

Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO₂

A. MOSQUERA¹, J. A. VARELA², J.E. RODRÍGUEZ- PÁEZ¹.

¹Grupo CYTEMAC. Departamento de Física/FACENED
Universidad del Cauca. Calle 5 # 4-70. Popayán – Cauca / Colombia.
Tel. 57-8209800 Ext 2410. Fax 57-8209860.

²LIEC. Universidad Estadual Paulista. Instituto de Química.
Araraquara – Brasil.

La síntesis de polvos cerámicos basados en SnO₂ fue realizada a través de los métodos de coprecipitación y precursor polimérico (Pechini) y el producto obtenido fue utilizado para obtener varistores del sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al. Las partículas del polvo cerámico obtenido presentaron tamaño nanométrico y según los resultados de Difracción de Rayos X, la fase cristalina más importante presente en ellas fue SnO₂. Para determinar el comportamiento de las muestras sintetizadas frente a los tratamientos térmicos se realizó análisis térmico (ATD/TG) de las mismas. De los estudios de dilatometría, realizados a muestras prensadas previamente, se determinaron las condiciones óptimas de sinterización de esta materia prima. Las propiedades microestructurales y eléctricas de muestras sinterizadas fueron estudiadas utilizando microscopía electrónica de barrido MEB y curvas I-V. Las muestras presentaron comportamiento varistor independientemente del método de síntesis utilizado, con valores tan altos del coeficiente no-lineal como 32. La presencia de Al³⁺ favoreció la concentración de vacantes de oxígeno y el crecimiento del tamaño de grano.

Palabras clave: síntesis; Pechini; Coprecipitación; Varistor; SnO₂.

Chemical methods to obtain SnO₂ based varistors

Synthesis of SnO₂ ceramic powders was made by coprecipitation method and polymeric precursor method (Pechini) to obtain Sn-Co-Nb-Ti-Al varistor systems. The particles of the obtained ceramic powder presented nanometric size and SnO₂ was the principal crystalline phase in them according to X-ray diffraction results. To determine the behavior of the synthesized samples in front of the thermal treatments, thermal analysis (DTA/TG) were made. Dilatometric studies on previously pressed samples were carried out. The optimal conditions of sintering of this raw material were determined. Microstructures and electric properties of sintered samples were studied using scanning electron microscopy (SEM) and I-V characteristics curves. The samples presented varistor behavior independent of the synthesis method used, with high nonlinearity values as 32. The presence of Al³⁺ favored the concentration of oxygen vacancies, and the grain growth.

Keywords: Synthesis; Varistor; SnO₂; Coprecipitation; Pechini.

1. INTRODUCCIÓN

El SnO₂ es un semiconductor tipo n con una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo (1). El SnO₂ es ampliamente utilizado en la industria del vidrio (2), e igualmente puede ser usado como electrodo y como dispositivo electro-luminiscente (3). Es ampliamente conocido en el campo tecnológico por sus aplicaciones como recubrimiento, catalizador, soldadura, sensor de gas y varistor(4-6).

El SnO₂, así como el ZnO y el TiO₂ (7-8), es utilizado en la fabricación de varistores pero presenta el inconveniente de que no densifica. La máxima densificación de los cerámicos de SnO₂ se logra con la introducción de agentes densificantes como el CoO (9), el Nb₂O₅ y el MgO, principalmente. Por otro lado, el Nb₂O₅ permite incrementar la conductividad electrónica a través de la red del SnO₂ (9). Considerando el uso del SnO₂ como varistor, actualmente se investiga la adición de dopantes como el MnO₂, ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Ta₂O₅, Al₂O₃, entre otros, con el objetivo de optimizar las propiedades eléctricas de estos dispositivos; se busca obtener mayores valores de alfa (α), un adecuado campo de ruptura (E_r) y menores corrientes de fuga (I_f), con mejoras apreciables en el tiempo de respuesta

a la sobretensión y a la degradación.

Los varistores basados en óxido de estaño presentan características eléctricas altamente no lineales, similares a las de los varistores comerciales de óxido de zinc (10), con la ventaja de que la cerámica de SnO₂ presenta una sola fase cuando la concentración de dopantes es baja, facilitando el control microestructural del material, y posee elevada resistencia a la degradación (11). Además, las cerámicas de SnO₂ necesitan concentraciones bajas de dopantes para alcanzar buenas características varistoras y alta densificación (12).

Los métodos más utilizados para la obtención de polvos cerámicos de SnO₂ son los de coprecipitación, sol-gel, condensación de una fase gaseosa, "spray pyrolysis", microondas, microemulsión, precursor polimérico, ruta hidrotermal, entre otros (12). El método de coprecipitación y el de sol-gel son preferidos por la facilidad de ejecución (2,13) y por los buenos resultados obtenidos, aunque el método más prometedor para la obtención de nanopartículas de SnO₂ es el método de precursor polimérico o método Pechini (14). Este

método consiste en la formación de “quelatos” en sistemas donde sales de los cationes metálicos son disueltas en un medio acuoso que contiene un ácido carboxílico normalmente ácido cítrico; posteriormente se favorece la polimerización del sistema a través de reacciones de poliesterificación con un polialcohol, usualmente el etilenglicol.

En este trabajo se sintetizaron polvos cerámicos de SnO_2 por rutas diferentes a la tradicional mezcla de óxidos. Para obtener polvos del sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al con tamaño nanométrico se utilizaron los métodos de precursor polimérico o Pechini (PCH)(14) y coprecipitación controlada (MPC)(15). Se optimizaron los parámetros más importantes involucrados en estos procesos y con la materia prima obtenida se conformaron varistores los cuales se caracterizaron microestructural y eléctricamente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los polvos cerámicos que se utilizaron para obtener varistores basados en SnO_2 fueron sintetizados por los mencionados métodos MPC y PCH. Los precursores utilizados fueron cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Mallinckrodt), acetato de cobalto ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Aldrich), nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – Merck), óxido de titanio (TiO_2 – Aldrich), butóxido de titanio ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Ti}$ – Aldrich), utilizado para PCH, y óxido de niobio (Nb_2O_5 – Aldrich); las composiciones molares de los sistemas estudiados se indican en la tabla I.

TABLA I. COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS, EN % EN MOLES SINTETIZADAS POR MPC Y PCH.

	SnO_2	Co_3O_4	Nb_2O_5	TiO_2	Al_2O_3
SCNT05A	97.9	1	0.05	1	0.05
SCNT1A	97.85	1	0.05	1	0.1
SCNT2A	97.75	1	0.05	1	0.2

Para la obtención del polvo cerámico por MPC se partió de una solución 0.3M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a la que se le adicionó de una manera controlada NH_4OH (Mallinckrodt) para generar y/o favorecer las diferentes reacciones de hidrólisis y condensación en el sistema; la solución fue llevada hasta un valor de pH de 6,5 (15). A esta suspensión de estaño se le adicionaron las otras soluciones de Co y Al, las cuales se encontraban a un valor de pH de 9,5 y 8,0 respectivamente, que fueron determinados previamente de las curvas de valoración realizadas a cada uno de estos sistemas. Posteriormente se adicionaron las suspensiones de Ti y Nb. Esta mezcla fue vigorosamente agitada, utilizando un dispersor de alta cizalla (Ultraturrax IKA T50), y posteriormente sometida a procesos de secado en rotavapor, redispersión del sólido húmedo en agua y envejecimiento del sistema; este proceso se repitió tres veces. El sólido seco obtenido después de cumplidas estas etapas del método, se trató térmicamente a 60°C durante 12 h para obtener la mezcla de óxidos.

Para la obtención del polvo cerámico por el método Pechini se partió de una mezcla de ácido cítrico (Carlo Erba) y etilenglicol (Mallinckrodt), en una relación de masa 4:1, la cual se calentó a 70°C para favorecer la disolución del ácido cítrico en el polialcohol. A esta solución se le adicionaron los precursores de Sn, Co, Nb, Ti y Al, en solución acuosa y NH_4OH ; la mezcla se calentó entre 100 y 150°C y se obtuvo el producto de la poliesterificación del ácido cítrico

y el etilenglicol. La resina obtenida se trató térmicamente entre 200 y 300°C para eliminar el solvente y conformar los oxicarbonatos de los cationes de interés; posteriormente este material precalcinado se sometió a tratamientos térmicos entre 500 y 600°C para eliminar el material orgánico y obtener la mezcla de los óxidos de interés.

Los polvos cerámicos obtenidos, tanto por MPC como por Pechini y sin ningún tratamiento térmico, se caracterizaron utilizando Difracción de Rayos X (DRX) y análisis térmicos, ATD/TG. El polvo cerámico calcinado y molido, en un mortero de agata, fue tamizado utilizando una malla de $88\mu\text{m}$. Posteriormente, muestras en polvo fueron prensadas uniaxial e isostáticamente a presiones de 20MPa y 210 Mpa, respectivamente, obteniéndose discos de 1.5 mm de espesor. Estas muestras fueron utilizadas, inicialmente, para realizar ensayos de dilatometría, empleando el equipo NETZSCH 402E, para determinar la temperatura a la cual se logra la mayor densificación de las muestras. Otras pastillas fueron sinterizadas a la temperatura definida, en un horno tubular en atmósfera de O_2 , a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. La densidad de las muestras sinterizadas fue determinada utilizando el método de Arquímedes.

Para la caracterización microestructural, las muestras sinterizadas fueron pulidas y atacadas térmicamente, 50°C por debajo de la temperatura de sinterización, y analizadas utilizando microscopía electrónica de barrido (SM-300 TOPCON). El tamaño medio de grano fue determinado por el método de intercepción según la norma ASTM E-112. Electrodo de plata fueron depositados sobre las caras de las pastillas sinterizadas para realizar las curvas eléctricas. Las medidas de corriente tensión(I-V) se obtuvieron utilizando una fuente de alta tensión estabilizada KEITHLEY 237; el coeficiente de no-linealidad (α) se calculó realizando una regresión lineal de los puntos de una escala logarítmica alrededor de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y el campo de ruptura (E_b) se determinó a esta densidad de corriente.

3. RESULTADOS

Las figuras 1 y 2 contienen los difractogramas de las muestras obtenidas y posteriormente tratadas térmicamente a 600°C durante 1h (coprecipitación) y 2h (Pechini). Los difractogramas indican que los polvos contienen sólo casiterita SnO_2 , como fase cristalina, y no existen segundas fases.

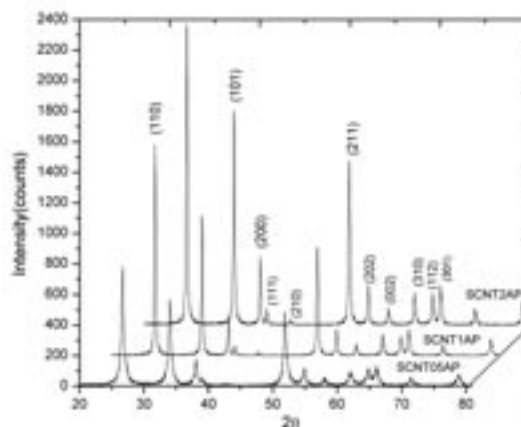


Fig. 1- Difractogramas de DRX de las muestras obtenidas por el método Pechini y tratadas térmicamente a 600°C durante 2 horas.

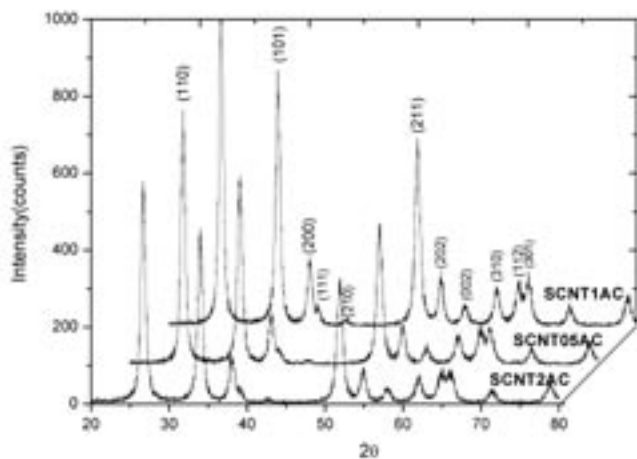


Fig. 2- Difractogramas de DRX de las muestras obtenidas por coprecipitación y tratadas térmicamente a 600°C durante 1 hora.

Observando cuidadosamente los diferentes difractogramas, es evidente que el ancho de los picos a la altura media es mayor en los difractogramas de las muestras sintetizadas por coprecipitación, figura 2, lo que indica que el tamaño de cristalito en estas muestras es menor que en las obtenidas por Pechini, figura 1; estas últimas están mejor cristalizadas.

Las curvas de TG/ATD, figura 3, muestran una gran pérdida de peso en los polvos cerámicos obtenidos por PCH debido a la eliminación del material orgánico presente en el sistema; la pérdida de masa ocurre principalmente entre 80 y los 600°C donde la muestra alcanza un peso constante de aproximadamente un 25% del valor inicial. La variación de peso en las muestras obtenidas por MPC, y tratadas térmicamente, es considerablemente menor, una pérdida de peso de aproximadamente 28% del inicial que puede ser atribuida a la eliminación de acetatos y nitratos, principalmente. Las curvas de TG/ATD de las diferentes composiciones estudiadas presentan un comportamiento similar, indicando que la concentración de los precursores de los cationes tiene poco efecto sobre el comportamiento de los sistemas estudiados frente a los tratamientos térmicos. De la figura 3 se puede definir que la temperatura de calcinación más adecuada para los polvos cerámicos es de 600°C; para los polvos cerámicos obtenidos por PCH se realizó el tratamiento durante 2 horas y de 1 hora para los obtenidos por MPC, con el fin de garantizar la total eliminación del material orgánico.

La curva de ATD correspondiente a la muestra obtenida por Pechini, figura 3(a), sólo presenta picos exotérmicos, entre 300 y 600°C, que indican la descomposición de la fase orgánica presente y la cristalización de los óxidos correspondientes. Por otro lado, para la muestra obtenida por coprecipitación (figura 3(b)) se observan dos picos endotérmicos a 80°C y 200°C que indican la eliminación del agua y el NH_3 del sistema. El pico exotérmico a 300°C representa, principalmente, la oxidación de la fase orgánica presente en el sólido; los otros picos exotérmicos que aparecen entre 300°C y 500°C corresponden al desprendimiento de los nitratos y la cristalización de los óxidos.

Los resultados de los ensayos de dilatometría de las muestras prensadas, en presencia de oxígeno, se indican en la figura 4. La figura 4(a) ilustra los resultados de contracción y velocidad de contracción de las muestras referenciadas en la tabla I obtenidas por Pechini, y en la figura 4b se muestran

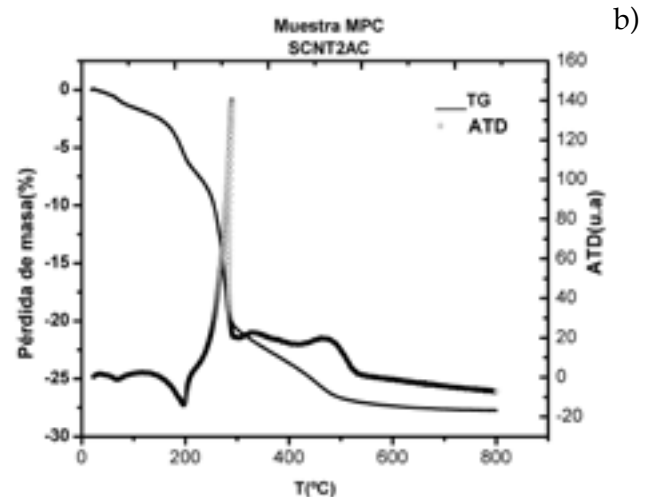
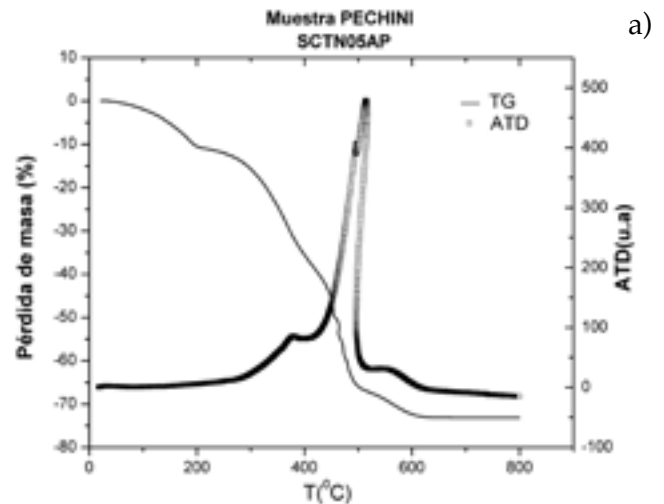


Fig. 3- Curvas de ATD/TG correspondientes a los polvos cerámicos obtenidos por PCH (a) y por MPC (b).

los resultados de dilatometría correspondientes a muestras sintetizadas por coprecipitación. La figura 4(a) muestra que los sistemas comienzan a contraer a temperaturas mayores a 900°C dependiendo del contenido de Al_2O_3 en el sistema. Para las muestras que contienen 0.05% de Al_2O_3 es muy evidente un mecanismo de densificación a 1100°C, aproximadamente, para la muestra que contiene 0.2% de alúmina es evidente un mecanismo 1200°C, aunque hay indicios de otros a 950°C y 1050°C. La curva de velocidad de contracción del sistema con bajo porcentaje de Al_2O_3 , figura 4(a), es muy similar al reportado para el sistema $(\text{Sn,Ti})\text{O}_2$ en una relación 80% de SnO_2 y 20% de TiO_2 (16). El mecanismo de densificación que actúa a los 1100°C pudo ser activado por la presencia del cobalto en el sistema, que favorece la formación de vacantes. Además, a esta temperatura puede existir una alta concentración de defectos, destacando las vacantes de oxígeno y los Ti^{4+} intersticiales, los que al difundir favorecerían la densificación (16-17).

El mecanismo de transporte de masa a ~1200°C involucra la movilidad del oxígeno que genera vacantes de oxígeno, las cuales difundirán rápidamente por los bordes de grano favoreciendo la contracción del sistema. Otro fenómeno que hay que tener en cuenta, para explicar este mecanismo de

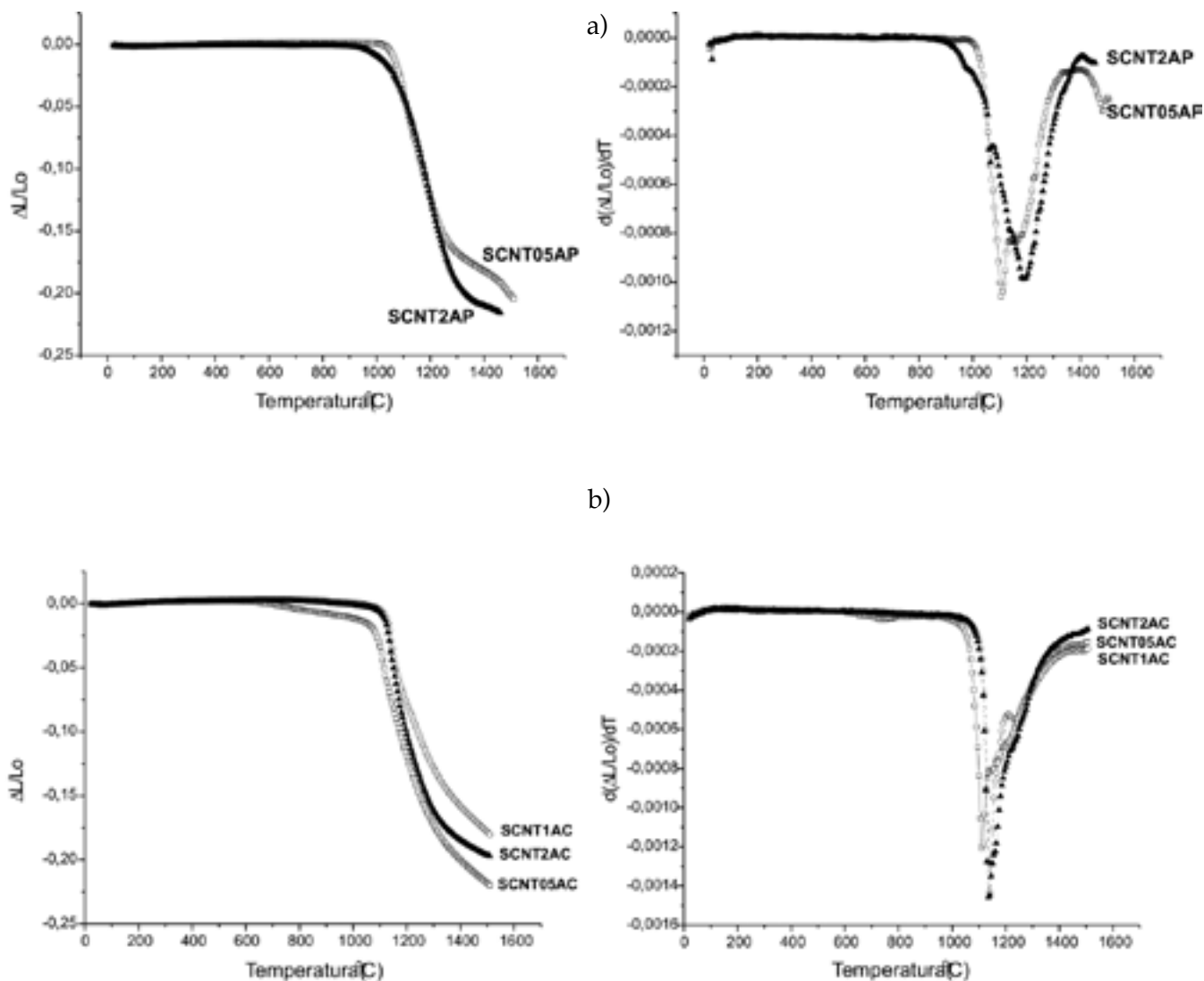
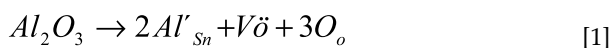


Fig. 4- Curvas de contracción y velocidad de contracción correspondientes a muestras sintetizadas por Pechini (a) y coprecipitación (b).

densificación, es la alteración de la naturaleza del enlace químico en la mezcla por la sustitución de cationes de Sn^{4+} por Co^{2+} y Ti^{4+} , es por esto que se puede considerar a la solución sólida como la fuerza conductora de la densificación (17).

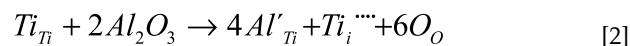
Para las muestras obtenidas por coprecipitación, figura 4(b), aparecen dos mecanismos de densificación a 1100°C-1150°C y ~1200°C, similares a los que se observaron para las muestras obtenidas por Pechini, (figura 4(a)) salvo que es más evidente el que ocurre a bajas temperaturas, por lo que se pueden utilizar los mismos argumentos enunciados anteriormente para justificar la activación de estos mecanismos.

Para conocer un poco más sobre el comportamiento del Al^{3+} durante la sinterización de los sistemas estudiados en este trabajo, se tomó como base el estudio indicado en la literatura (18) sobre el efecto de los cationes trivalentes en la estructura tipo rutilo y los resultados experimentales obtenidos. Dadas las características microestructurales de los sistemas estudiados, por ejemplo la presencia de vacancias de oxígeno, generadas por la presencia del cobalto (19), ésto puede permitir que ocurra la siguiente reacción:



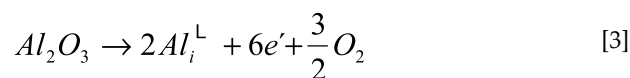
incrementándose la concentración de vacantes de oxígeno y favoreciéndose la sinterabilidad de la muestra. El efecto de este proceso de generación de vacantes estaría representado por el mecanismo de densificación que ocurre a 1100°C en la muestra con mayor contenido de Al_2O_3

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, pueden existir titanios intersticiales por lo que podría darse la siguiente reacción (18):

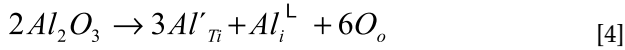


incrementándose la concentración de iones de Ti^{4+} intersticiales. Los dos mecanismos indicados hasta el momento favorecerían la densificación de los sistemas estudiados. Aunque en los trabajos del efecto del Al_2O_3 sobre la estructura tipo rutilo se utilizó TiO_2 y no SnO_2 (20-21), ellos se pueden tomar como referentes para el presente estudio.

Otras dos alternativas que pueden ocurrir es que el Al^{3+} se ubique en posiciones intersticiales:



incrementando la concentración de electrones en el sistema o que el catión trivalente sustituya al Ti^{4+} y ocupe sitios intersticiales (22):



Por los resultados obtenidos de dilatometría aparentemente la reacción (1) sería la que predominaría, pero es necesario realizar un estudio más cuidadoso variando la concentración de Al_2O_3 y la presión de oxígeno, para llegar a una conclusión más argumentada.

Con base en los resultados dilatometría, los polvos cerámicos fueron sinterizados a una temperatura de $1300^\circ C$ durante dos horas en atmósfera de oxígeno. La figura 5 muestra las fotografías obtenidas por MEB de las muestras

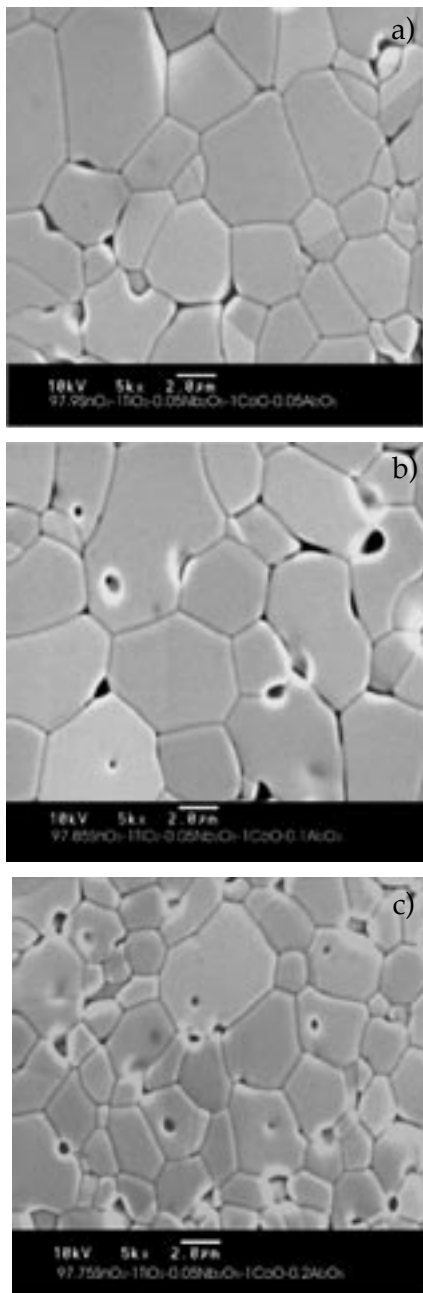


Fig. 5- Fotografías obtenidas por MEB de muestras sinterizadas a $1300^\circ C$, conformadas con polvos sintetizados por PCH con diferentes concentraciones de Al_2O_3 : (a)0.05% (b)0.1% (c)0.2%

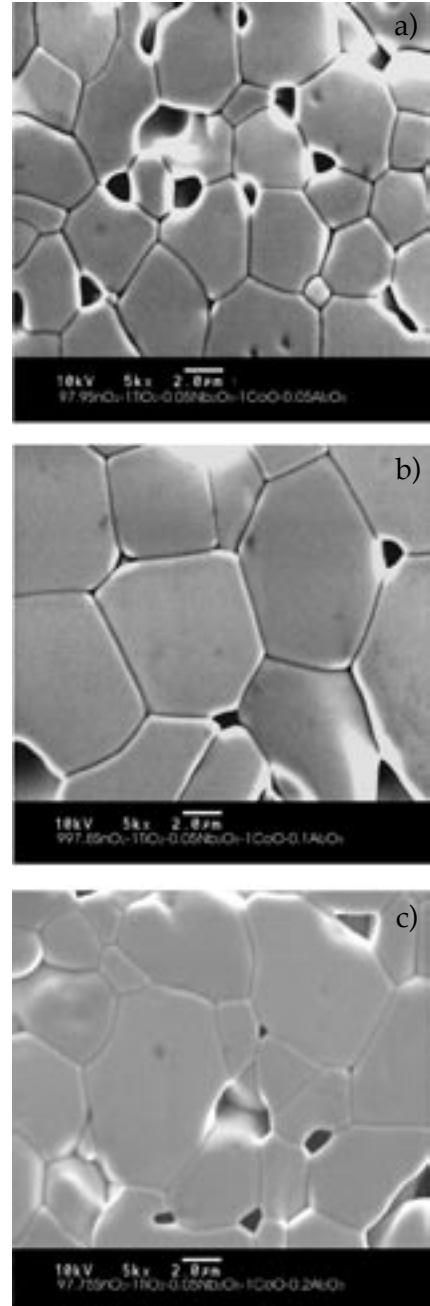


Fig. 6- Fotografías obtenidas por MEB de muestras sinterizadas a $1300^\circ C$, conformadas con polvos sintetizados por MPC, con diferentes concentraciones de Al_2O_3 : (a)0.05% (b)0.1% (c)0.2%

TABLA II. CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES Y ELÉCTRICAS MÁS IMPORTANTES DE LAS MUESTRAS SINTERIZADAS A $1300^\circ C$, DURANTE 2 HORAS, CONFORMADAS A PARTIR DE POLVOS OBTENIDOS POR PECHINI, SCNTAP, O COPRECIPTACIÓN, SCNTAC, CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE Al_2O_3

Muestra	Densidad Relativa (%)	Tamaño medio de grano(μm)	α	$E_f(V/cm)$
SCNT05AP	92.7	3.9	31.75	5565
SCNT1AP	85.0	5.7	24.66	6443
SCNT2AP	91.2	2.7	20.16	4391
SCNT05AC	94.7	3.5	31.32	6700
SCNT1AC	93.4	6.3	37.30	3081
SCNT2AC	97.0	5.6	12.43	5454

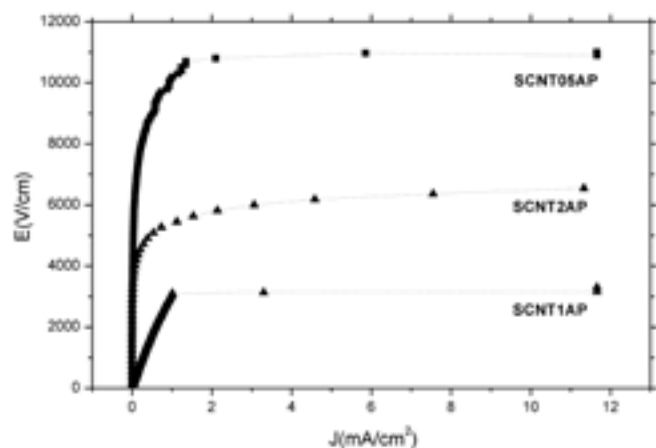


Fig. 7- Curvas características de campo eléctrico vs densidad de corriente de muestras densificadas conformadas con polvos cerámicos obtenidos por Pechini.

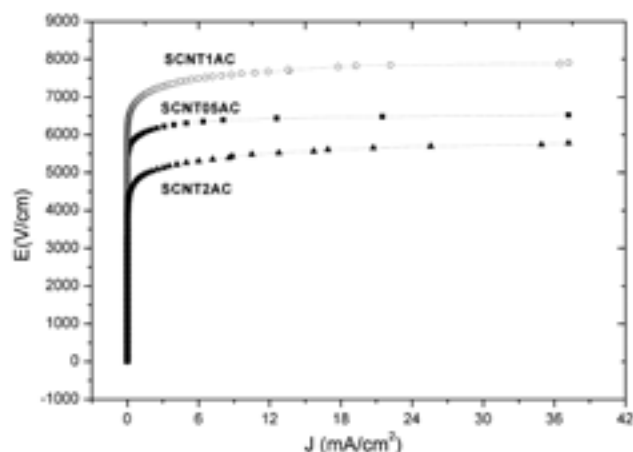


Fig. 8- Curvas características de campo eléctrico-densidad de corriente de muestras densificadas conformadas con polvos cerámicos sintetizados por coprecipitación.

sinterizadas SCTNA, conformadas con polvos sintetizados por PCH. Se observa que existe porosidad, y poca uniformidad en el tamaño de grano ($\geq 2\mu\text{m}$). En la muestra SCNT2A la presencia de porosidad al interior del grano es apreciable poniendo en evidencia la existencia de aglomerados en los polvos de partida. Al incrementar la concentración de Al_2O_3 en el sólido se observa una disminución en el tamaño de grano de la muestra, tal como indica la tabla II (ver tabla).

Para las muestras conformadas con polvos cerámicos obtenidos por MPC, figura 6, la presencia de poros en los bordes de grano es más evidente que para el caso anterior, figura 5, el tamaño medio de grano es mayor y no se puede definir una tendencia de su valor al incrementar la concentración de Al_2O_3 (ver tabla II). Independientemente del método de síntesis no se detectaron mediante MEB fases secundarias en las muestras sinterizadas, lo cual, concuerda con los estudios de DRX (figuras 1y 2).

En las figuras 7 y 8 se muestran las curvas I-V correspondientes a las muestras de interés. De los resultados obtenidos se puede concluir que, independiente del método de síntesis utilizado para obtener la materia prima, se tiene un comportamiento varistor. El comportamiento eléctrico de estos dispositivos no es el óptimo, como lo indican los valores de los

parámetros eléctricos de la tabla II, debido principalmente a la porosidad en la microestructura que ocasiona una baja densidad en las muestras sinterizadas; es necesario realizar un trabajo inmediato para disminuir la porosidad y garantizar una alta densidad tanto de las muestras en verde como en las sinterizadas.

Observando la tabla II se puede concluir que los valores más altos de coeficiente de no-linealidad se obtienen en muestras con baja concentración de alúmina.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos de este trabajo se puede concluir lo siguiente:

.-Los métodos de coprecipitación y Pechini permiten obtener polvos cerámicos con base en SnO_2 de tamaño nanométrico donde, independientemente del método de síntesis utilizado, no existen segundas fases en los sistemas. Por el método de precursor polimérico, se obtiene un SnO_2 más cristalizado que al utilizar el método de coprecipitación.

.-Aparentemente el Al_2O_3 ayuda a la densificación del sistema SCNTA, incrementando las vacantes de oxígeno, aunque en menor grado que el CoO. El aumento de concentración de Al_2O_3 se ve reflejado en la disminución del tamaño medio de grano de las muestras sinterizadas.

.-Las muestras sinterizadas, y que fueron conformadas con polvos obtenidos por coprecipitación y Pechini, presentan un aceptable comportamiento varistor que se puede optimizar evitando la presencia de aglomerados en los polvos cerámicos de partida, y de impurezas como cloruros, lo que permitirá obtener dispositivos con poca porosidad y alta densidad. Este trabajo está en desarrollo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al proyecto PROALERTA VIII.13 de la red CYTED VIII.F de Materiales Electrocerámicos, por la ayuda económica brindada al Sr. A. Mosquera para que pudiera realizar su pasantía en el Laboratorio Interdisciplinar de Cerámicos LIEC- Araraquara/Brasil y al proyecto PROSUR-CNPq/Brasil por el aporte en suministros y reactivos para realizar la parte experimental.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- Pianaro S.A., Bueno P.R., Olivi P., Longo E., Varela J.A., Electrical properties of the SnO_2 based varistor, *J. Mater. Sci.*, 9, 159-165 (1999).
- Zhang J., and Lian G., Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method, *J. Solid. State. Chem.*, 177, 1425-1430 (2004).
- Rodríguez E.C., Olivi P., Preparation and characterization of Sb-doped SnO_2 films with controlled stoichiometry from polymeric precursors, *J. Phys. Chem. Sol.*, 64, 1105-1112 (2003).
- Weber E., Longo E., Leite E., SnO_2 - Nb_2O_5 films for ethanol sensor obtained by deposition of alcoholic suspensions, *J. Mater. Lett.*, 43,166-169 (2000).
- Ahmad A., Walsh., The influence of precursor powders and processing parameters on the properties of SnO_2 based gas sensor, *J. Mater. Sci.*, 38, 4325-4332 (2003).
- Ararat C., Varela J.A., Rodríguez J.E., Use of chemical methods to obtain (Sn,Ti) O_2 ceramic powders, *Bol. Soc. Esp. Ceram. y V.* 44, 215-222 (2005).
- Avila H., Cruz A.M., Villegas M., Comparative Study of two síntesis methods to obtain $\text{ZnO-Pr}_2\text{O}_3$ -CoO ceramic powders, *Bol. Soc. Esp. Ceram. y V.* 43, 740-744 (2004).
- Bormio M.R., Sousa V.C., Leite E.R., Varela J.A., Longo E., Nonlinear behavior of TiO_2 - Ta_2O_5 - MnO_2 material doped with BaO and Bi_2O_3 , *Mater. Chem. Phys.*, 85, 96-103(2004).

9. Fayat J., Castro M.S., Defect profile and microstructural development in SnO₂ based varistors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 1585-1591 (2003).
10. Peitado M., Zinc oxide-based ceramic varistors, *Bol. Soc. Esp. Ceram. y V.* 44, 77-87 (2005).
11. Pizarro A.R., Influencia de dopantes na degradação de varistores à base de SnO₂. Tesis de Doctorado. Centro de Ciencias Exactas y de la Tecnología, Universidad Federal de São Carlos (1996).
12. Pianaro S.A., Bueno P.R., Varela J.A., Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor, *Ceram. Int.*, 25,1-6 (1999).
13. Chang K., Kang Y., Preparation of high surface area tin oxide powder by a homogeneous precipitation method, *Mater. Lett.*, 42, 289 (2000).
14. Pechini M.P., Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent, No. 3330697. (1997).
15. Ortiz A., Mendoza M., Rodríguez J.E., Naturaleza y formación de los complejos intermedios del sistema SnCl₂-NH₄OH-H₂O, *Mater. Res.*, 4, 265-272 (2001).
16. Ararat C., Varela J.A., Rodríguez J.E., Efecto del método de síntesis sobre la sinterabilidad de los polvos cerámicos de (Sn,Ti)O₂. *Revista de la Academia Colombiana de ciencias Exactas, físicas y Naturales*, 29, 272-281 (2004).
17. Bueno P.R., Leite E.R., Bulhoes L.O., Longo E., Santos C.O., Sintering and mass transport features of (Sn,Ti)O₂ polycrystalline ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 887-896 (2003).
18. Kofst, Nontochiometry diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. Wiley Interscience 1972.
19. Cerri J.A., Leite E.R., Gouvea D., Longo E., Effect of cobalt(II) oxide and manganese(IV) oxide on sintering of Tin(IV) oxide, *J.Am. Ceram. Soc.*,79, 709-804 (1996).
20. Yahia Y., Dependence of the electrical conductivity and thermoelectric power of pure and aluminium doped rutile on equilibrium oxygen pressure and temperature, *Phys. Rev*, 130,1711 (1963).
21. Forland K.S, *Acta Chem. Scand.*, 20, 2573 (1996).
22. Slepety's R., Vaughan P.A, Solid solution of aluminium oxide in rutile titanium oxide, *J. Phys. Chem*, 73, 2157 (1969).

Recibido: 23.11.05

Aceptado: 27.04.06

