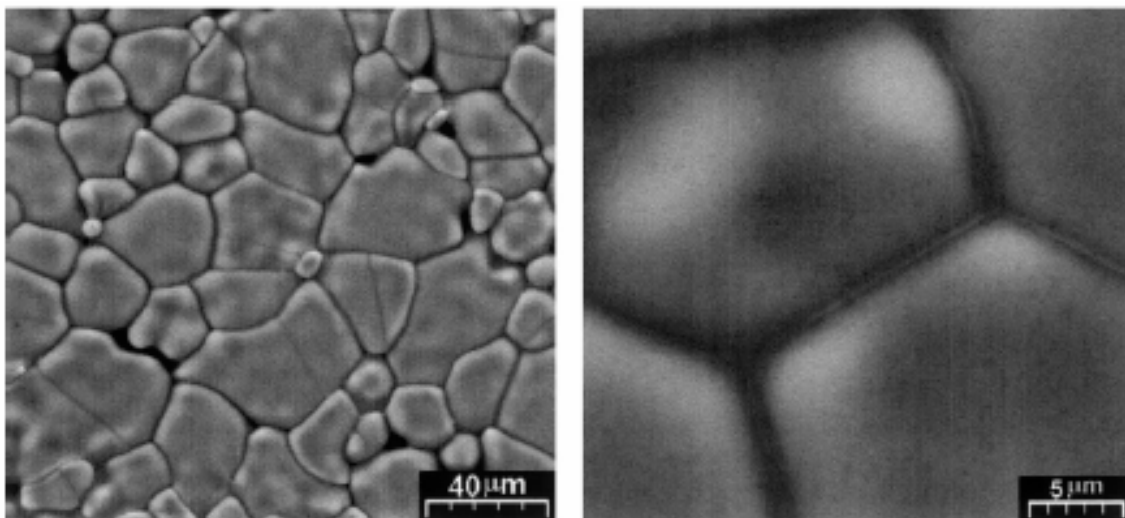


Fig. 3.9: Micrografías del compuesto $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ sinterizado a 1450°C por 2 horas, usando una velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ [6]

En general, en las micrografías de Bueno no se identifica una separación de fases marcada. En el sistema $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ de Bueno (Fig. 3.7) se puede observar una composición bastante homogénea sin presencia de núcleos y con baja porosidad. Además, considerando la escala, los granos son de mayor tamaño. El sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ de Bueno (Fig. 3.8) no presenta una separación de fases tan marcada como la de este trabajo. Sin embargo, se puede observar una estructura laminar en todos los granos y fases segregadas en el borde de grano, lo que nos sugiere que el proceso de separación de fases no se dio por completo y que las ondas composicionales tuvieron una dirección preferencial para propagarse. Para el sistema $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ de Bueno (Fig. 3.9) se evidencia una distribución bimodal de granos. A simple vista, no se observan restos de descomposición espinodal, pero el autor afirma que “la microestructura de la composición binaria $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ muestra una pequeña fracción de descomposición de fases en el borde de grano, como una fase líquida remanente o una fase debida a la descomposición espinodal”[6].

Con el fin de comparar los tamaños de grano obtenidos por Bueno y los de este trabajo para los tres sistemas, se presentan sus valores en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Comparación de los tamaños medios de grano obtenidos por Bueno y los obtenidos en este trabajo

Composición	Tamaño medio de grano obtenido por Bueno [6] (μm)	Tamaño medio de grano obtenido en este trabajo (μm)
$\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	11.5	2.19
$\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$	11.3	1.78 y 0.67
$\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	25.1	7.76 y 2.05

Para todas las composiciones, los valores de tamaño medio de grano obtenidos por Bueno sobrepasan considerablemente a los de este trabajo, en una proporción mayor al 300%.

A fin de identificar las posibles causas para las diferencias encontradas entre los resultados obtenidos por Bueno y los obtenidos en este trabajo, se mencionará brevemente las condiciones de procesamiento utilizadas por Bueno et al. Los polvos de $(\text{Sn},\text{Ti})\text{O}_2$ fueron preparados por el método de mezcla de óxidos. Los reactivos de origen SnO_2 (Merck) y TiO_2 (Merck) se colocaron en el molino durante 24 horas, utilizando alcohol isopropílico como medio líquido y utilizando bolas de zirconio estabilizadas con itrio para ayudar al proceso de mezcla. Después del secado, los polvos fueron compactados en discos de 11.0mm x 1.0mm, utilizando presión uniaxial de 20MPa, seguida de presión isostática de 210MPa. Las muestras fueron entonces sinterizadas a 1450°C por 2 horas en atmósfera de aire, usando una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 10°C/min [6].

Al comparar estas condiciones con las especificadas en el apartado 2.1, se hace evidente que la velocidad de calentamiento y de enfriamiento utilizada para la sinterización es diferente. Otros factores como la temperatura de sinterización, el

tiempo de sinterización, los reactivos de origen y las condiciones de procesamiento del polvo cerámico son prácticamente iguales.

La separación de fases de un sistema se produce durante el proceso de enfriamiento desde la temperatura de sinterización, por lo que la velocidad de 10%/min, utilizada por Bueno, probablemente fue lo suficientemente rápida para casi congelar las condiciones de homogeneidad que el sistema alcanzó a la temperatura de sinterización de 1450°C. Por el contrario la velocidad de 5%/min, utilizada en este trabajo, dio tiempo suficiente a las composiciones para completar el proceso de separación de fases durante el enfriamiento. Este hecho es un claro ejemplo de que las condiciones de procesamiento de los materiales influyen fuertemente en sus características finales.

La figura 3.10 presenta el espectro de difracción de rayos X obtenido para las composiciones $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.

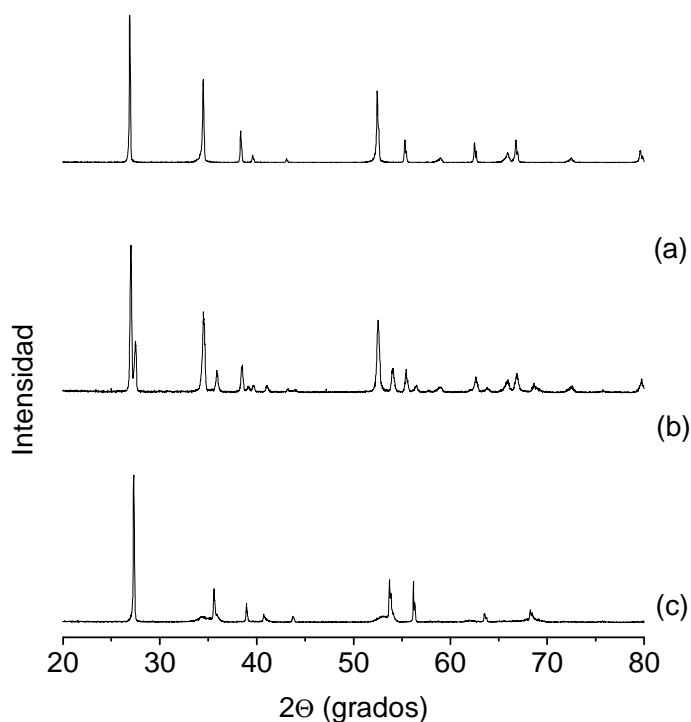


Figura 3.10: Espectros de difracción de rayos X para los sistemas (a) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (b) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, (c) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

Al comparar el espectro de difracción de este trabajo con el obtenido por Bueno [6], que se presenta en la figura 3.11, se puede apreciar que se ha conservado la fase rutilo en las composiciones $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$. Esto significa que el proceso térmico empleado no permitió la descomposición espinodal en estos sistemas y que una solución sólida uniforme con estructura cristalina definida se encuentra presente de forma mayoritaria en estos sistemas.

Por otro lado, el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ ha caído en descomposición espinodal y por lo tanto no presenta la fase rutilo. Esta separación de fases hace imposible obtener los parámetros de red de la composición, pues no existe una única estructura cristalina.

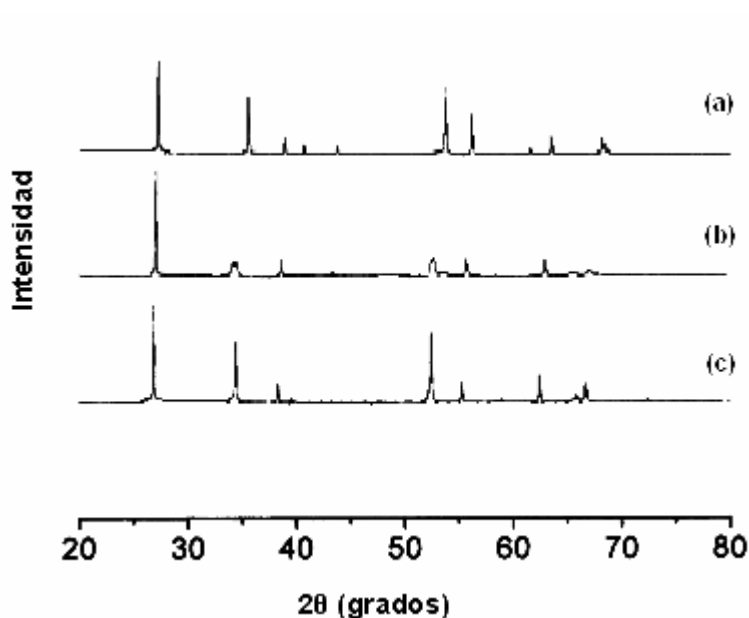


Fig. 3.11: Espectro de difracción de rayos X para las composiciones binarias (a) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (b) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y (c) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ obtenido por Bueno [6]

En la tabla 3.3 se presentan los parámetros de red para el SnO_2 puro, el TiO_2 puro y las composiciones binarias, obtenidas usando el método de Rietveld en el trabajo de Bueno [6].

Tabla 3.3: Parámetros de red obtenidos a través del Método de Rietveld [6]

Sistema	Parámetro de red a(nm)	Parámetro de red c(nm)	Volumen de celda unitaria (nm ³)
SnO ₂	0.4739	0.3189	0.0716
Sn _{0.75} Ti _{0.25} O ₂	0.4709	0.3136	0.0695
Sn _{0.50} Ti _{0.50} O ₂	-	-	-
Sn _{0.25} Ti _{0.75} O ₂	0.4638	0.3019	0.0649
TiO ₂	0.4596	0.2960	0.0625

Estos valores pueden darnos una idea de los parámetros de red de los sistemas estudiados en este trabajo debido a la similitud en el proceso de elaboración de las pastillas cerámicas y a la similitud de los espectros de difracción de rayos X. En este trabajo no se han obtenido los parámetros de red porque no se ha encontrado información de los patrones de difracción de rayos X de los sistemas.

3.3. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

Aunque inicialmente se había propuesto el estudio de estos sistemas cerámicos para analizar sus características varistoras, la respuesta de tensión corriente es muy distante de la esperada. La figura 3.12 muestra las curvas de densidad de corriente en función del campo eléctrico aplicado.

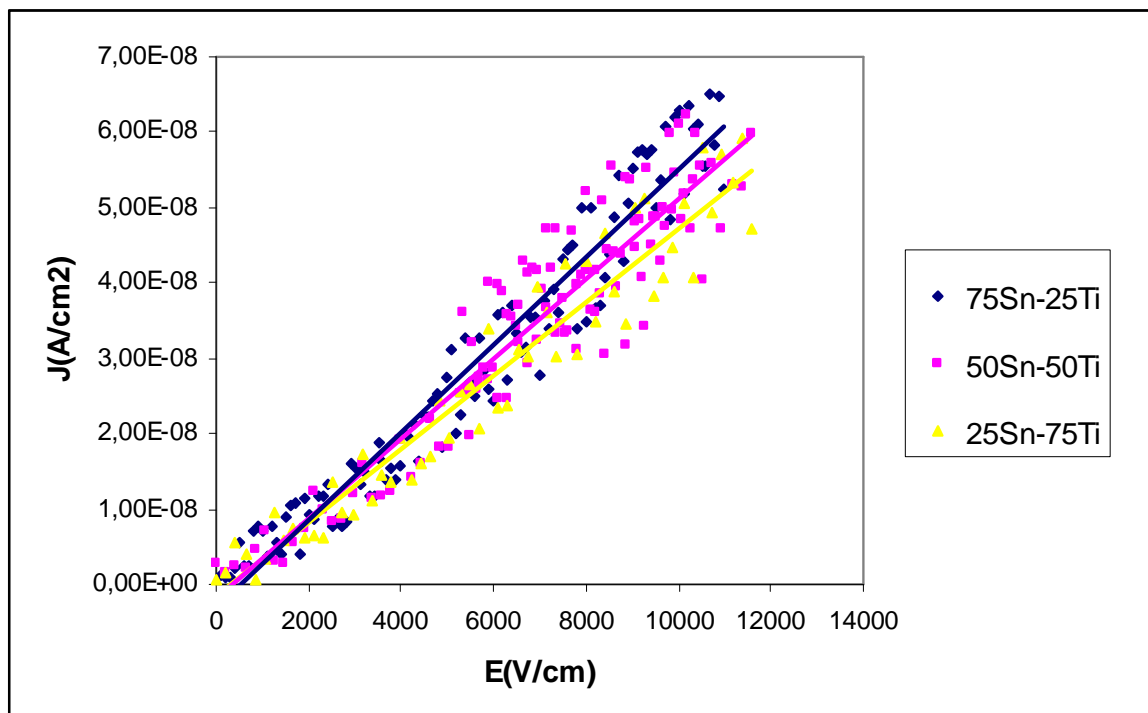


Fig. 3.12: Densidad de corriente en función de campo eléctrico para los sistemas estudiados

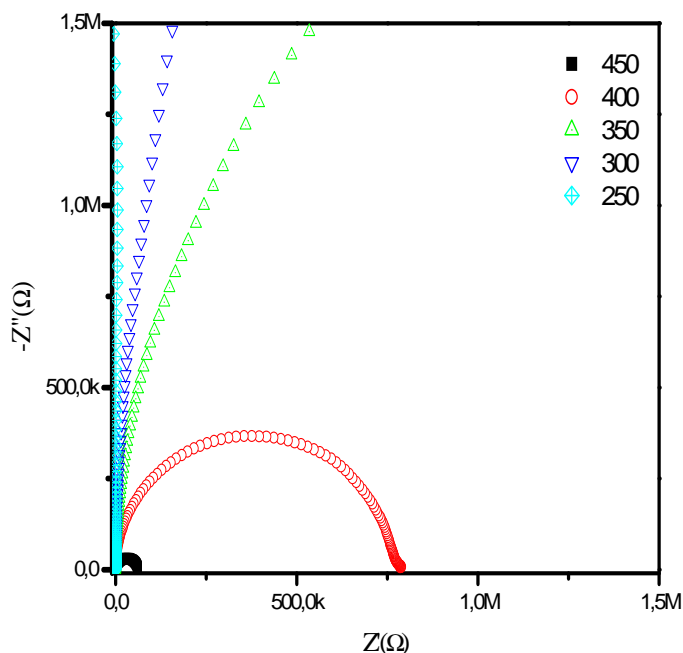
Como puede apreciarse, los tres sistemas cerámicos no presentan respuesta varistora a temperatura ambiente a pesar del intenso campo eléctrico aplicado. Por el contrario, la disposición de los puntos experimentales para los tres sistemas presenta un comportamiento resistivo que es bastante difuso y similar para todos ellos. De acuerdo con la ley de Ohm, $j = \sigma E$, la conductividad en corriente continua está en torno a 5×10^{-12} S/cm para los tres sistemas.

La caracterización eléctrica de un sistema es muy importante para entender los mecanismos de conducción que subyacen en el proceso de transporte o difusión de electrones o iones, dependiendo del tipo de conducción, para poder así avanzar en la preparación de materiales con mejores propiedades para su aplicación industrial [16]. La técnica de espectroscopía de impedancia compleja es una herramienta útil y poderosa para realizar este análisis, recalcando que no sólo incluye el análisis de datos de impedancia sino también de las funciones que se relacionan con ella, denominadas inmitancias y que permiten obtener información adicional que con los datos de impedancia no se ven reflejados directamente.

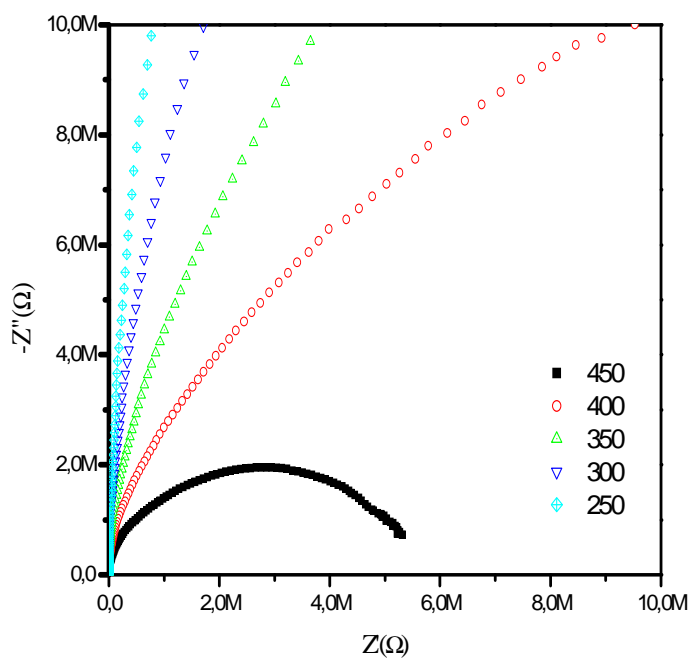
En primer lugar, se analizan los datos obtenidos de impedancia real y compleja, debido a que desde el punto de vista estadístico es más adecuado ajustar los datos que se han medido en lugar de su forma transformada [17]. A continuación se analizan los formalismos de conductividad y permitividad para identificar cómo es el comportamiento de la conducción de los sistemas en función de la frecuencia.

Para analizar la respuesta de impedancia real e imaginaria se presentan los diagramas de Nyquist de los tres sistemas, a fin de identificar un posible circuito equivalente. Luego se realiza el ajuste de las curvas obtenidas a cada temperatura, para obtener los valores de los componentes del mencionado circuito y por último, se determina la conductividad y la energía de activación del mecanismo de conducción.

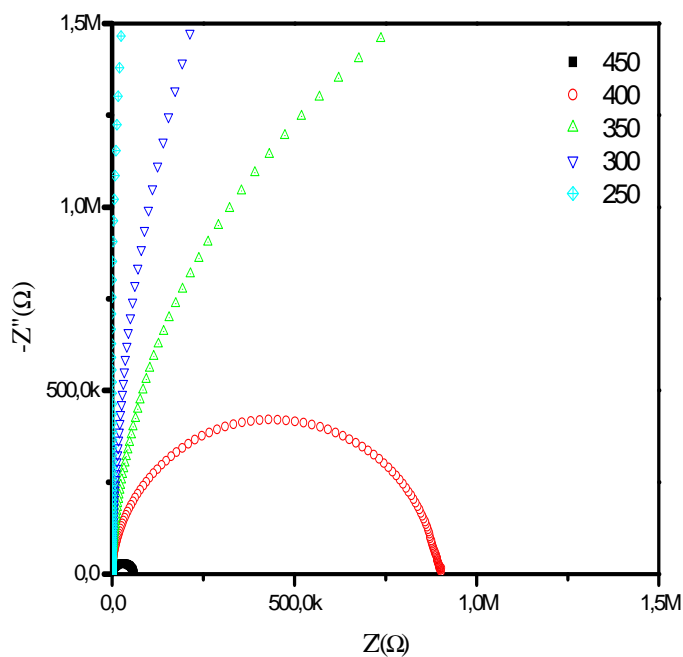
La figura 3.13 muestra las respuestas experimentales obtenidas por espectroscopía de impedancia compleja, mediante el diagrama de Nyquist, para los sistemas cerámicos $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ a las temperaturas de 250°C, 300°C, 350°C, 400°C y 450°C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.13: Diagrama de Nyquist para los sistemas cerámicos (a) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (b) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y (c) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

A medida que se incrementa la temperatura se aprecia que la respuesta de impedancia eléctrica es más regular, de hecho, a temperatura ambiente ninguno de los tres sistemas presenta una respuesta que permita el cálculo de la conductividad. Entonces, se concluye que el mecanismo de conducción en los sistemas cerámicos $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, se activa con la temperatura.

Además, las respuestas eléctricas de los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ son muy similares cualitativa y cuantitativamente y, ellas, muy diferentes al comportamiento eléctrico del compuesto $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$. Este último presenta una impedancia muy elevada comparada con los otros sistemas y la semicircunferencia definida aparece recién a 450°C .

¿Qué tienen en común las composiciones $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$? Ambas están en el diagrama de fases en la región entre las curvas binodal y espinodal (Fig. 3.6), y por lo tanto poseen una microestructura análoga con puntos de nucleación. Podría decirse entonces que esta microestructura determina fuertemente su comportamiento eléctrico y no la composición en sí misma. Por otra parte, la presencia de dos fases originadas en la descomposición espinodal en el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, incrementa grandemente la impedancia eléctrica del compuesto. Al parecer, en estos sistemas, el comportamiento eléctrico está fuertemente modulado por la microestructura.

Para obtener los valores de resistencia y capacitancia de los sistemas bajo estudio a diferentes temperaturas se ha realizado el ajuste de las curvas de impedancia por medio del programa ZView. Para utilizarlo, se introducen los datos de frecuencia, impedancia real e impedancia imaginaria, y el programa muestra el gráfico de Nyquist y el gráfico de Bode, como lo indica la figura 3.14. Por medio de estos diagramas ya se puede intuir el circuito equivalente que representa tal comportamiento y, para realizar el ajuste, se debe construir el circuito elegido y dar valores iniciales de sus componentes en una ventana como la indicada en la figura 3.15. Por lo tanto, para realizar el análisis de cualquier sistema, se debe

tener una noción de sus características. Además el programa da valores de error y porcentaje de error como una ayuda para buscar el mejor ajuste.

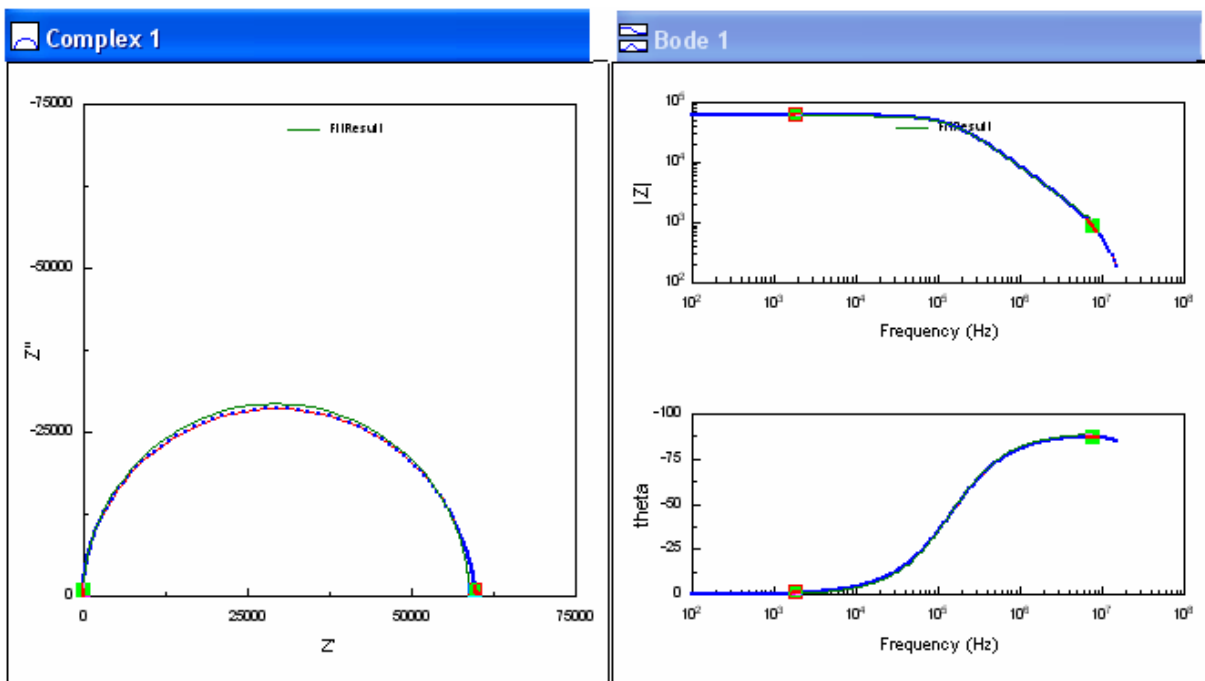


Fig. 3.14: Impedancia compleja y diagrama de Bode mostrado por el programa Zview

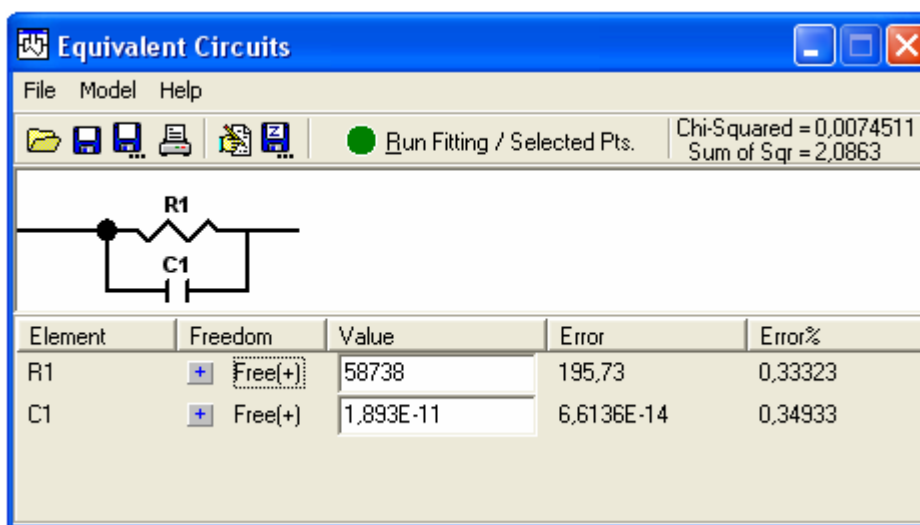


Fig. 3.15: Ventana para introducir el circuito equivalente y los valores iniciales en el programa Zview.

3.3.1. SISTEMAS $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

Primeramente se realizará el análisis de los sistemas cerámicos $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ debido a que sus respuestas de impedancia de acuerdo con la figura 3.13 son similares.

El gráfico de Nyquist se asemeja a un semicírculo, por lo que el posible circuito equivalente sería de la forma mostrada en la figura 3.16.

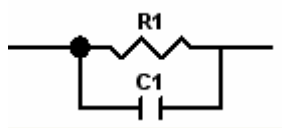
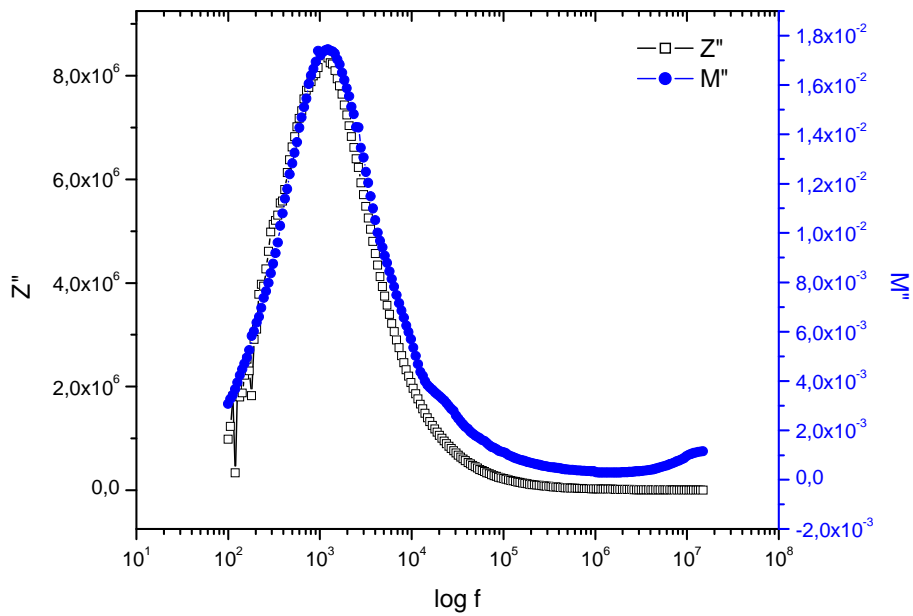


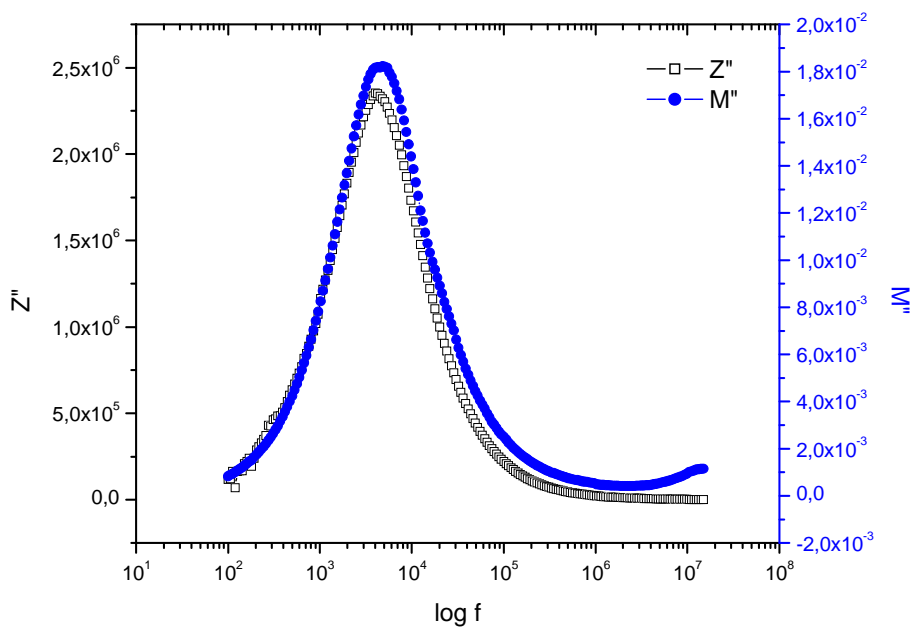
Fig 3.16: Circuito equivalente utilizado para realizar el ajuste de los sistemas cerámicos $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

Muy pocos sistemas reales presentan una respuesta de este tipo, sin embargo el análisis que se realiza a continuación permite confirmar que efectivamente el comportamiento de estos sistemas puede ajustarse por un circuito de la forma mostrada en la figura 3.16. Cabe recalcar que los valores de resistencia y capacitancia para un circuito de este tipo también se pueden obtener por medio de un ajuste geométrico, conociéndose que la representación de un circuito RC en paralelo ideal es una semicircunferencia [17].

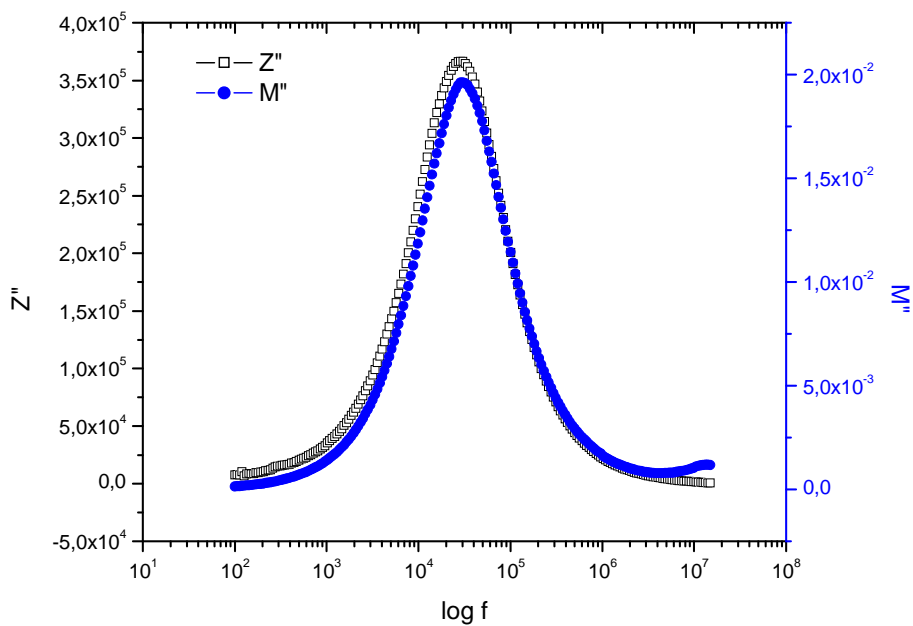
Para reconocer si un circuito tomado como equivalente es válido o no para un determinado sistema es recomendable usar varios formalismos. En este punto se utilizará el formalismo de impedancia y módulo eléctrico. Se conoce que el gráfico de la parte imaginaria de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia (Z'' en función de $\log f$) y el gráfico de la parte imaginaria del módulo eléctrico en función del logaritmo de la frecuencia (M'' en función de $\log f$), para un circuito como el de la figura 3.16, presentan el máximo a la misma frecuencia [22]. Para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ se presentan en las figuras 3.17 y 3.18 la comparación de dichos formalismos.



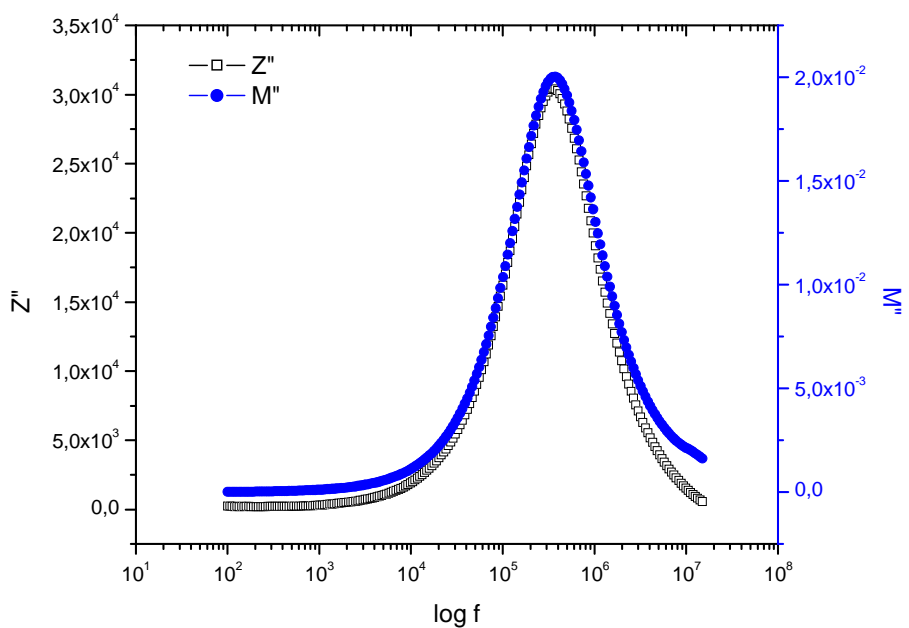
(a)



(b)

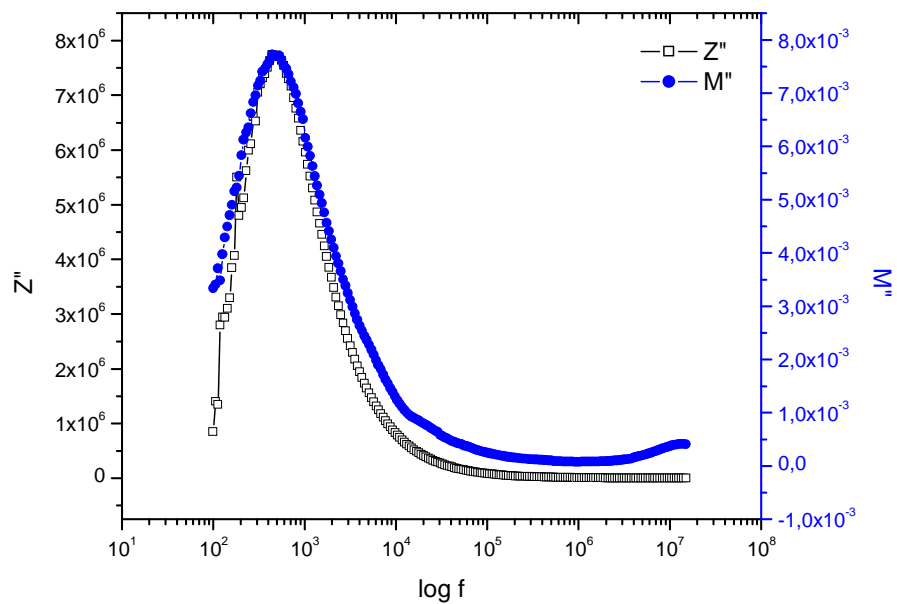


(c)

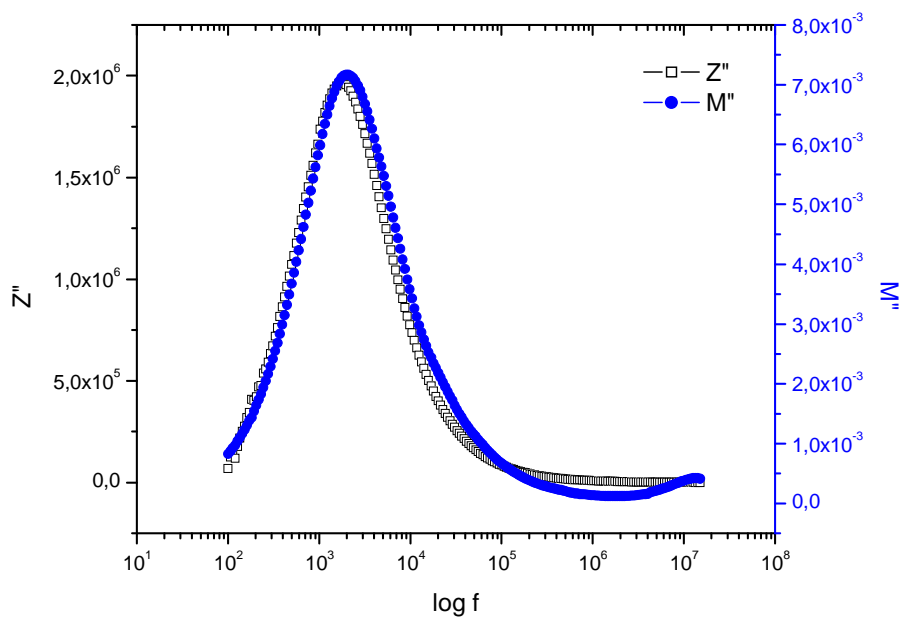


(d)

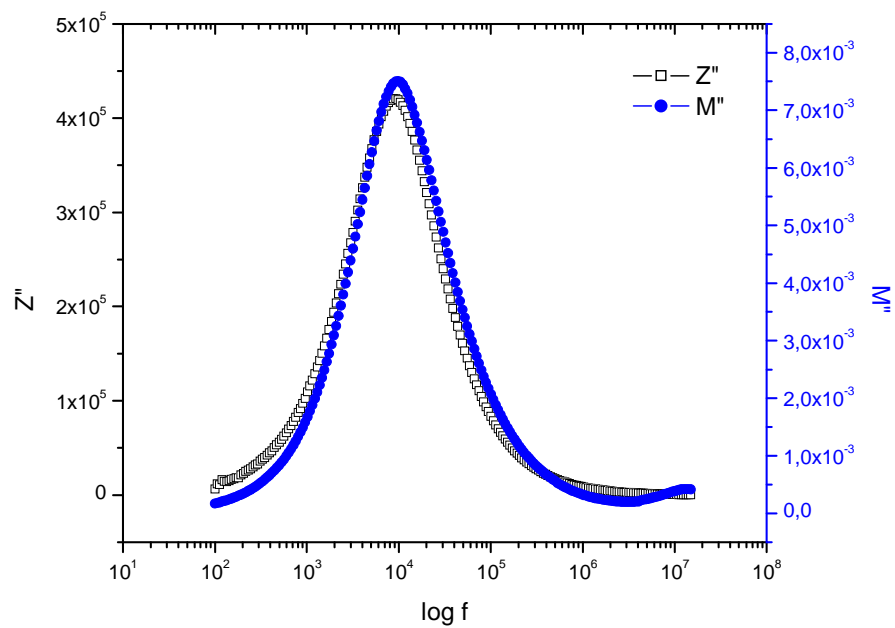
Fig. 3.17: Z'' y M'' en función de $\log f$ para el sistema $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C



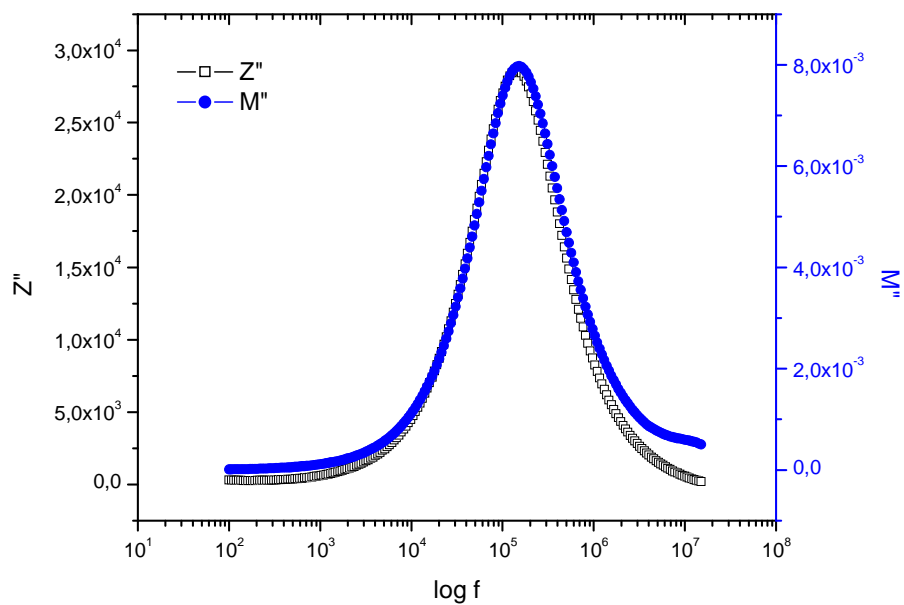
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig 3.18: Z'' y M'' en función de $\log f$ para el sistema $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C

Como puede apreciarse, los máximos ocurren casi a la misma frecuencia, por lo que se puede considerar que estos sistemas presentan una respuesta casi ideal que puede ser representada por el circuito RC.

El mecanismo anterior de comparar el comportamiento entre dos magnitudes en función de la frecuencia puede darnos una idea de la desviación que presenta un sistema respecto a una respuesta ideal. Sin embargo, las pequeñas desviaciones que se encuentran en las figuras 3.17 y 3.18 pueden explicarse porque al cambiar de un formalismo a otro, la operación matemática implicada sobre los datos generalmente introduce errores que llevan a desviaciones en los resultados [17].

Como conclusión el circuito equivalente a utilizarse en esta sección es el presentado en la figura 3.16.

En las figuras 3.19 y 3.20 se presentan los ajustes realizados (curva teórica) por medio del programa ZVIEW y la curva experimental para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ a varias temperaturas. El ajuste es posible a partir de 300°C porque desde esta temperatura aparecen arcos definidos.

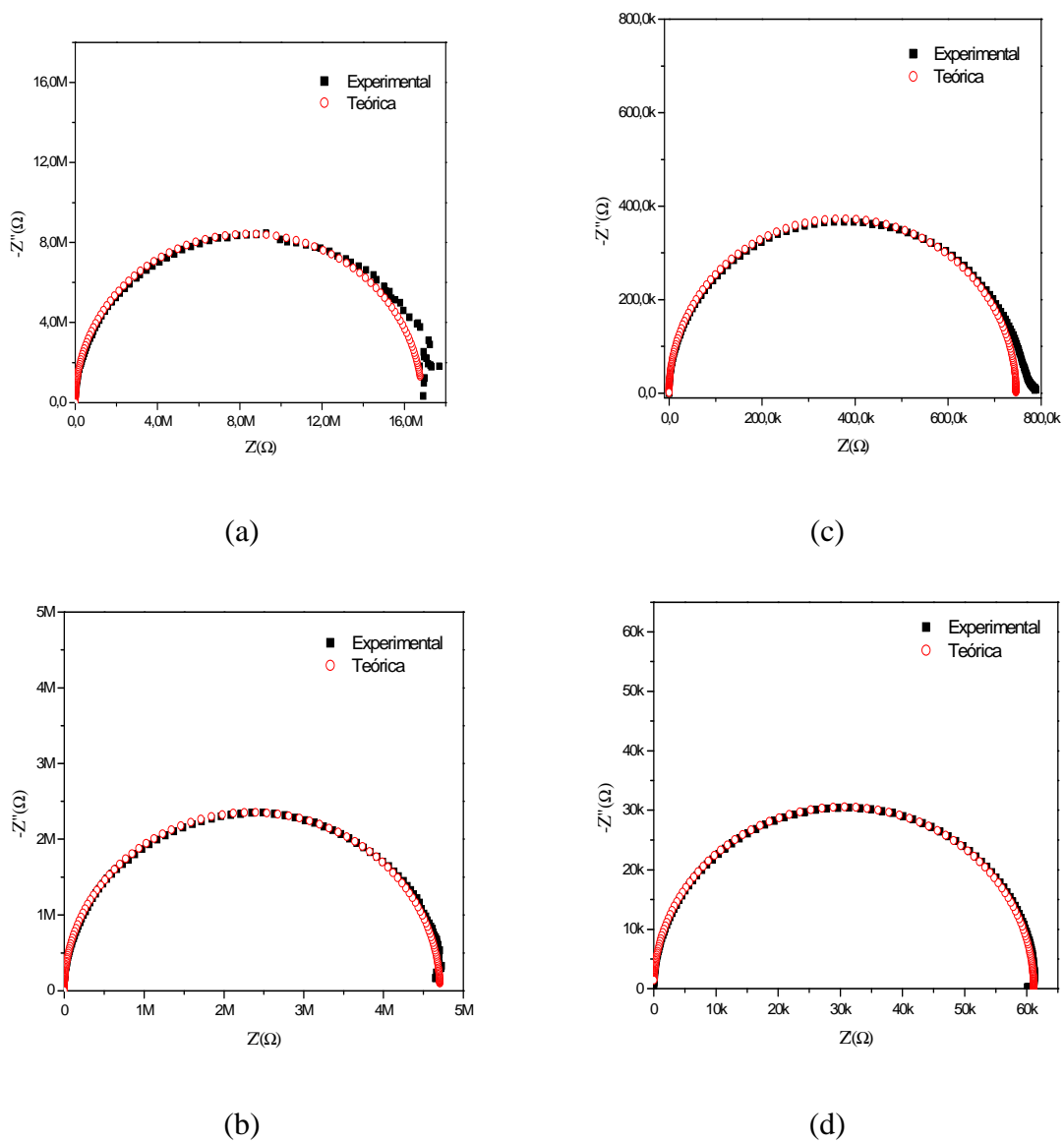
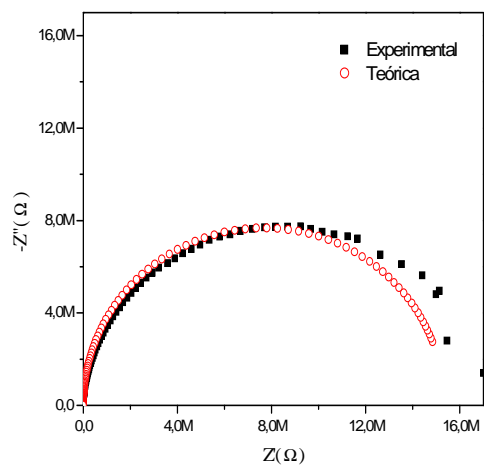
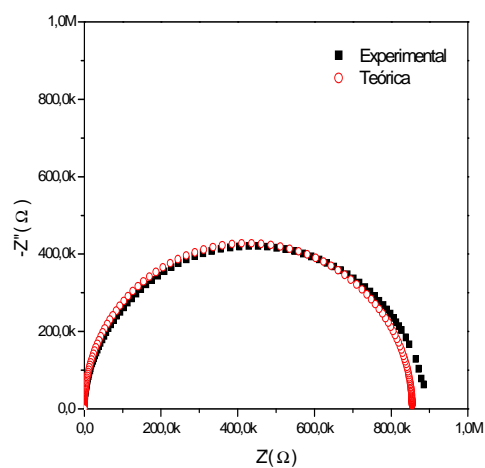


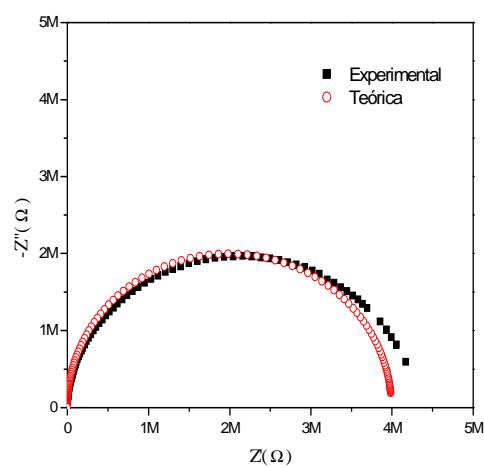
Fig. 3.19: Ajuste de curvas obtenidas por medio del programa ZView, para el sistema $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C y (d) 450°C.



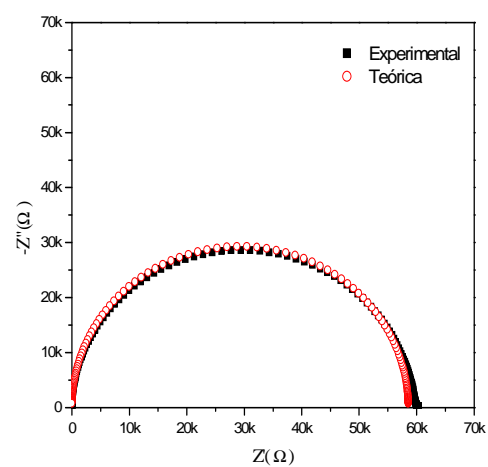
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 3.20: Ajuste de curvas obtenidas por medio del programa ZView, para el sistema $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$
 (a) 300°C, (b) 350°C, (d) 400°C y (d) 450°C.

Los valores de resistencia y capacitancia para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ obtenidos a través del ajuste realizado se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Valores de resistencia y capacitancia obtenidos por medio del ajuste realizado en el programa ZView para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

Temperatura [°C]	$\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$		$\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	
	Resistencia [Ω]	Capacitancia [F]	Resistencia [Ω]	Capacitancia [F]
300	1.69E+07	7.41E-12	1.54E+07	1.92E-11
350	4.71E+06	7.32E-12	3.99E+06	1.92E-11
400	746040	7.29E-12	855200	1.97E-11
450	61122	7.38E-12	58564	1.93E-11

Por medio de los valores de R y C se pueden determinar dos características importantes para los sistemas en estudio. La primera es el tiempo de relajación dieléctrica y la segunda es la energía de activación del mecanismo de conducción presente en los sistemas.

Cuando se aplica un campo estático a un dieléctrico, éste requiere un cierto tiempo para alcanzar su máxima polarización. En general, la respuesta ante un estímulo se puede separar en dos componentes: una respuesta que consideramos para todos los efectos como instantánea debido a la polarización inducida (electrónica o iónica) y por otro lado una respuesta más lenta (polarización retardada) debida al mecanismo de polarización orientacional [23]. Alcanzar el máximo del segundo tipo de polarización puede tardar tiempos muy cortos (10^{-12} s) hasta tiempos muy largos (días), dependiendo de la temperatura, composición y estado del material. El parámetro que cuantifica esta respuesta es el tiempo de relajación dieléctrica representado por τ [24].

El gráfico de Nyquist de los datos de un sistema que sigue el comportamiento RC ideal presenta un máximo a una frecuencia ω_{max} . El inverso de esta frecuencia proporciona el valor del tiempo de relajación del material. Sin embargo, a partir de

los valores de resistencia y capacitancia del ajuste realizado también se puede obtener el valor de τ por medio de la relación $\tau = RC$. En las tablas 3.5 y 3.6 se presentan los valores de tiempo de relajación dieléctrica τ , y de frecuencia máxima ω_{\max} , para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.

Tabla 3.5: Valores de relajación dieléctrica para el sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ a diferentes temperaturas

$\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$				
Temperatura [°C]	Resistencia [Ω]	Capacitancia [F]	τ [s]	ω_{\max} [Hz]
300	1.69E+07	7.41E-12	1.25E-04	7.99E+03
350	4.71E+06	7.32E-12	3.45E-05	2.9E+04
400	746040	7.29E-12	5.44E-06	1.84E+05
450	61122	7.38E-12	4.51E-07	2.22E+06

Tabla 3.6: Valores de relajación dieléctrica para el sistemas $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ a diferentes temperaturas

$\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$				
Temperatura [°C]	Resistencia [Ω]	Capacitancia [F]	τ [s]	ω_{\max} [Hz]
300	1.54E+07	1.92E-11	2.95E-04	3.38E+03
350	3.99E+06	1.92E-11	7.66E-05	1.31E+04
400	855200	1.97E-11	1.68E-05	5.94E+04
450	58564	1.93E-11	1.13E-06	8.85E+05

Las conclusiones para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ son similares. De acuerdo con los datos obtenidos, el tiempo de relajación de los dos sistemas disminuye con el incremento de temperatura, lo que implica que la temperatura ayuda al proceso de polarización del material. Además τ posee valores en el mismo orden de magnitud para los dos sistemas.

Por otro lado, a través de los datos obtenidos de resistencia y capacitancia después de los ajustes realizados, se puede calcular la energía de activación de los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.

Inicialmente se calculan los valores de conductividad para cada temperatura, valiéndonos de siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{S} \cdot \frac{1}{R} \quad (3.1)$$

donde σ es la conductividad, ρ es la resistividad, l es el espesor de la muestra y S es el área de la misma. En la tabla 3.7 se presentan los valores de conductividad para cada temperatura de los dos sistemas.

Tabla 3.7: Conductividad a cada temperatura de los sistemas cerámicos $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

	$\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	$\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Conductividad (Siemens/metro)	Conductividad (Siemens/metro)
300	1.81E-06	1.92E-06
350	6.49E-06	7.39E-06
400	4.10E-05	3.45E-05
450	5.00E-04	5.04E-04

Se puede observar que en todos los casos con el incremento de temperatura se obtiene un incremento de conductividad, lo cual indica que la conducción eléctrica es, en general, por iones. Por lo tanto, los sistemas estudiados se pueden considerar conductores iónicos.

En conductores iónicos cristalinos la conductividad es activada térmicamente y se comporta según la siguiente expresión [17]:

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T} \right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT} \right) \quad (3.2)$$

donde σ_0 es una constante, E_a es la energía de activación para la migración iónica, y k es la constante de Boltzman.

De la ecuación 3.2, podemos obtener la expresión:

$$\ln(\sigma T) = -\frac{E_a}{k} \frac{1}{T} + \ln\sigma_0 \quad (3.3)$$

A partir de la relación anterior se puede realizar la representación de $\ln(\sigma T)$ en función de T^{-1} , que se conoce con el nombre de gráfico de Arrhenius, y que permite obtener el valor de la energía de activación de los procesos de conducción involucrados y el valor de la constante σ_0 . De la ecuación 3.3 se concluye que el valor de la pendiente del gráfico de Arrhenius corresponde al valor $\frac{E_a}{k}$, de donde inmediatamente se puede obtener el valor de la energía de activación. Las figuras 3.21 y 3.22 muestran dicha representación para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, con el respectivo ajuste lineal.

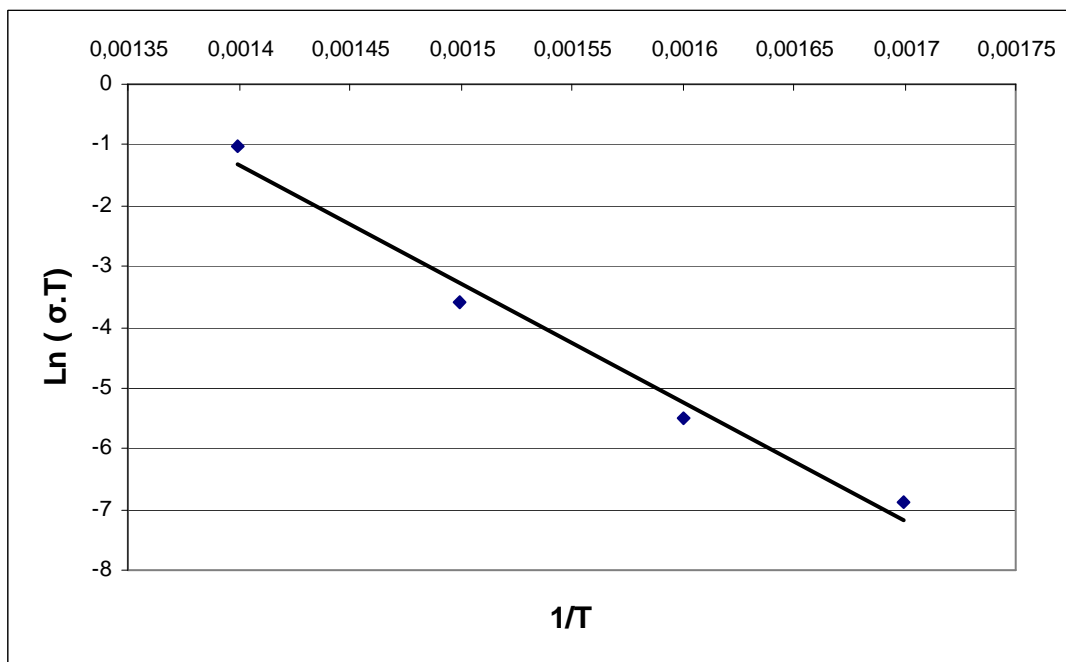


Fig. 3.21: Ajuste del Gráfico de Arrhenius para el sistema $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$

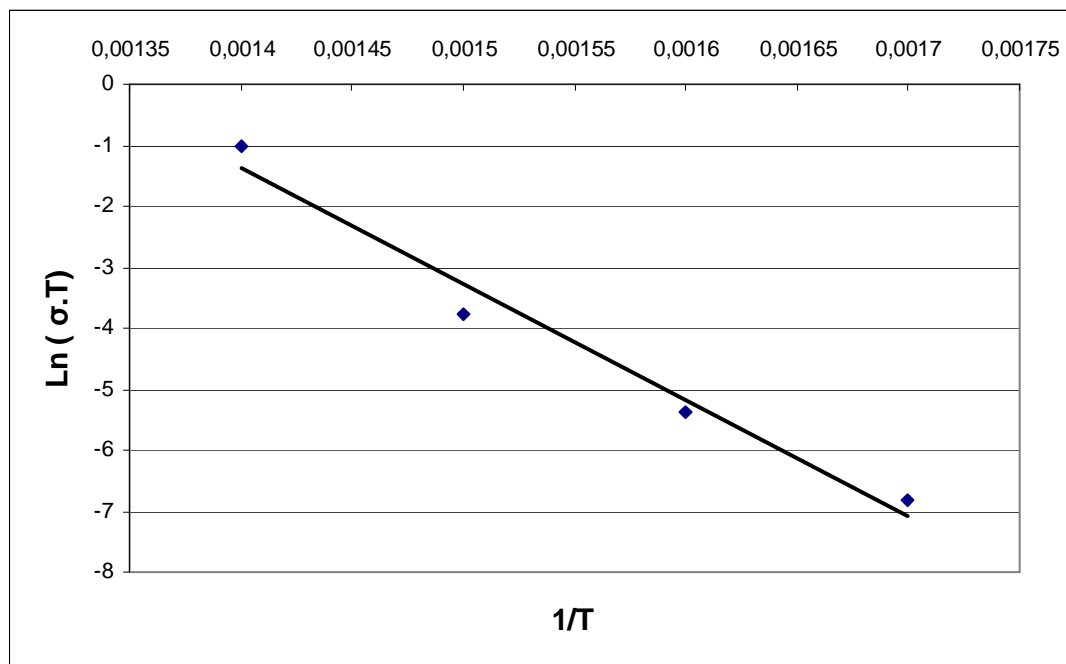


Fig. 3.22: Ajuste del Gráfico de Arrhenius para el sistema $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

En la tabla 3.8. aparecen los valores de las energías de activación para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ obtenidos a partir de los gráficos de Arrhenius anteriores.

Tabla 3.8: Energía de activación para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

SISTEMA	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (eV)
$\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	1.68
$\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$	1.64

Los valores de energía de activación son prácticamente iguales, lo que de alguna forma confirma lo expresado al inicio del apartado 3.3: estas dos composiciones tienen un comportamiento eléctrico similar como similar es su microestructura, a

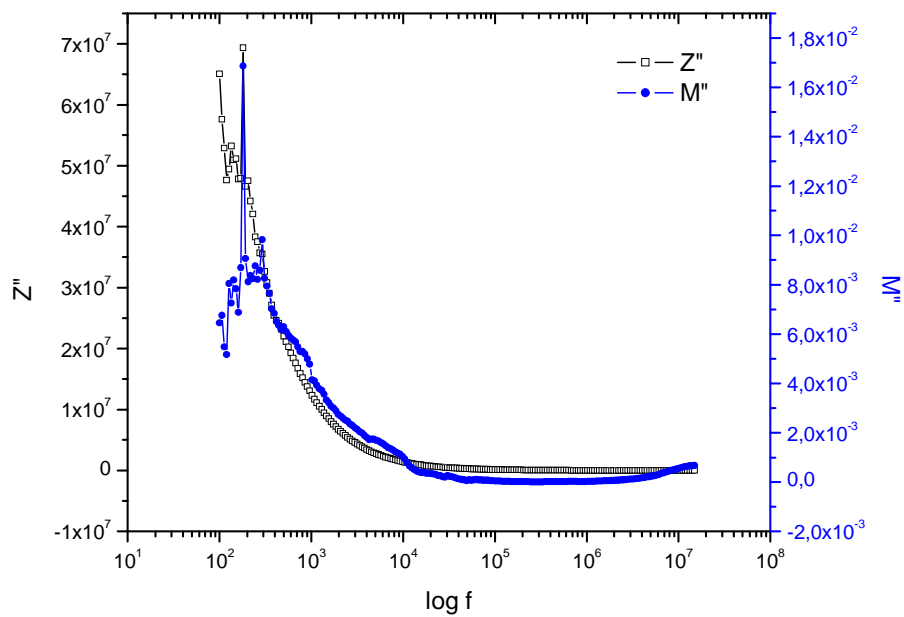
pesar de la diferente concentración relativa entre el Sn y el Ti. Si el mecanismo de conducción iónica es el mismo, entonces puede decirse que principalmente debe ocurrir por difusión de vacantes de oxígeno, algo que es común en los dos materiales.

3.3.2. SISTEMA $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$

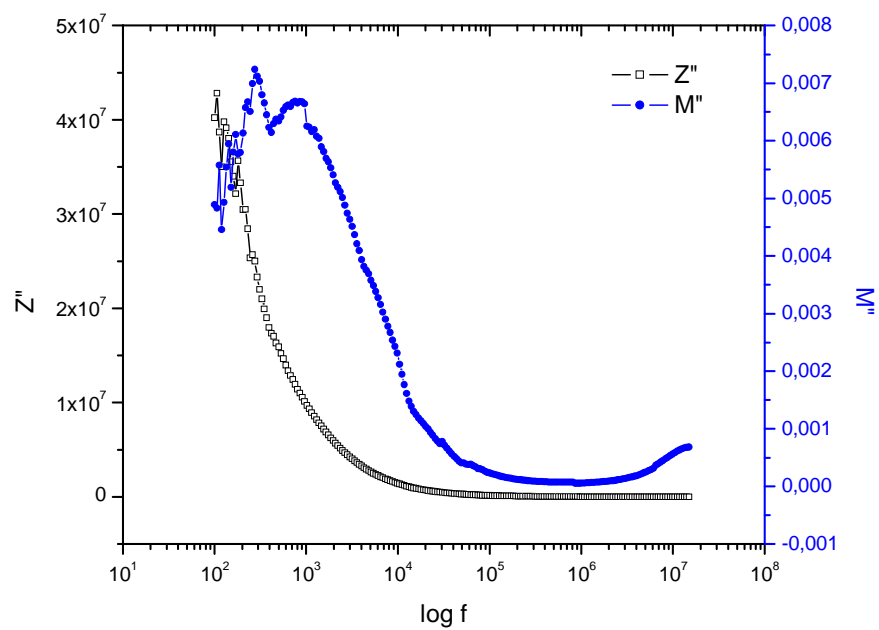
El material de composición $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ se ha estudiado por separado porque puede apreciarse de la figura 3.13(b) que los datos obtenidos no forman una semicircunferencia única como en el caso de los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.

Al igual que para los sistemas estudiados anteriormente, se realizará un breve análisis de los formalismos de impedancia imaginaria y módulo eléctrico imaginario en función de la frecuencia. Como parte de un procedimiento general en la técnica de espectroscopía de impedancia compleja, es importante transformar los datos entre diferentes formalismos y analizarlos de varias formas para encontrar desviaciones de la respuesta ideal [22].

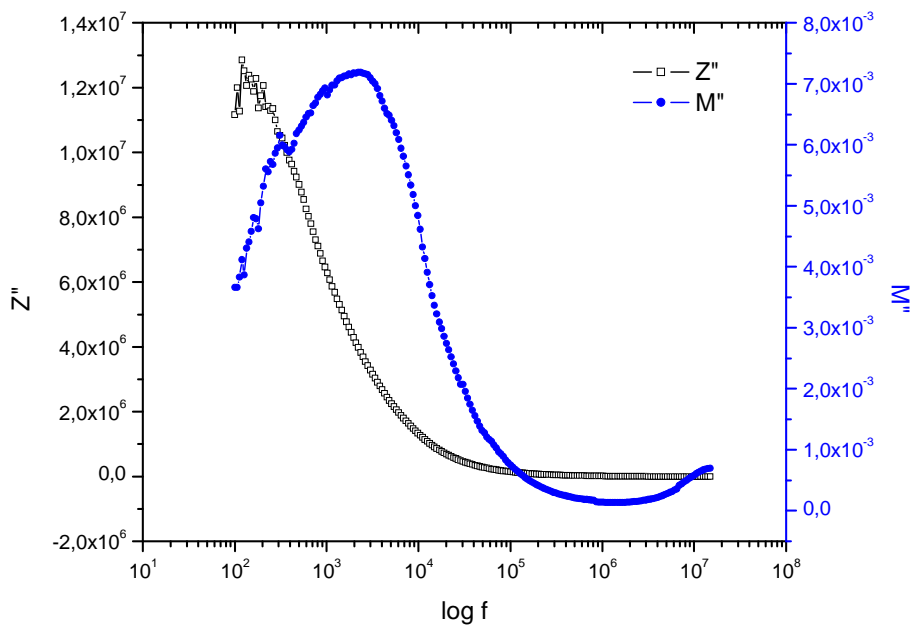
Para el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, en la representación gráfica de impedancia imaginaria y módulo imaginario en función del $\log f$, presentado en la figura 3.23, los picos y en general las curvas no están completamente definidas a baja temperatura. De hecho, las curvas se han formado por completo solo a 450°C , lo que nos permite apreciar las diferentes posiciones de los picos de Z'' y M'' . El pico impedancia se ha desplazado ligeramente hacia las bajas frecuencias, mientras que el pico de módulo se encuentra hacia las altas. Por lo tanto, este sistema no se puede considerar como ideal, en el sentido de representarse con un único circuito RC en paralelo.



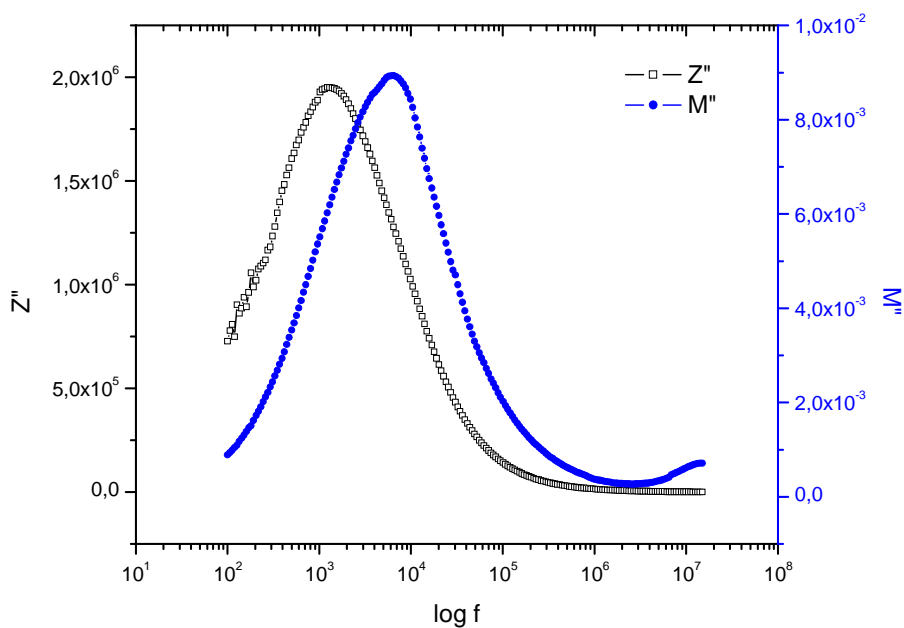
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3.23: Z'' y M'' en función $\log f$ para el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C

La identificación de un circuito equivalente apropiado para representar las propiedades eléctricas de un material es esencial como un paso hacia un completo entendimiento de sus propiedades. Esto es particularmente así en materiales que son eléctricamente heterogéneos y donde la respuesta de impedancia de una región se solapa, en el dominio de la frecuencia, con la respuesta de otras regiones, dando lugar a una respuesta compuesta. Para un análisis de un circuito equivalente, las respuestas de las diferentes regiones deben ser caracterizadas separadamente [22]. En general, es posible encontrar más de un circuito equivalente que simule la respuesta de impedancia de un sistema y no existe un método establecido para elegir el correcto, pero conociendo las propiedades que posee el material bajo estudio se puede elegir el más adecuado.

De acuerdo con la figura 3.13(b), la respuesta de impedancia para el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, puede considerarse geoméricamente como dos semicircunferencias solapadas, y por lo tanto el circuito equivalente para realizar el ajuste podría ser el mostrado en la figura 3.24.

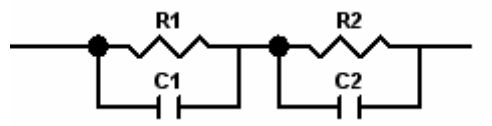
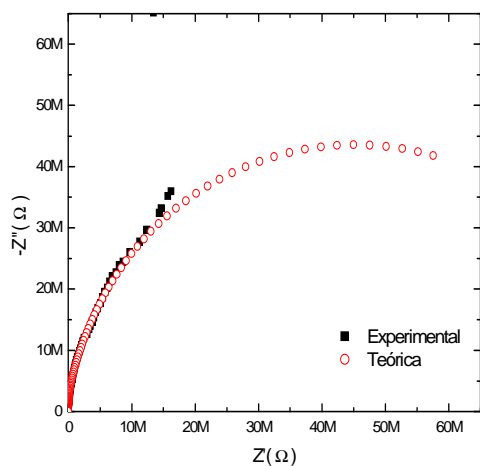


Fig 3.24: Circuito equivalente utilizado para realizar el ajuste del sistema cerámico $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$

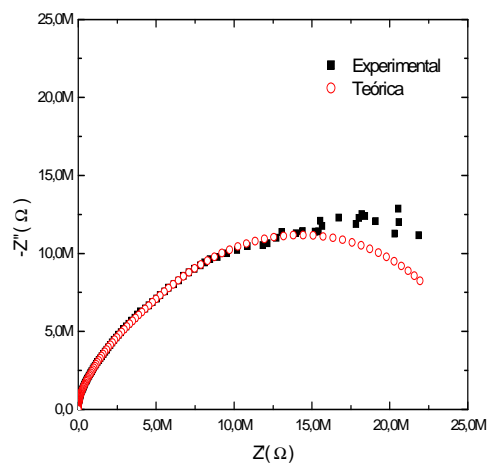
Cada una de las partes de este circuito corresponde a la contribución a la conductividad de dos fases del sistema, que podrían ser grano y borde de grano. Sin embargo, recordando la microestructura de este sistema que se analizó en el apartado 3.2., las contribuciones posiblemente corresponden a las dos fases que se formaron después de la descomposición espinodal que sufrió el sistema.

En la figura 3.25 se presenta el ajuste realizado para la impedancia por medio del programa ZVIEW. No se ha incluido la respuesta para la temperatura de 250°C

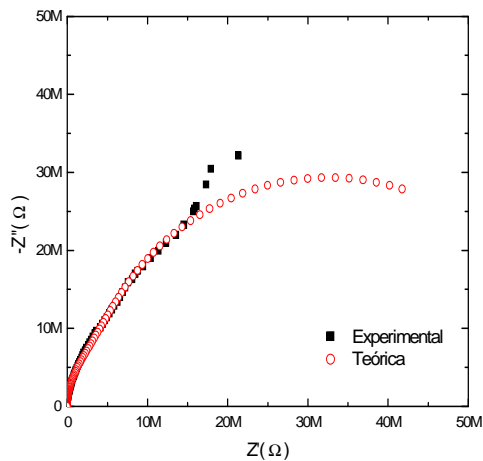
debido a que los puntos obtenidos están muy dispersos y no son suficientes para realizar el ajuste planteado.



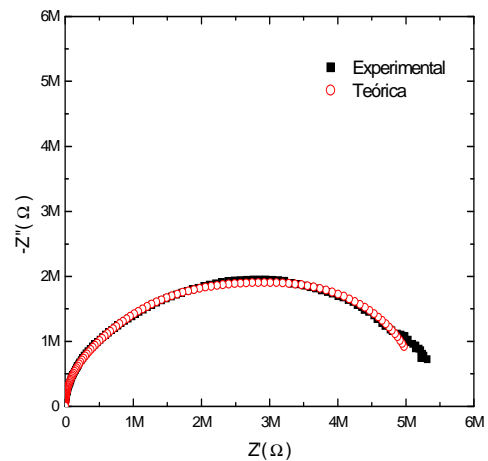
(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 3.25: Ajuste de las curvas de impedancia por medio del programa ZView para el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C y (d) 450°C.

Los valores de resistencia y capacitancia para las dos fases del sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ obtenidos a partir del ajuste realizado se presentan en la tabla 3.9.

Tabla 3.9: Valores de resistencia y capacitancia obtenidos por medio del ajuste realizado en el programa ZView para el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$

SISTEMA $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$				
	RESISTENCIA		CAPACITANCIA	
TEMPERATURA [°C]	R₁ [Ω]	R₂ [Ω]	C₁ [F]	C₂ [F]
300	3.14E+06	9.78E+07	5.57E-11	1.43E-11
350	3.01E+06	4.87E+07	2.99E-11	1.82E-11
400	2.58E+06	2.11E+07	1.90E-11	2.69E-11
450	2.08E+06	2.56E+06	2.74E-11	9.26E-11

En primer lugar se han calculado los valores de los tiempos de relajación dieléctrica de las dos fases presentes en este sistema. Sus valores se encuentran en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Valores de relajación dieléctrica para el sistemas $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ a diferentes temperaturas para las dos fases presentes.

SISTEMA $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$				
FASE 1				
TEMPERATURA [°C]	R₁ [Ω]	C₁ [Ω]	τ [s]	ω_{max} [Hz]
300	3.14E+06	5.57E-11	1.74E-04	5.71E+03
350	3.01E+06	2.99E-11	8.98E-05	1.11E+04
400	2.58E+06	1.90E-11	4.91E-05	2.04E+04
450	2.08E+06	2.74E-11	5.71E-05	1.75E+04

FASE 2				
TEMPERATURA [°C]	R₂ [Ω]	C₂ [Ω]	τ [s]	ω max [Hz]
300	9.78E+07	1.43E-11	1.40E-03	7.15E+02
350	4.87E+07	1.82E-11	8.86E-04	1.13E+03
400	2.11E+07	2.69E-11	5.67E-04	1.76E+03
450	2.56E+06	9.26E-11	2.37E-04	4.22E+03

Mayoritariamente, el tiempo de relajación τ disminuye con el incremento de temperatura en las dos fases, por lo tanto, como era de esperarse, la temperatura ayuda al proceso de polarización. Además, el valor de τ para las dos fases a cualquier temperatura se encuentra en el mismo orden de magnitud. Este hecho nos ayuda a explicar el solapamiento de las curvas, puesto que las constantes de tiempo de varios procesos deben ser al menos diferentes en dos órdenes de magnitud para representar semicircunferencias individuales [18].

Con los valores de resistencia y capacitancia obtenidos corresponde calcular la energía de activación de las dos contribuciones de este sistema. Para esto se calcula la conductividad para cada temperatura de cada una de las fases, valiéndose de la expresión 3.1. En la tabla 3.11 se resumen los valores obtenidos.

Tabla 3.11: Conductividad de las dos fases presentes en el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$

SISTEMA $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$		
	Fase 1	Fase 2
TEMPERATURA [°C]	Conductividad (Siemens/metro)	Conductividad (Siemens/metro)
300	1.06E-05	2.40E-07
350	1.11E-05	6.82E-07
400	1.29E-05	1.58E-06
450	1.60E-05	1.30E-05

Se observa que con el incremento de temperatura se obtiene un incremento de la conductividad, característica de una conducción por iones.

Como se realizó anteriormente, de acuerdo con la ecuación 3.3., se puede obtener el valor de E_a a partir del valor de la pendiente del gráfico de Arrhenius. En la figura 3.26 se presentan los ajustes realizados para cada fase.

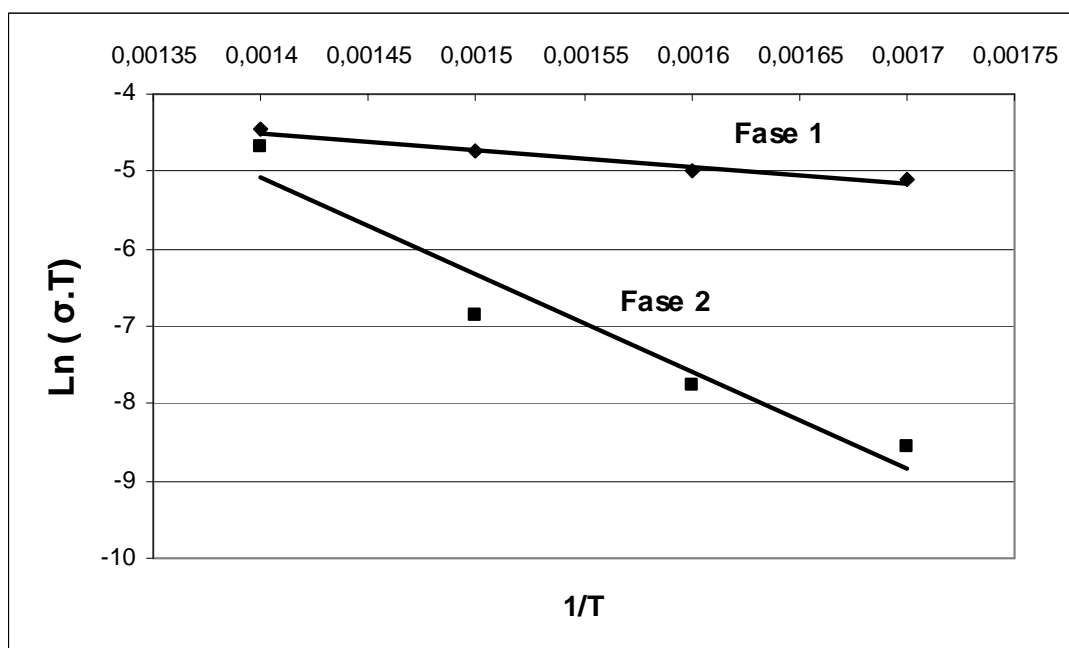


Fig. 3.26: Ajuste del Gráfico de Arrhenius para el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$

En la tabla 3.12 se presentan los valores de las energías de activación de las dos fases presentes en el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$.

Tabla 3.12: Energías de activación del sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$

	ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (eV)
Fase 1	0.19
Fase 2	1.08

3.3.3. DISCUSIÓN SOBRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS A TRAVÉS DEL ANÁLISIS DE DATOS DE IMPEDANCIA

Se puede afirmar que los sistemas $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, son conductores donde el mecanismo de conducción eléctrica se activa al incrementar la temperatura, es decir, son conductores iónicos preponderantemente.

Debido a las similares características químicas y estructurales del SnO_2 y del TiO_2 , se podría decir que la formación de una solución sólida no llevaría a la formación de defectos estructurales, tales como vacantes o átomos intersticiales, responsables de una posible conducción iónica. De acuerdo con lo revisado en el apartado 1.2, el SnO_2 y el TiO_2 poseen una estructura similar; los radios iónicos del Ti y del Sn son similares y los átomos tienen igual valencia. Sin embargo, al incrementar la temperatura se generan defectos puntuales que dan origen a una conducción eléctrica. Estos defectos pueden ser vacantes de oxígeno y átomos intersticiales especialmente de titanio [25].

Las energías de activación obtenidas para los sistemas cerámicos $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ son altas debido a que inicialmente los defectos son escasos y, por lo tanto, el mecanismo de conducción debe sobrepasar un alto valor energético. Además, cabe nuevamente mencionar que las microestructuras de estos sistemas presentan regiones de nucleación – crecimiento que seguramente afectan a la difusión de iones.

De acuerdo con la figura 3.27., que representa el gráfico de Arrhenius para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, se puede claramente observar que los mecanismos de conducción son los mismos para los sistemas con mayor cantidad de estaño y con mayor cantidad de titanio. Esto también se puede comprobar con los valores de energía de activación obtenidos (Tabla 3.8).

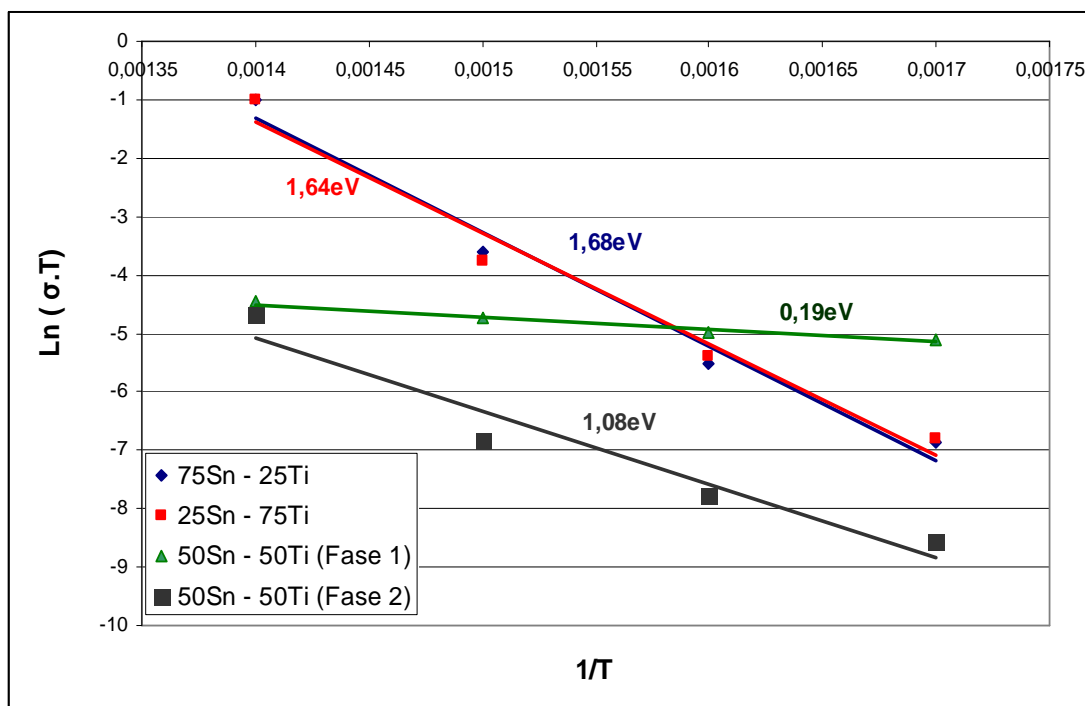


Fig. 3.27. Representación de Arrhenius para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

El sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ presenta dos contribuciones al mecanismo de conducción. De acuerdo con el modelo de capas, estudiado en el capítulo uno, cada contribución correspondería a cada una de las fases presentes en este sistema, que podrían ser grano y borde de grano o las fases que se formaron luego de la descomposición espinodal.

En el artículo de García Belmonte [25], donde estudia la difusión anómala en el dióxido de titanio se encuentra que la conductividad de este material está en el orden de magnitud entre 10^{-5} y 10^{-8} (s/m). Al identificar estos valores en el gráfico de Arrhenius (Fig. 3.27) se observa que la fase 2 tiene una conductividad en este intervalo de magnitud. De acuerdo con esta similitud, podría concluirse que la fase 2 corresponde a aquella con mayor cantidad de titanio, mientras que la fase 1 corresponde a aquella rica en estaño. Y por lo tanto las dos fases que contribuyen a la conductividad son aquellas que se formaron luego del proceso de descomposición espinodal.

3.3.4. ANÁLISIS DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA

Al analizar la conductividad eléctrica de los materiales conductores iónicos se observa un comportamiento común alejado de la respuesta ideal [16]. Este comportamiento general fue conocido por Jonscher, que lo llamó “respuesta dinámica universal” [26].

La conductividad eléctrica de los materiales estudiados, calculada a partir de los arcos de impedancia compleja, corresponde prácticamente a la condición de corriente continua. ¿Cómo dependen la conductividad y la constante dieléctrica del material con la frecuencia del campo eléctrico aplicado?

En materiales reales, particularmente iónicos, es frecuente que la conductividad no sea perfectamente constante, sino que muestre una dependencia potencial con la frecuencia, de manera que la parte real de la conductividad puede expresarse como [27]:

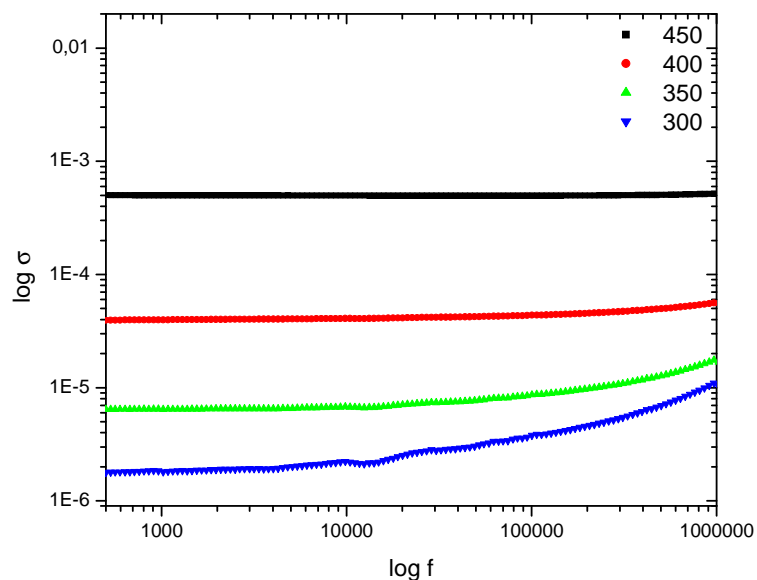
$$\sigma'(\omega) = K\omega^p + A\omega^n, \quad (3.4)$$

con un exponente p cuyo valor es muy pequeño y comprendido entre 0 y 0.1, y un exponente n habitualmente comprendido entre 0.6 y 1 [16].

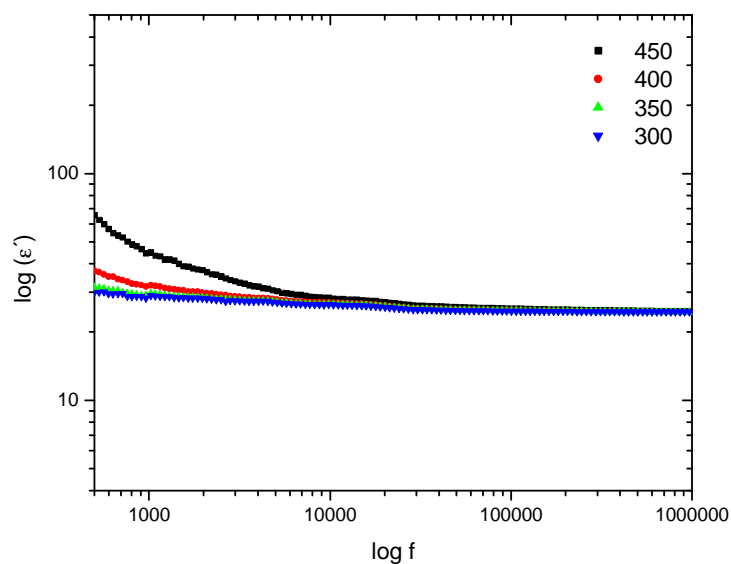
El comportamiento dispersivo de la conductividad a baja frecuencia se le conoce como ALFD (siglas en inglés de Dispersión Anómala a Baja Frecuencia), y realmente es frecuente que aparezca en los conductores iónicos, aunque su presencia es difícil de determinar a partir de la dependencia de la conductividad con la frecuencia, debido a los pequeños valores de p . Sin embargo, la existencia de ALFD implica una dispersión en la parte real de la permitividad ϵ , proporcional a $\omega^{(1-p)}$ [27].

Mientras que la presencia de un exponente p distinto de cero puede pasar desapercibida en una representación de la parte real de la conductividad, resultará fácilmente identificable en la parte real de la permitividad. Por el contrario, la aparición del régimen dispersivo a alta frecuencia caracterizado por el exponente n se aprecia mejor en una representación de la parte real de la conductividad.

En las figuras 3.28, 3.29 y 3.30 se muestra la dependencia de la parte real de la conductividad y de la parte real de la permitividad, a distintas temperaturas, para las composiciones $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$.

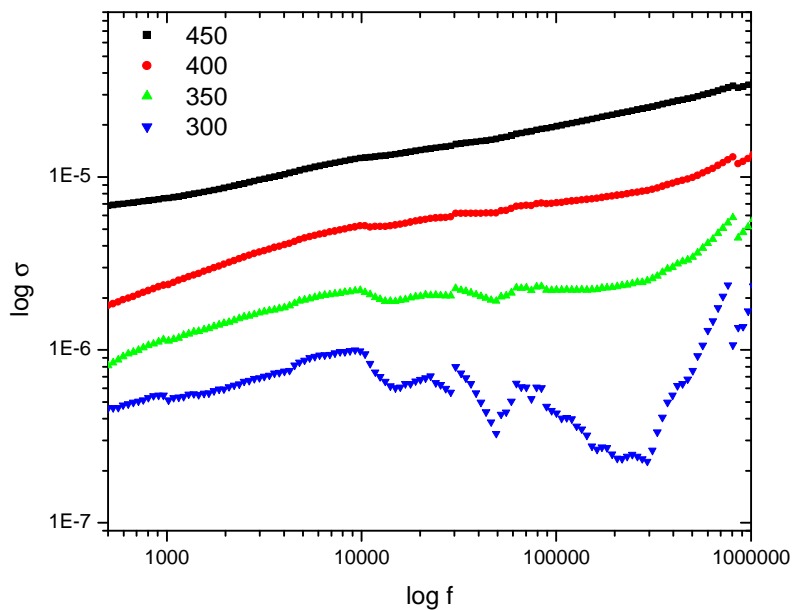


(a)

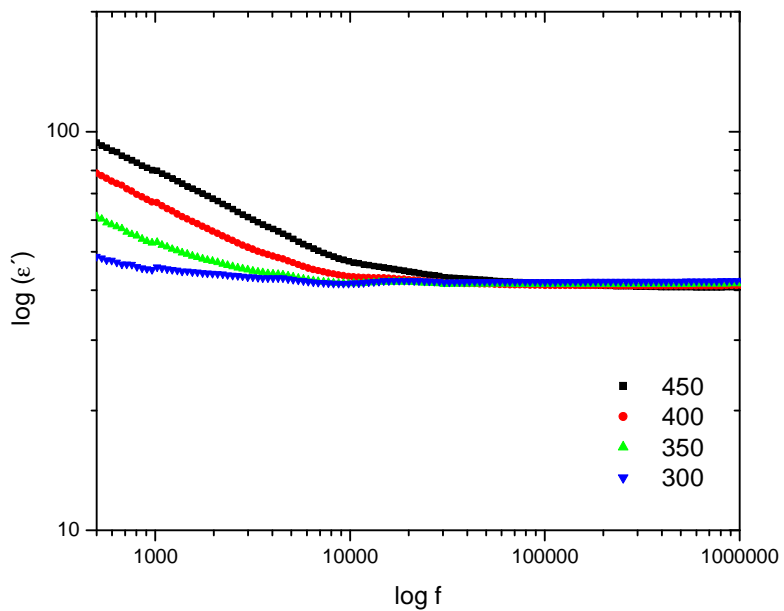


(b)

Fig. 3.28: Dependencia con la frecuencia de la parte real de (a) la conductividad y (b) de la constante dieléctrica de $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ a 300°C, 350°C, 400°C y 450°C.

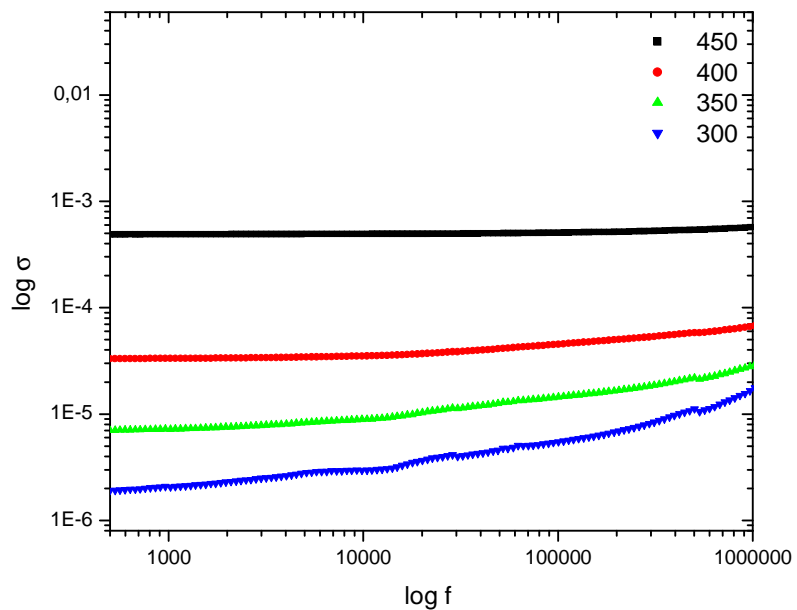


(a)

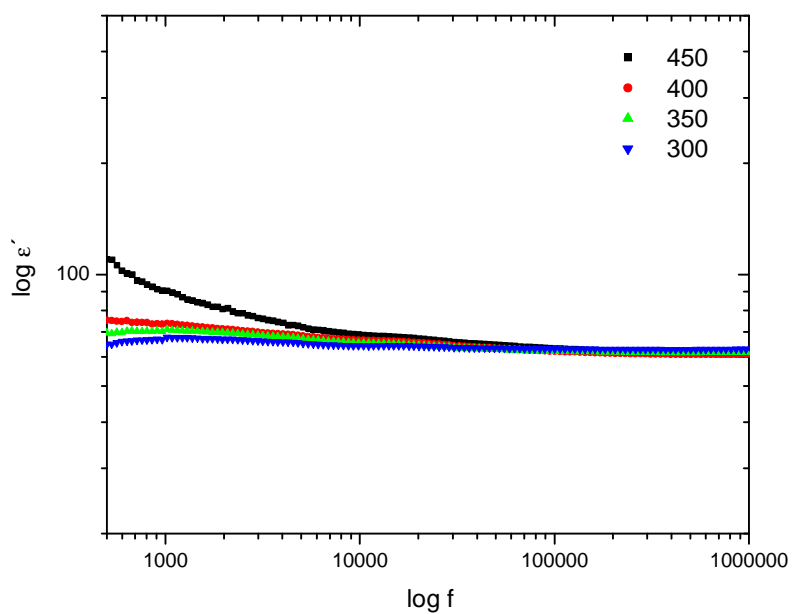


(b)

Fig. 3.29: Dependencia con la frecuencia de la parte real de la (a) la conductividad y (b) de la constante dieléctrica de $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ a 300°C, 350°C, 400°C y 450°C.



(a)



(b)

Fig. 3.30: Dependencia con la frecuencia de la parte real de (a) la conductividad y (b) de la constante dieléctrica de $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ a 300°C, 350°C, 400°C y 450°C.

Al analizar la parte real de la conductividad en función de la frecuencia para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ se hace evidente la dependencia potencial a altas frecuencias. Como se observa en los análisis anteriores, la respuesta de estos dos sistemas es muy semejante, y puede apreciarse que con el incremento de la temperatura la dispersión a alta temperatura va desapareciendo. Con respecto a la respuesta de la permitividad real en función de la frecuencia, para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ se aprecia que al incrementar la temperatura la dispersión también crece y con ella la pendiente que la cuantifica.

Con respecto al sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$, en la figura 3.29(a) de la conductividad en función de la frecuencia, se observa que si bien las curvas no se encuentran bien definidas, existe una dispersión en todo el rango de frecuencias estudiado, consecuencia quizá de la presencia de las dos fases en la microestructura. Con respecto a la respuesta de permitividad real en función de la frecuencia, en la figura 3.29(b) se aprecia claramente la dispersión a baja frecuencia que presenta el sistema.

Habitualmente, cuando se analiza la conductividad iónica en el dominio de la frecuencia, se utiliza el formalismo de conductividad compleja o el de permitividad compleja. Es equivalente elegir cualquiera de las dos expresiones.

Si se utiliza la representación en términos de la conductividad, se puede escribir la respuesta del material de acuerdo con la expresión [26]:

$$\sigma^*(\omega) = A(i\omega)^p + B(i\omega)^n + i\omega\varepsilon_\infty \quad (3.5)$$

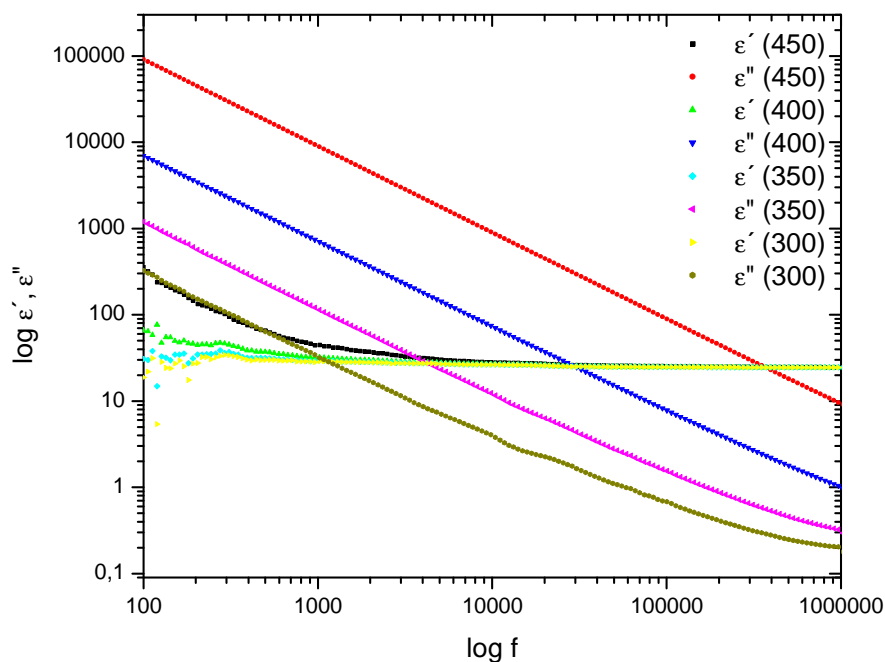
donde ε_∞ representa el valor de permitividad eléctrica a altas frecuencias.

Como puede apreciarse en las figuras 3.28(b), 3.29(b) y 3.30(b), la conducción iónica se manifiesta como dependencias potenciales decrecientes, con la existencia de un valor límite de la permitividad ε_∞ a altas frecuencias, que se puede entender como la polarización que presenta el material como respuesta a un campo aplicado sobre sí. Dichas figuras permiten determinar los valores de ε_∞ para los sistemas $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$. Las intersecciones con el eje de las ordenadas para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y

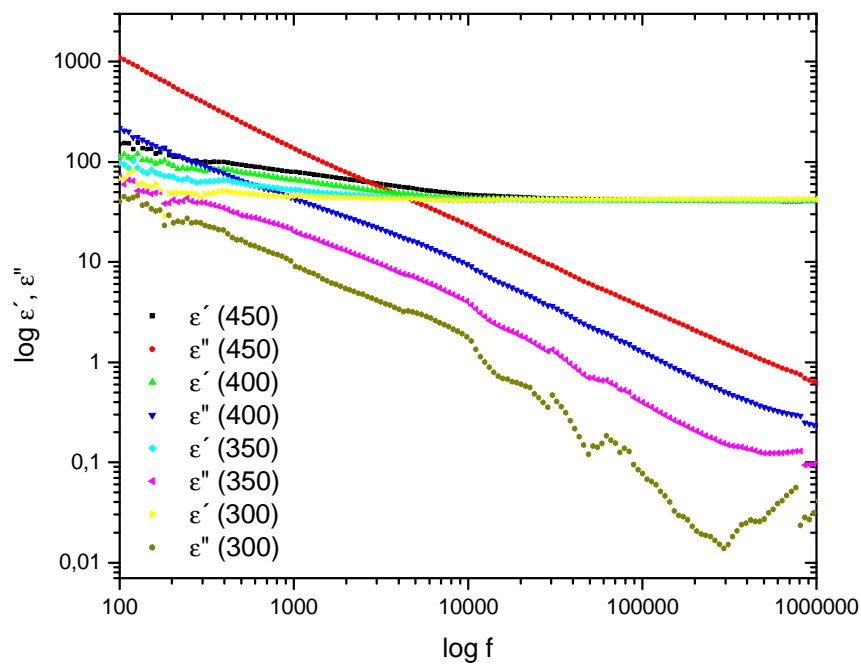
$\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ son 0.28, 0.42 y 0.7, respectivamente. Por lo tanto los valores de ϵ_∞ son, respectivamente, 1.687×10^{-11} F/m, 2.3288×10^{-11} F/m y 4.4375×10^{-11} F/m.

Analizar la permitividad de un material es importante porque es un parámetro que determina la capacidad de un material para polarizarse en respuesta a un campo eléctrico aplicado. Aunque los valores se encuentran en el mismo rango de magnitud, se puede concluir que a medida que incrementa la cantidad de estaño en la solución sólida $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, disminuye la capacidad de polarización del material y por lo tanto el valor de la permitividad.

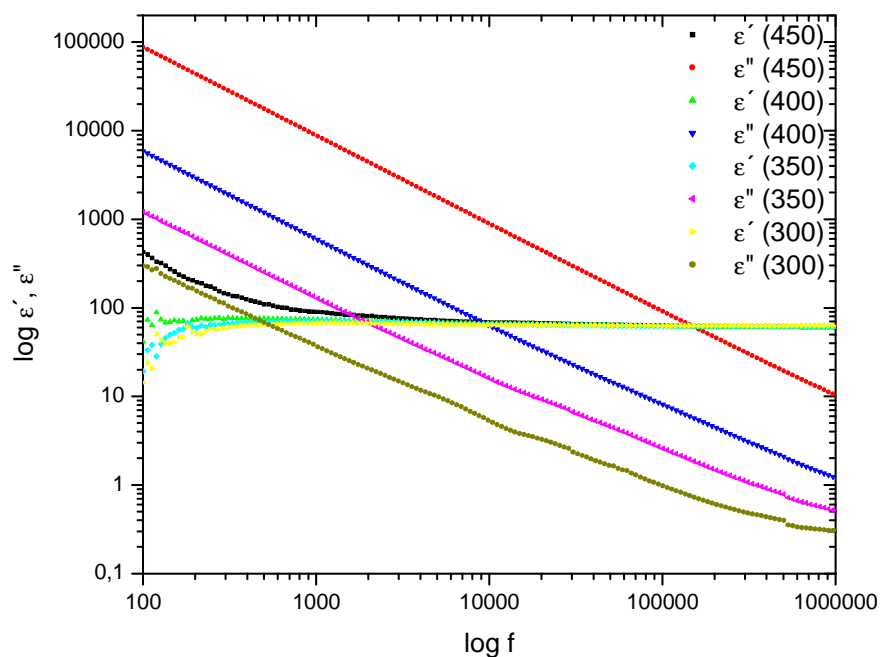
Las figuras 3.31(a), 3.31(b) y 3.31(c) presentan a los valores de ϵ' , ϵ'' en función de la frecuencia f , para los 3 sistemas estudiados a distintas temperaturas.



(a)



(b)



(c)

Fig 3.31. Dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la permitividad a 300°C, 350°C, 400°C y 450°C para los sistemas (a) $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, (b) $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y (c) $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

Como ya se ha mencionado con anterioridad, se distingue claramente que ϵ' es aproximadamente constante, con una ligera variación a frecuencias bajas y una pequeña dependencia con la temperatura, mientras tiende al valor constante ϵ_∞ a altas frecuencias. Este valor de permitividad coincide en general con los valores reportados de polarización del grano de los materiales [25], por lo que su valor permitiría determinar una característica directa de los materiales bajo estudio. En la zona de baja frecuencia del espectro, las partes real e imaginaria de la permitividad de las tres composiciones podrían ajustarse por medio de líneas rectas. Esto es muestra del denominado fenómeno de dispersión de baja frecuencia que ya se mencionó al estudiar la conductividad. Sin embargo, aunque ϵ' ya alcanzó su valor límite ϵ_∞ , el espectro de ϵ'' aún presenta una dependencia inversamente proporcional con la frecuencia. Este comportamiento se mantiene con el incremento de la temperatura.

Estos diagramas nos permiten encontrar la frecuencia de cruce ω_p que se puede entender como aquella a la cual las especies iónicas sufren una transición entre dos regímenes de difusión [25]. El inverso de esta frecuencia nos da un tiempo

característico del proceso de conducción $\tau_p = \frac{1}{\omega_p}$ de forma que para frecuencias

menores que ω_p o tiempos mayores que τ_p los iones están en un régimen de conducción de largo alcance. Igualmente, para frecuencias mayores que ω_p o tiempos menores que τ_p los iones están saltando a posiciones cercanas por lo que la conducción es de corto alcance [16]. Las frecuencias encontradas por el cruce de las curvas de permitividad real y permitividad imaginaria, también se pueden calcular con la frecuencia que corresponde al máximo de la parte imaginaria del módulo eléctrico M'' . La tabla 3.13. da los valores aproximados de ω_p para los tres sistemas estudiados en este trabajo.

Tabla 3.13. Valores de frecuencia de cruce para los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$

	$\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$	$\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$	$\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$
300°C	1000Hz	-	500Hz
350°C	4000Hz	-	2000Hz
400°C	30000Hz	400Hz	9000Hz
450°C	400000Hz	3000Hz	300000Hz

Aunque las respuestas de los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ presentan un comportamiento similar, al analizar la frecuencia de cruce se aprecia que el sistema con mayor cantidad de estaño posee valores de ω_p más elevados. Para el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ a temperaturas bajas, no se ha podido determinar el valor de ω_p porque las curvas no están completamente definidas.

Como conclusión, se puede decir que estos sistemas tienen dos tipos mecanismos de conducción. Uno a bajas frecuencias donde la conductividad es de largo alcance y puede estar condicionada por la estructura cristalina y la microestructura; en cambio a grandes frecuencias la conductividad es de corto alcance y puede estar condicionada por los defectos puntuales de la red cristalina, es decir, por vacantes de oxígeno o iones intersticiales. La frecuencia de corte da el límite para la transición entre estos dos tipos de conducción.

Que la composición con más titanio posea menores valores de ω_p , significaría que iones intersticiales de titanio forman parte activa en el proceso de conducción, haciendo que el tipo de difusión sea diferente a menores frecuencias donde los iones de Ti son escasos.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

- Los sistemas $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ con $x=0.75$, 0.50 y 0.25 , no presentan características varistoras cuando son procesados por medio del método de mezcla de óxidos y sinterizados a 1450°C por 2 horas con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Con el procedimiento seguido para procesar las muestras cerámicas de $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ se obtuvieron sistemas que no son completamente homogéneos. Específicamente, los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ presentan separación de fases por procesos de nucleación-crecimiento en ciertas regiones de la muestra. Por otro lado, el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ presenta dos fases marcadas y estructura laminar sobre algunos granos, como resultado de la separación de fases por procesos de descomposición espinodal.
- A mayor concentración de TiO_2 en la solución sólida $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, se logra mayor densificación durante la sinterización, lo que lleva a un mayor tamaño de grano y a la disminución de la porosidad.
- El mecanismo de conducción de los sistemas cerámicos $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ con $x=0.75$, 0.50 y 0.25 , se activa al aumentar la temperatura. A temperatura

ambiente no presentan respuestas definidas de tensión-corriente ni de impedancia.

- Los sistemas $\text{Sn}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_2$ y $\text{Sn}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_2$ presentan una respuesta de impedancia casi idéntica, condicionada quizá por las propiedades conductoras del interior de grano. Por otro parte el sistema $\text{Sn}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_2$ presenta una respuesta de impedancia diferente a la de los dos sistemas anteriores y comprende la contribución de dos fases, seguramente las que se producen como resultado de la descomposición espinodal. Según lo estudiado, la conductividad eléctrica de estos sistemas está fuertemente condicionada por la microestructura.
- Al analizar la respuesta de la conductividad en función de la frecuencia se puede concluir que los tres sistemas presentan dos mecanismos de conducción diferentes. A bajas frecuencias la conductividad es de largo alcance y puede estar condicionada por la estructura y la microestructura. A grandes frecuencias, la conductividad esta condicionada quizá por defectos puntuales de la red cristalina, que por los valores de frecuencia de transición ω_p obtenidos, son iones intersticiales de titanio principalmente.

4.2. RECOMENDACIONES

- Se recomienda el estudio de las características eléctricas y microestructurales del sistema cerámico $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ sinterizado a diferentes velocidades de calentamiento y enfriamiento. En vista de que las condiciones bajo las cuales se forma un sistema son muy influyentes en los resultados finales, la diferencia de la velocidad de calentamiento y enfriamiento con respecto al presente trabajo, podría llevar a condiciones más estables.

- Se recomienda realizar el ajuste de Rietveld de los datos tomados por difracción de rayos X en este trabajo, para obtener los valores de los parámetros de red.
- Se recomienda realizar el estudio del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ dopado con Niobio o Cobalto. Debido a que al realizar este dopaje con el SnO_2 o el TiO_2 puro se mejoran las características varistoras, se podría analizar cuál es la influencia que tiene este proceso sobre la solución sólida.
- Para realizar un análisis de espectroscopia de impedancia compleja más completo del sistema $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, se recomienda tomar datos en un mayor rango de temperatura.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Leite E.R., Varela J.A., Longo E., "A new interpretation for the degradation phenomenon of ZnO varistors", *Journal of Materials Science*, **27**, 5325-5329, 1992.
- [2] Cassia-Santos M.R., Sousa V.C., Oliveira M.M., Sentato F.R., Bacelar W.K., Gomes J.W., Longo E., Leite E.R., Varela J.A., "Recent research developments in SnO₂ – based varistors", *Materials Chemistry and Physics*, **90**, 1-9, 2005.
- [3] Cassia-Santos M.R., Sousa V.C., Oliveira M.M., Bueno P.R., Bacelar W.K., Orlandi M.O., Barrado C.M., Gomes J.W., Longo E., Leite E.R., Varela J.A., "Cerâmicas eletrônicas à base de SnO₂ e TiO₂" *Cerâmica*, vol **47**, n. 303, 2001.
- [4] Sensato F., Custodio R., Longo E., Beltrán A., Andrés J., "Electronic and structural properties of Sn_xTi_{1-x}O₂ solid solution: a periodic DFT study", *Catalysis Today*, **85**, 145-152, 2003.
- [5] WEBELEMENTS, Solid State Structure: tin oxide and titanium oxide, URL: <http://www.webelement.com>.
- [6] Bueno P.R., Leite E.R. , Bulhões L.O.S., Longo E., Paiva Santos C.O., "Sintering and Mass Transport Features of (Sn,Ti)O₂", *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 887-896, 2003.
- [7] Sousa V.S., Cassia-Santos M.R., Barrado C.M., Bomio M.R.D., Leite E.R., Varela J.A., Longo E., "Effect of atmosphere on the electrical properties of TiO₂-SnO₂ varistor systems", *Journal of Materials Science: Materials in electronics*, **15**, 665-669, 2004.
- [8] Park M., Mitchell T.E., Heuer A.H., "Subsolidus Equilibria in the TiO₂-SnO₂ System", *Journal of the American Ceramic Society*, **58**, 43–47, 1875.

- [9] Yuan T.C., Virkar A.V., "Kinetics of Spinodal Decomposition in the $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ System: The Effect of Aliovalent Dopants", *Journal of the American Ceramic Society*, **71 (1)**, 12-21, 1988
- [10] Nambu S., Sato A. Sagala D.A., "Computer Simulation of Kinetics of Spinodal Decomposition in the Tetragonal $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ System", *Journal of the American Ceramic Society*, **75 [7]**, 1906-1913, 1992.
- [11] Dinámica de separación de fases, URL: <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fisicoteoricamateria.com>
- [12] Fernández P., "Separación de fases: descomposición espinodal", Departamento de Física de Materiales, Físicas, UCM.
- [13] Kurz W., Mercier J., Zambelli G., "Introduction à la Science des Matériaux", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Segunda Edición, 1991.
- [14] Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R., "Introduction to Ceramics", Second Edition, John Wiley, 1976.
- [15] Flevaris N.K., "Spinodal Decomposition in Tetragonal System: $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, **70**, 301-304, 1987.
- [16] Rivera A.C., "Movilidad iónica en conductores superiónicos: movilidad local, percolación y relajación vibracional", Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, (2003).
- [17] Macdonald Ross, "Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems", New York, John Wiley & Sons, 1987
- [18] Jiang S.P., Love J.G., Badwal, "Electrochemical Techniques in Studies of Solid Ionic Conductors", *Key Engineering Materials*, **125-126**, 81-132, 1997.
- [19] GAMRY Instruments, "Electrochemical Impedance Spectroscopy Primer", URL: www.gamry.com.
- [20] Marquez V., "Propiedades eléctricas y modelaje de la barrera de potencial del sistema varistor en base a $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ ", Tesis doctoral, Universidad Estadual Paulista, Instituto de Química, 2005.

- [21] Stubican V.S y Schultz A.H., "Phase separation by Spinodal Decomposition in the Tetragonal System", J. Am. Ceram. Soc, **53**, 211 – 214, 1970.
- [22] Wu K., Mendelson K.S., "Spinodal Decomposition in the Tetragonal System", J. Chem. Phys, **58**, 2929-2933, 1973.
- [23] Albella J.M., Martinez J.M., "Física de Dieléctricos", Editorial Marcombo, España, 1984
- [24] Frutos J.F. y otros, "Introducción a la Electrocerámica", Fundación Rogelio Segovia, Ciudad Universitaria, España, 2003.
- [25] García-Belmonte G., Bisquert J., Miranzo P., "Anomalous diffusion of defects in rutile-titanium dioxide: correlation between ac conductivity and defect structures", solid State Ionics, **146**, 367-376, 2002
- [26] Jonscher A.K., "Universal relaxation law", London, Chelsea Dielectrics Press, 1996.
- [27] León C., "Relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos cristalinos", Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, (1997).
- [28] Sambrano J.R., Vasconcellos L.A., Martins J., Santos M., Longo E., Beltran A., "A theoretical analysis on electronic structure of the (110) surface of TiO₂-SnO₂ mixed oxide", Journal of Molecular Structure, **629**, 307-314, 2003.
- [29] Radecka M., Zakrzewska K., Rekas M., "SnO₂-TiO₂ solid solution for gas sensor", Sensor and Actuators B, **47**, 194-204, 1998.
- [30] Bhadeshia H.K., "Lecture 4: Thermodynamics of Diffusion: Spinodals", Material Science and Metallurgy, URL: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/mphil/MP6-4.pdf>
- [31] Bueno P.R., Pianaro S.A., Pereira E.C., Bulhoes L., Longo E., Varela J.A., "Investigation of the electrical properties of SnO₂ varistor system using impedance spectroscopy", Journal of Applied Physics, **84** [7], 3700-3705, 1998.
- [32] Hodge I.M., Ingram M.D., West A.R., "Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes", J. Electroanal. Chem., **74**, 125-1143, 1976.

- [33] Yu N., Woods J., “Electronic structure of point defects in rutile TiO₂”, *Physical Review B*, **51 [8]**, 4768-4776, 1995.
- [34] Li C.P., Wang J.F., Su W.B., Chen H.C., Wang Y.J., Zhuang D.X., “Effect of sinter temperature on the electrical properties of TiO₂-based capacitor-varistors”, *Materials Letters*, **57**, 1400-1405, 2003.
- [35] Bueno P.R., Oliveira M.M., Bacelar-Junior W.K., Leite E.R., Longo E., Garcia-Belmonte G., Bisquert J., “Analysis of the admittance-frequency and capacitance-voltage of dense SnO₂.CoO-based varistor ceramics”, *Journal of Applied Physics*, **91 [9]**, 6007-6014, 2002.
- [36] Peiteado M. “Varistores cerámicos basados en óxido de cinc”, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **44**, 77-87, 2005.