

Influencia del TiO_2 y Al_2O_3 sobre las propiedades eléctricas y microestructurales de cerámicas de SnO_2 obtenidas por el método Pechini.

A. MOSQUERA¹, J.A. VARELA², A. C. CABALLERO³, J.E. RODRÍGUEZ-PAÉZ¹

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

³ Dpto. de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, 28049 Cantoblanco, Madrid, Spain

El óxido de estaño ha despertado gran interés científico y tecnológico por su potencial uso en la obtención de varistores. Con el fin de mejorar las propiedades microestructurales y eléctricas que estos dispositivos presentan se viene estudiando el efecto de incorporar diferentes dopantes, entre ellos el TiO_2 y la Al_2O_3 . El efecto que estos óxidos tienen sobre el comportamiento de los varistores del sistema Sn-Co-Nb-Ti-Al, obtenidos a través del método de precursor polimérico (Pechini), fue investigado en este trabajo. La materia prima sintetizada se caracterizó utilizando Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Muestras sinterizadas se caracterizaron microestructural y eléctricamente encontrándose que el TiO_2 , aparentemente, favorece el crecimiento de grano y la Al_2O_3 contribuye a la disminución del mismo, efecto que se manifiesta en los varistores con base en Sn-Co-Nb. El campo de ruptura se incrementó hasta los 6300V/cm al aumentar el contenido de Al_2O_3 y se obtuvieron coeficientes de no-linealidad de 22.

Palabras clave: Varistores; SnO_2 ; dopantes; Al_2O_3 ; TiO_2 .

Influence of TiO_2 and Al_2O_3 on the electrical and microstructural properties of SnO_2 ceramics obtained by the Pechini method

Tin oxide has wakened up great scientific and technological interest for its potential use in varistors production and as gas sensor. In order to improve the microstructural and electrical properties in SnO_2 varistor ceramics, the influence of different dopants used, like TiO_2 and Al_2O_3 , is under research. The effect of TiO_2 and Al_2O_3 on the properties of Sn-Co-Nb varistor systems obtained by the Pechini method has been investigated in this work. Characterization of synthesized raw material was performed by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The microstructural and electrical characterization of sintered samples show that the TiO_2 favors the grain growth and the Al_2O_3 contributes to the decrease it, effect that is manifested in the Sn-Co-Nb varistor systems. Breakdown field increase up to 6300V/cm with increasing Al_2O_3 content and non-linear coefficients with $\alpha=22$ were obtained.

Keywords: Varistors; SnO_2 ; Dopants; Al_2O_3 ; TiO_2 .

1. INTRODUCCIÓN

Los varistores son cerámicos semiconductores con propiedades eléctricas corriente-voltaje no-lineales. Estos materiales actúan como dispositivo para la protección de equipos electrónicos y su función es desviar los sobrevoltajes; la principal función de estos dispositivos es mantener el valor de potencial eléctrico cuando ocurre un gran aumento en la intensidad del campo eléctrico aplicado (1). Esto se puede expresar a través de la ecuación $I=KV^\alpha$, donde α es el coeficiente de no-linealidad, parámetro muy importante para la caracterización de los varistores (2).

Hoy en día los varistores de ZnO son los más comerciales pero estos presentan problemas de degradación (3). Actualmente, varistores basados en SnO_2 están siendo desarrollados (4), y se caracterizan por tener una microestructura homogénea y con una única fase (5). Además, los varistores de SnO_2 necesitan concentraciones bajas de dopantes para alcanzar un óptimo comportamiento varistor y alta densificación en comparación

con los varistores de ZnO (6). Por otro lado, diferentes dopantes se le han ido incorporando con el fin de mejorar las propiedades eléctricas y microestructurales de las cerámicas de SnO_2 (7-11).

Diferentes métodos de síntesis se han utilizado para obtener la materia prima que se utiliza en la obtención de los varistores de SnO_2 . El procedimiento más utilizado es el denominado mezcla de óxidos, sin embargo por este método no es posible garantizar una mezcla homogénea de los óxidos componentes del sistema varistor, impidiendo una distribución uniforme de los dopantes en la matriz de SnO_2 . Esto ha llevado a que aumente el interés de desarrollar métodos de síntesis utilizando rutas químicas (12-15). Entre ellos se destaca el método de precursor polimérico, o método Pechini, que ha permitido obtener óxidos de interés industrial con adecuadas características físicas y químicas (16); este proceso ha sido utilizado por otros investigadores para obtener cerámicas

de SnO₂ (14,17). En él se emplean las propiedades que presentan ciertos ácidos α -hidroxycarboxílicos, como el cítrico y el glicólico, para formar quelatos con diversos cationes. Los precursores de estos cationes pueden ser de cloruros, carbonatos, hidróxido, nitratos o acetato. Cuando se mezclan los quelatos con un polihidroxialcohol, como el etilenglicol y se calienta el sistema, estos se poliesterifican formando una resina. La descomposición de la resina, para la obtención del polvo cerámico, requiere de la eliminación por calentamiento de una gran cantidad de materia orgánica (18). La idea general del método Pechini es redistribuir uniformemente los cationes a nivel atómico a través de la estructura polimérica.

En este trabajo se investigó la influencia del Al₂O₃ y del TiO₂ sobre las propiedades eléctricas y microestructurales del sistema varistor SnO₂-CoO-Nb₂O₅-Ti-O₂-Al₂O₃ (SCNTA), el cual fue sintetizado por el método Pechini. Varias muestras fueron obtenidas y caracterizadas para obtener información sobre las características microestructurales y eléctricas del sistema SCNTA, y con base en estos resultados se determinó la influencia del Al₂O₃ y del TiO₂ sobre dichas características. .

2. PROCECIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la obtención del polvo cerámico que se utilizó para conformar los varistores con base en SnO₂, se usaron como precursores: cloruro de estaño (SnCl₂·2H₂O – Mallinckrodt), acetato de cobalto ((CH₃CO₂)₂CO·4H₂O – Aldrich), nitrato de aluminio (Al(NO₃)₃·9H₂O – Merck), butóxido de titanio (C₁₆H₃₆O₄Ti – Aldrich) y óxido de niobio (Nb₂O₅ – Aldrich); Las composiciones molares de los sistemas estudiados se indican en la tabla I.

TABLA I. DIFERENTES CONCENTRACIONES DE LOS SISTEMAS

Referencia de la Muestra	Composición (%mol)				
	Sn	Co	Nb	Ti	Al
SCN0T05A	98.90	1	0.05	0	0.05
SCN0T2A	98.75	1	0.05	0	0.20
SCN0T5A	98.45	1	0.05	0	0.50
SCN05T1A	98.35	1	0.05	0.5	0.10
SCNT1A	97.85	1	0.05	1.0	0.10

SCNTA sintetizados utilizando el método Pechini.

En una primera etapa se sintetizó el SnO₂ empleando el método de precipitación controlada (19). Para ello se partió de una solución 0.3M de SnCl₂·2H₂O a la cual se le adiciono NH₄OH, de manera controlada, hasta alcanzar un pH en la solución de 6,25. Este sólido seco, obtenido del filtrado de la suspensión, se lavó posteriormente con dietilamina para eliminar los cloruros presentes (20).

Posteriormente, para dar inicio a la síntesis de la materia prima por el método Pechini, se mezcló 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. A esta solución se le adicionaron el SnO₂ obtenido por precipitación, los precursores de cobalto, niobio, titanio y aluminio en solución acuosa; la mezcla se calentó entre 100 y 150°C obteniéndose una resina debido a la reacción de poliesterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol. La resina obtenida se trató térmicamente entre 200 y 300°C con el fin de eliminar el solvente y obtener los oxicarbonatos de los cationes de interés; posteriormente, este material precalcinado se sometió a tratamiento térmico entre 500 y 600°C para

eliminar el material orgánico y obtener la mezcla de los óxidos de interés.

La determinación de las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos se llevó a cabo por Difracción de rayos x en un difractor siemens D-5000. Luego, los polvos sintetizados se prensaron uniaxialmente a 20Mpa obteniéndose pastillas con espesores mayores a 1mm; estas muestras fueron posteriormente prensadas isostáticamente a 200 Mpa. La densidad en verde del material fue calculada utilizando el peso y el volumen de las pastillas.

Las muestras fueron sinterizadas en un horno tubular a 1350°C durante 1 hora y la densidad de las pastillas se determinó utilizando el método de Arquímedes.

Con el fin de conocer las características eléctricas de las muestras sinterizadas, las pastillas se pulieron hasta alcanzar un espesor de 1mm y se depositó, sobre sus caras paralelas, electrodos de plata para realizar las medidas eléctricas; para ello se utilizó una fuente de voltaje Keithley 237. De las curvas corriente-voltaje obtenidas se determinaron los valores de los parámetros de α y E_r .

La microestructura de las muestras sinterizadas fue analizada empleando MEB (SM-300 TOPCON). Para ello, las pastillas se atacaron térmicamente 50°C por debajo de la temperatura de sinterización, durante 15 minutos, para resaltar los bordes de grano. Para determinar el tamaño medio de grano se utilizó el programa Leica Win.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se observan los difractogramas de los polvos cerámicos sintetizados por Pechini y cuyas concentraciones son referenciadas en la tabla I; en ellas se observa como única fase la casiterita, SnO₂ (PDF 41-1445). Por lo tanto, la adición de los diferentes aditivos no promueve la formación de segundas fases o si existen la concentración de las mismas es muy pequeña y no puede ser detectada por Difracción de Rayos X; estos datos concuerdan con resultados publicados anteriormente. (20-22).

En la figura 2, se observan las fotografías obtenidas con MEB de muestras sintetizadas por el método Pechini (PCH). En ellas es evidente una disminución en el tamaño medio de

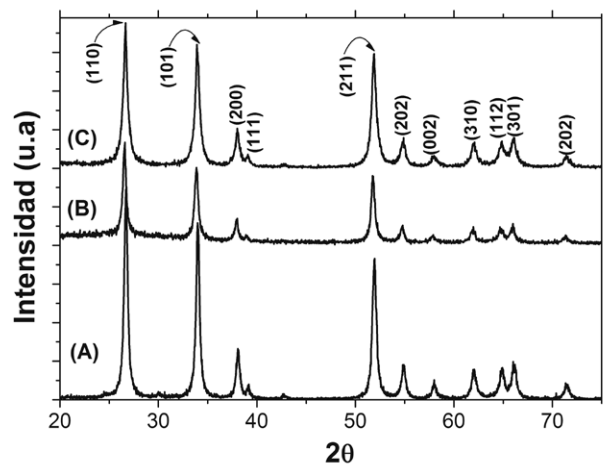


Fig. 1- Difractogramas de rayos x de los polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini. (A)SCN0T05A, (B)SCN0T2A y (C)SCN0T5A.

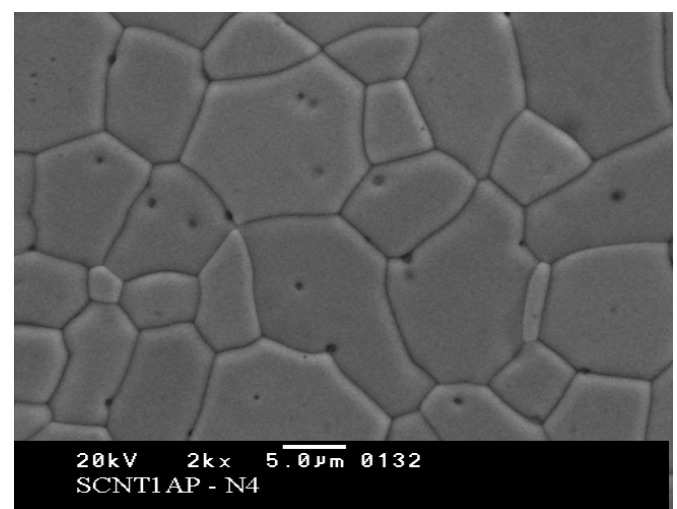
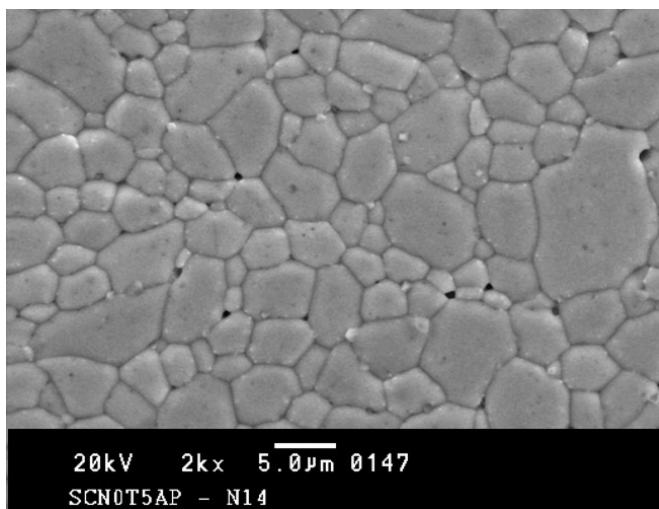
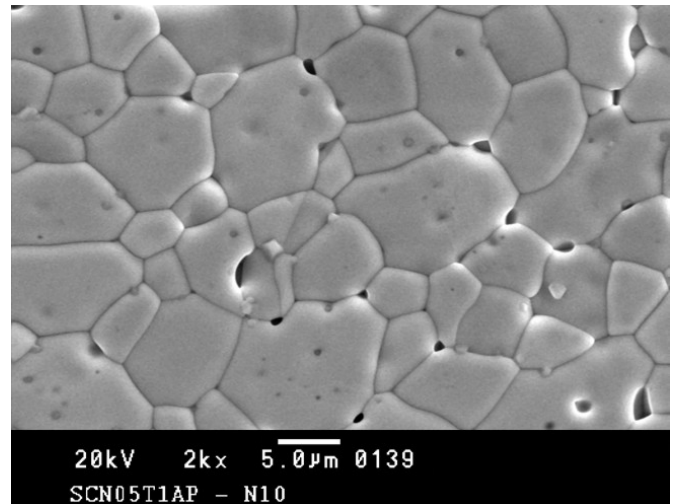
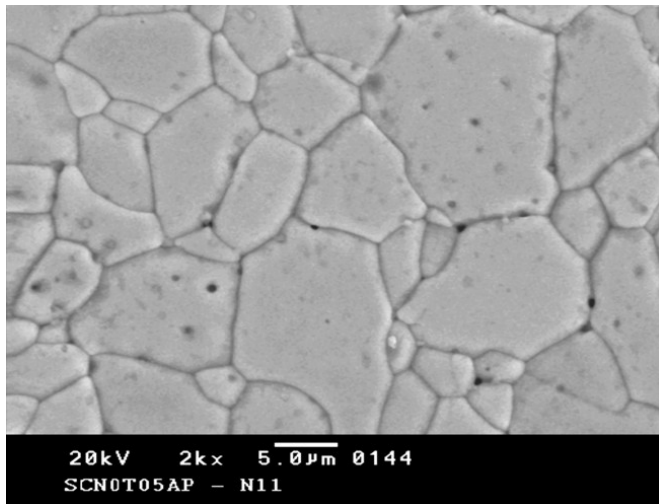


Fig. 2- Fotografías obtenidas por MEB de las superficies de una pastillas de muestras sinterizadas a 1350°C durante 1h, de los siguientes sistemas: (a) SCN0T05A, (b)SCN0T5A.

Fig. 3- Fotografías obtenidas por MEB de las superficies de una pastillas de muestras sinterizadas a 1350°C durante 1h, de los siguientes sistemas: (a) SCN05T1A, (b)SCNT1A.

grano, como se indica en la tabla II. A medida que se aumentó la concentración de titanio, figura 3, las muestras presentaron regiones muy densas así como regiones con porosidad. La porosidad se presenta, principalmente, entre los granos lo que ocasionaría barreras de potencial no activas, que afectarían las propiedades eléctricas de los sistemas SCNTA (23). Por otra parte, es evidente el aumento del tamaño medio de grano al incrementar la concentración de TiO_2 , figura 3, tal y como indican otros autores (24-26) tanto para los varistores de SnO_2 como para los de ZnO . Para el presente trabajo, este resultado se puede justificar si se considera la competencia entre los efectos del TiO_2 (26) y el Al_2O_3 (27) por aumentar o disminuir,

respectivamente, el tamaño de grano en el sistema SCNTA.

Los Precipitados que se observan en las figura 2b y 3a, probablemente, se formaron después del ataque térmico a que se sometieron las muestras y no serían parte de la muestra original, ya que el efecto de estos precipitados no se hacen evidentes en las características I-V de los sólidos sinterizados. Por otro lado, al aumentar la concentración de alúmina en los sistemas SCN0TA, los precipitados no aumentan en cantidad por lo que la formación de estos no depende de la concentración de aluminio.

En la figura 4 se muestran las curvas características de campo eléctrico en función de la densidad de corriente correspondientes a los sistemas estudiados. Como se observa, los sistemas presentan un comportamiento no lineal cuyos parámetros eléctricos, obtenidos de la figura 4, se indican en la tabla II. Para las muestras con 0% moles de TiO_2 , figura 4(a), se observa que a medida que aumenta la concentración de alúmina en el sistema disminuye el tamaño de grano y hay una tendencia a incrementarse el campo de ruptura, ver tabla II. La muestra que presentó el mayor valor de α , 18,5, fue la muestra con 0,2% moles de Al_2O_3 . Al aumentar la concentración de alúmina, el coeficiente de no-linealidad, α , de los sistemas SCN0TA tiende a aumentar, resultado que se

TABLA II. DENSIDADES RELATIVAS EN % DE LA DENSIDAD TEÓRICA*, PARÁMETROS ELÉCTRICOS Y TAMAÑO MEDIO DE GRANO DE LOS SISTEMAS SCNTA.

Referencia de la Muestra	ρ . Relativa (%)	(α)	E_r (V/cm)	T_g ($\pm 0,5\mu\text{m}$)
SCN0T05A	99.2	9.3	1958	10.7
SCN0T2A	97.1	18.5	6300	7.2
SCN0T5A	99.6	18.0	3956	5.2
SCN05T1A	98.3	9.7	3520	9.8
SCNT1A	99.0	22.0	5087	12.1

*Densidad teórica del $\text{SnO}_2=6.95\text{g/cm}^3$

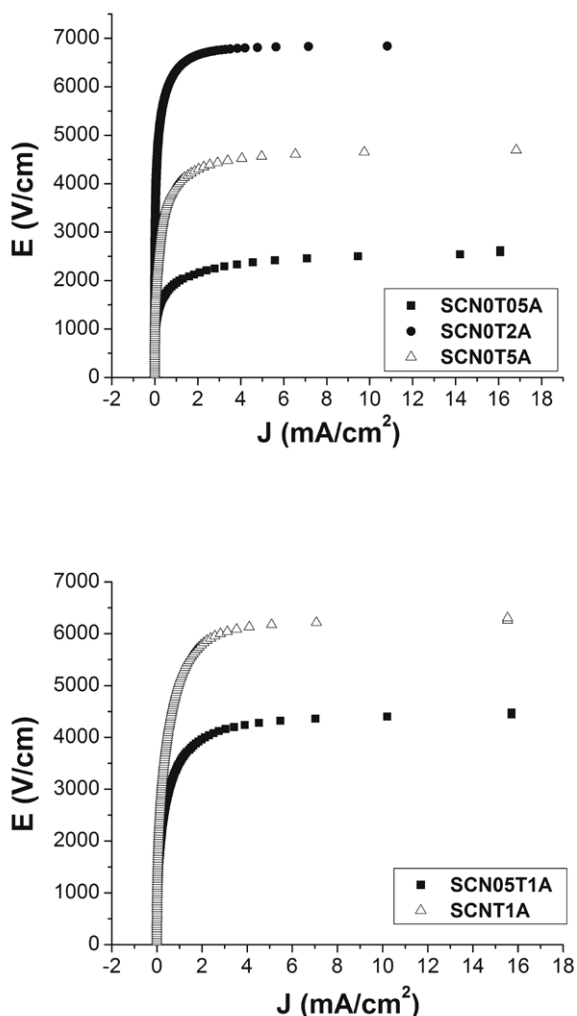
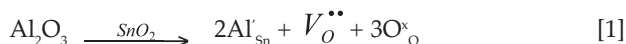


Fig. 4- Gráfico de Campo Eléctrico versus densidad de corriente de los diferentes sistemas varistores sinterizados por el método Pechini.

puede deber a la alta concentración de alúmina en las mismas, por lo tanto, una concentración de 0.2% moles de Al₂O₃ sería la ideal para obtener valores altos de coeficiente de no-linealidad para varistores cuya materia prima fue sintetizada por el método Pechini.

La presencia de Al₂O₃ en las muestras puede aumentar la concentración de defectos en el borde de grano del SnO₂, debido a la sustitución en la red de Sn⁴⁺ por el Al³⁺, de acuerdo a la siguiente reacción:



Dicha sustitución facilitaría la creación de vacantes de oxígeno, cargadas positivamente, que se constituirían en centros aceptores de electrones. Los electrones que garantizarían la neutralización de la carga en el sistema, pueden provenir de la superficie del borde grano promoviendo la formación de especies de oxígeno O⁻ y O₂⁻ que contribuirían a la formación de barreras de potencial (28-29); lo anterior permite justificar la influencia del Al₂O₃ sobre las propiedades varistoras del sistema SCN0TA sintetizados por el método Pechini. Un trabajo a realizar en el futuro, es el de determinar la concentración de

alúmina óptima para obtener la mejor respuesta varistora del sistema.

Por otro lado, a medida que se aumentó la concentración de titanio en los sistemas SCNT1A, figura 4(b), se encontró un coeficiente de no-linealidad máximo, α=22, cuando la concentración de TiO₂ fue de 1% molar, sistema SCNT1A. Se esperaba que este sistema presentara un campo de ruptura E_r menor al obtenido en el SCN05T1A, ya que el tamaño medio de grano (T_g) en el primero era menor que en el segundo. Sin embargo, no fue posible determinar la influencia directa que tiene el titanio sobre las propiedades eléctricas de los sistemas debido a que las muestras presentaron, como ya mencionó, regiones con alta densificación y otras regiones porosas, afectando las propiedades eléctricas de las mismas (figura 3). Además, aparentemente la presencia de aluminio en la muestra tiene mayor efecto sobre las propiedades varistoras de estos sistemas. La alúmina inhibe el crecimiento de grano por lo que se obtuvieron campos eléctricos de ruptura, E_r, altos al aumentar su concentración en los sistemas SCNTA. Mayor concentración de alúmina mayor cantidad de bordes de grano.

Actualmente se está trabajando en la obtención de polvos cerámicos, para conformar varistores, utilizando el método Pechini en los cuales no este presente el aluminio. Esto con el fin de determinar la influencia que tiene el TiO₂ en las propiedades eléctricas de los sistemas con base en SnO₂ obtenidos por dicho método de síntesis.

Por lo tanto de acuerdo a los resultados de este estudio parece evidente que el método Pechini es un proceso adecuado para sintetizar los polvos cerámicos a utilizar en la producción de varistores, ya que permite obtener sistemas altamente densos y con adecuadas propiedades eléctricas. En la actualidad se esta trabajando no obstante en la obtención mediante este mismo método de síntesis de varistores basados en SnO₂ con mayores coeficientes de no-linealidad. Igualmente se trabaja con sistemas en los cuales no esté presente el aluminio, a fin de determinar claramente la influencia del TiO₂.

4. CONCLUSIONES

De los resultados de este trabajo se puede concluir que:

1. A través del método Pechini se pueden obtener varistores del sistema SCNTA que presenten propiedades varistoras, alta densidad y parámetros eléctricos adecuados. El sistema SCNT1A fue el que presentó mayor valor del coeficiente no lineal, α=22, Así mismo, el sistema SCN0T05A presentó un campo de ruptura bajo E_r=1958V/cm, siendo éste un buen candidato para considerarlo como varistor de baja tensión.

2. La microestructura de las muestras sinterizadas, conformadas utilizando polvos cerámicos obtenidos por el método Pechini, es la de un sistema monofásico con un tamaño medio de grano entre 5 y 12µm y densidades superiores al 97% de la densidad teórica. La naturaleza monofásica fue reiterada por los resultados de DRX.

3. La adición de Al₂O₃ afecta las propiedades eléctricas del sistema varistor SCNTA, contribuyendo a la formación de barreras de potencial activas en los bordes de grano así como la disminución del tamaño de grano. Aparentemente, la concentración óptima de Al³⁺, en el sistema SCN0TA, tendría un valor ≥ 0.2% ya que con la concentración de 0.2 se obtuvo el mayor valor de coeficiente de no-linealidad, α=18.5, y un valor de E_r = 6300 (V/cm).

4. En los sistemas en los cuales se varió la concentración de TiO_2 y se mantuvo constante la concentración de alúmina, sistemas SCNT1A, con 0.1% moles, no fue posible determinar el efecto del TiO_2 sobre las propiedades eléctricas de la muestra, en los sistemas que contenían titanía se presentaron regiones que probablemente deberían contener barreras de potencial no activas que afectarían las propiedades eléctricas de los dispositivos del sistema SCNTA. Por otra parte, fue evidente que la adición de TiO_2 en los sistemas SCNT1A favorece el crecimiento de grano.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al proyecto PROALERTA VIII.13 de la red CYTED de Materiales Electrocerámicos, por la ayuda económica brindada al Sr. Adolfo Alfredo Mosquera Lozano para realizar su pasantía en el Instituto de Cerámica y Vidrio ICV-Madrid/España, y a los Proyectos COLCIENCIAS/Colombia (Código 1103-14-17900) y Prosur-CNPq (Código 490291/2004-0) por el financiamiento de este trabajo.

REFERENCIAS

1. Peiteado M., Varistores cerámicos basados en óxido de cinc, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43, 77-87 (2005).
2. Wang W.X., Wang J.F., Hong-cun C., Wen-bi S., Guo-Zhong Z., Electrical nonlinearity of (Cu, Ni, Nb)-doped SnO_2 varistors system, *Mater. Sci. Eng.*, 99, 457-460 (2003).
3. Glota A., Bartolomeo E., Gaponov A., Polini R., Traversa E., Degradation of oxide varistor ceramics in air atmosphere containing NO_2 at elevated temperatures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1213-1216 (2004).
4. Cassia-Santos M.R., Sousa V.C., Oliveira M.M., Sensato F.R., Bacelar W.K., Gomes J.W., Longo E., Leite E.R., Varela J.A., Recent research developments in SnO_2 -based varistors, *Mater. Chem. Phys.*, 90, 1-9 (2005).
5. Dibb A., Tebcherani S. M., Lacerda W., Cilense M., Varela J. A., Longo E., Influence of the rare-earths oxides doped on the $\text{SnO}_2\text{CoOMnO}_2\text{Ta}_2\text{O}_5$ varistor system, *J. Mater. Sci-Materials in Electronics*, 13, 567-570 (2002).
6. Mazali I. O., Las W. C., Cilense M., The effect of preparation method and Sb content on SnO_2 -CuO sintering, *J. Mater. Sci.*, 38, 3325-3330, (2003).
7. Cerri J.A., Leite E.R., Gouvea D., Longo E., Varela J.A., Effect of Cobalt(II) oxide and Manganese(IV) oxide on sintering of Tin(IV) oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 799-804 (1996).
8. Pianaro S.A., Bueno P.R., Longo E., Varela J.A., Microstructure and electric properties of a SnO_2 based varistor, *Ceram. Int.* 25,1-6 (1999).
9. Las W. C., Dolet N., Dordor P., Bonnet J. P., Influence of additives on the electrical-properties of dense SnO_2 -based ceramics, *J. Appl. Phys.*, 74, 6191-6196 (1993).
10. Oliveira M.M., Bueno P.R., Longo E., Varela J.A., Influence of La_2O_3 , Pr_2O_3 and CeO_3 on the nonlinear properties of SnO_2 multicomponent varistor, *Mater. Chem. Phys.*, 74, 150-153 (2002).
11. Sanjay R., Ravi V., Date S.K., Influence of lanthanum on the nonlinear I-V characteristics of SnO_2 : Co, Nb, *Mat. Lett.*, 57, 727-729 (2002).
12. Hohengerger G., Tomandl G., Sol-gel processing of varistor powders, *J. Mater. Res.*, 79, 546-548 (1992).
13. Santhosh P. N., Potdar H. S., Date S. K., Chemical synthesis of a new tin based (SnO_2 : Co, Al, Nb) varistor, *J. Mater. Res.*, 12, 326-328 (1997).
14. Sinha A., Sharma B. P., Novel route for preparation of high voltage varistor powder, *Mater. Res. Bull.*, 32, 1571-1579 (1997).
15. Chu S. Y., Yang T., Chen S. L., Analysis of ZnO varistors prepared by the sol-gel method, *Ceram. Inter.*, 26, 733-737 (2000).
16. Pechini M.P., 1967, Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent, No. 3330697.
17. Lorenz A., Ott J., Harrier M., Preissner A., Schreiber M., Modified citrate gel routes to ZnO-based varistors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 1887-1891 (2001).
18. Zhang R., Lee J., Liu Z. L., Pechini process-derived tin oxide and tin oxide-graphite composites for lithium-ion batteries, *J. Pow. Sor.*, 112, 596-605 (2002).
19. Ararat C., Varela J. A., Rodríguez J. E., Uso de métodos químicos para obtener polvos cerámicos del sistema (Sn,Ti) O_2 , *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 44, 215-222 (2005).
20. Mosquera A., Varela J. A., Rodríguez J. E., Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO_2 , *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 45, 372-378 (2006).
21. Dhage S.R., Choub V., Ravi V., Nonlinear I-V characteristics of doped SnO_2 , *Mater. Sci. Eng.*, 110, 168-171 (2004).
22. Pianaro S.A., Bueno P.R., Varela J.A., Microstructure and electric properties of a SnO_2 based varistor, *Ceram. Inter.*, 25, 1-6 (1999).
23. Simoes L. G. P., Bueno P. R., Orlandi M. O., Leite, E.R., Longo E., The influence of excess precipitate on the non-ohmic properties of SnO_2 -based varistors, *J. Electroceram.*, 10, 63-68 (2003).
24. Senda T., Bradt R.C., Grain growth of ZnO during the sintering of ZnO-Sb $_2\text{O}_3$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1296-1302 (1991).
25. Zhang C., Yunxiang H., Wenzhong L., Cao M., Zhou D., Influence of TiO_2 / Sb_2O_3 ratio on ZnO Varistors ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 61-65 (2002).
26. Bueno P.R., Leite E.R., Bulhoes L.O., Longo E., Sintering and mass transport features of (Sn,Ti) O_2 polycrystalline ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 886-896 (2003).
27. Makarov A., Trontelj M., Effect of Al_2O_3 on the microstructure and electrical properties of WO_3 -based varistor ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 747-749, (2000).
28. Pizarro A. R., 1996, Influencia de dopantes en la degradación de varistores con base en SnO_2 . Tesis de Doctorado., Centro de Ciencias Exactas y de la Tecnología, Universidad Federal de San Carlos, San Carlos – SP (en Portugués).
29. Oliveira M.M., 2002, Estudio de la influencia de los óxidos de Al, Pr, Ce y La en las propiedades varistoras del sistema $\text{SnO}_2\text{CoO.Nb}_2\text{O}_5$ y un nuevo modelo de degradación, Tesis de Doctorado., Centro de Ciencias Exactas y de la Tecnología, Universidad Federal de San Carlos, San Carlos – SP, (en Portugués).

Recibido: 09.07.07

Aceptado: 15.10.07

