Control microestructural en varistores cerámicos basados en el sistema $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ dopados con TiO_2

A.M. CRUZ^{1,*}, Y. REYES¹, B. GALLEGO², D. FERNÁNDEZ-HEVIA^{2,3}, M. PEITEADO¹

¹ Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, 28049 Madrid, España

² INAEL Electrical Systems S.A., 45007 Toledo, España

³ Departamento de Química, Universidad de las Palmas de Gran Canaria, Campus de Tafira, E-35017 Gran Canaria, España

Típicamente el Óxido de Titanio se incorpora a la formulación de varistores basados en ZnO dopado con Bi_2O_3 para favorecer un crecimiento de los granos de ZnO, lo que determina su aplicación en dispositivos de bajo voltaje. Sin embargo su incorporación en formulaciones basadas en el ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (sistema ZBS), características de aplicaciones de alto voltaje, es algo que apenas se ha analizado. En este trabajo se ha comprobado que lejos de favorecer el crecimiento de los granos de ZnO, la incorporación de TiO_2 a sistemas basados en dicho ternario ZBS lleva a un mayor control de la microestructura de estos electrocerámicos, y esto además se traduce en una apreciable mejoría de su respuesta eléctrica.

Palabras clave: Varistores de ZnO, microestructura, espinela, crecimiento de grano.

Control of microstructure in TiO_2 -doped ceramic varistors based in the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ system

Typically Titanium oxide is added to the formulation of Bi_2O_3 -doped ZnO based varistors to enhance the growth of ZnO grains, thus allowing their application in low voltage devices. However its incorporation to formulation based on the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (ZBS system), characteristic of high voltage applications has not been analyzed yet. In this contribution it has been verified that far from promoting the ZnO grain growth, the incorporation of TiO_2 to varistor formulations based on this ZBS ternary system leads to a better control of the varistor microstructure, which in turns causes an appreciable improvement of its electrical response.

Key words: ZnO varistors, microstructure, spinel, grain growth.

1. INTRODUCCIÓN

Los varistores, o resistores variables, son dispositivos de estado sólido cuya resistencia es dependiente del voltaje, corriente o polaridad (1-3). El varistor cerámico es de gran importancia tecnológica por sus características eléctricas no lineales, lo que permite que sea utilizado como interruptor reversible en circuitos de estado sólido con la capacidad adicional de almacenar energía. Concretamente los varistores basados en Óxido de Cinc dopado con Bi_2O_3 son los más comunes por su amplio rango de voltaje y su elevado rendimiento no lineal (1). La formulación de estos cerámicos basados en ZnO comprende un complejo sistema multicomponente en el cual los dopantes juegan un papel muy importante, y debido a que el comportamiento varistor se origina en la estructura electrónica de los bordes de grano, la manipulación y el control de la microestructura en los bordes de grano se ve reflejada directamente en el desempeño eléctrico del varistor (4-8). Así por ejemplo para aplicaciones de alto voltaje se requiere de una microestructura fina constituida por pequeños granos de ZnO, para lo cual se incorpora Sb_2O_3 como inhibidor del crecimiento de dichos granos, sistema $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (9-12). Por el contrario los varistores de bajo voltaje se caracterizan por una microestructura de granos gruesos, y para ello se suele añadir TiO_2 como dopante promotor del crecimiento de grano, sistema $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (13-17). En este último caso se ha

comprobado que los iones de Titanio se distribuyen en la fase líquida rica en Bi_2O_3 durante la sinterización, incrementando la actividad química de las partículas de ZnO y acelerando así el crecimiento de los granos (13).

Sin embargo hasta la fecha apenas se han realizado estudios en los cuales se analice la posibilidad de utilizar conjuntamente ambos dopantes, Sb_2O_3 y TiO_2 , de cara a su aplicación en dispositivos de alto voltaje; en los escasos trabajos que se encuentran en la bibliografía la cantidad de Antimonio utilizada es notablemente baja, con lo que cual prevalece el efecto promotor del TiO_2 , resultando como se ha mencionado en materiales con aplicaciones de bajo voltaje (18-20). El propósito de este trabajo es por tanto analizar el papel que la adición de TiO_2 puede tener sobre un sistema varistor característico de aplicaciones de alto voltaje, es decir, sobre un sistema basado en el ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los polvos

Para llevar a cabo el estudio planteado se han analizado dos composiciones diferentes basadas en el mencionado

sistema ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$. En ambos casos la relación molar $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ se ha mantenido por encima de la unidad, siendo éste otro requisito fundamental para incrementar el control microestructural en las composiciones de varistores alto voltaje (21). La primera de las composiciones, en adelante composición ZBS, contiene: ZnO (89.3 % en peso), Bi_2O_3 (3%), Sb_2O_3 (4.7%) CoO (1.8 %) MnO_2 (0.6%) NiO (0.35%) y SiO_2 (0.25%). En la segunda de las composiciones, composición ZBSTi, un 0.40 % en peso de ZnO es sustituido por la cantidad correspondiente de TiO_2 . En todos los caso se emplearon materias primas de elevada pureza (Sigma Aldrich). Los polvos correspondientes se prepararon mediante el método cerámico convencional de mezcla de los óxidos constituyentes, incluyendo una etapa de molienda previa de los dopantes durante 2 horas en medio etanólico. Los polvos obtenidos se tamizaron por debajo de $100\ \mu\text{m}$ y seguidamente se prepararon pastillas en forma de discos de 1.5 cm de diámetro aplicando una presión uniaxial de 80 MPa. Una vez compactados en verde, los discos fueron sinterizados a temperaturas de 1140°C , 1160°C y 1180°C durante 2 horas.

2.2. Caracterización

La densidad de las muestras obtenidas fue determinada por el método de Arquímedes. Las fases presentes y la microestructura obtenida en cada composición fueron determinadas usando Difracción de Rayos X (XRD) en un Difractómetro Bruker D8 Advance (con radiación Cu-K_α), y mediante Microscopía Electrónica de Barrido (FE-SEM) en un Microscopio Electrónico de Emisión de Campo Hitachi S4700 provisto de una sonda para microanálisis químico EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Las medidas de tamaño de grano se llevaron a cabo en un Analizador de Imágenes Leyca sobre fotografías SEM de muestras pulidas y atacadas químicamente. En total se midieron entre 200 y 300 granos por muestra. Para la caracterización eléctrica las muestras sinterizadas fueron electrodadas mediante pintura conductora de plata que se cura a temperatura ambiente (Electrolube Silver Conductive Paint). Las curvas intensidad-voltaje de las distintas muestras sinterizadas fueron obtenidas en un multímetro Keithley 2410 provisto de una fuente de alto voltaje de 1100 V. El voltaje de ruptura fue medido para una

Figura 1. Difractogramas de Rayos X correspondientes a las muestras sinterizadas a 1140°C durante 2 horas. a) Composición ZBS y b) Composición ZBSTi.

densidad de corriente de $5\ \text{mA}/\text{cm}^2$, la densidad de corrientes de fuga se midió a un voltaje correspondiente al 80% del voltaje de ruptura y por último el coeficiente de no-linealidad α del varistor se midió entre valores de intensidad 5 y $20\ \text{mA}/\text{cm}^2$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las densidades de las muestras en volumen para las composiciones sinterizadas a diferentes temperaturas están resumidas en la Tabla I. Como puede observarse en todos los casos se obtuvieron valores superiores al 98 % de la densidad teórica del ZnO ($\sim 5.62\ \text{g}/\text{cm}^3$). Si bien parece ser que las muestras con Titanio dan lugar a valores de densidad ligeramente inferiores a los medidos en las muestras sin Titanio, lo cierto es que las diferencias observadas son demasiados pequeñas como para poder extraer ninguna conclusión de estos datos.

La Figura 1 muestra los difractogramas de Rayos X de muestras de ambas composiciones tras su sinterización a 1140°C durante 2 horas. Como se observa en ambos tipos

Tabla I. Evolución de la densidad y del tamaño medio de los granos de ZnO para muestras con y sin titanio añadido, en función de la temperatura de sinterización.

Temperatura de Sinterización	Composición	Tamaño de Grano (μm)	ρ ($\pm 0.05\ \text{g}/\text{cm}^3$)
$1140^\circ\text{C}/2\text{h}$	ZBS	7.8 ± 0.4	5.58
	ZBSTi	7.1 ± 0.3	5.62
$1160^\circ\text{C}/2\text{h}$	ZBS	8.5 ± 0.5	5.54
	ZBSTi	6.7 ± 0.3	5.66
$1180^\circ\text{C}/2\text{h}$	ZBS	7.8 ± 0.3	5.56
	ZBSTi	7.3 ± 0.3	5.60

de composiciones se detectan en principio las mismas fases cristalinas: el ZnO mayoritario y las espinelas $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ y $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$, dos fases con estructura tipo espinela que son habituales en la microestructura de varistores de ZnO dopados con Antimonio [22]. Cabe mencionar eso sí que los picos correspondientes a estas espinelas de cinc y antimonio se encuentran ligeramente desplazados para las muestras de la composición con Titanio, lo que podría ser indicativo de formación de solución sólida. Igualmente se detectan picos de muy poca intensidad indicando la presencia de trazas de una fase secundaria rica en Cinc y Silicio, la espinela Zn_2SiO_4 , habitual en las formulaciones que contienen SiO_2 , y a la cual se le atribuye también un cierto comportamiento inhibidor del crecimiento de grano (23,24). No se detectan sin embargo señales de las fases secundarias ricas en Bismuto, si bien esto también es frecuente ya que en la microestructura del varistor enfriado el Bi_2O_3 permanece mayoritariamente como una o más fases amorfas retraídas en los puntos triples o rodeando los granos de ZnO (25). Por último mencionar que los difractogramas de las muestras sinterizadas a 1160 y 1180°C, tanto de la composición sin Titanio como de la composición con TiO_2 incorporado, presentaron en todos los casos una distribución de fases similar a la observada a 1140°C.

La Figura 2 presenta a continuación las imágenes FE-SEM de muestras de las composiciones ZBS y ZBSTi sinterizadas a diferentes temperaturas. En todos los casos se observan granos de la fase mayoritaria de ZnO, fáciles de distinguir ya que se encuentran bisectados por los “twin boundaries” o dominios de inversión, los cuales dividen al grano de ZnO en dos partes con diferente orientación cristalina; el origen de estos dominios de inversión se atribuye a la presencia de dopantes formadores de espinela tales como el Antimonio, el Silicio o el propio Titanio. Con un tono gris más claro y fundamentalmente localizados en los puntos triples, se

encuentran los granos de las fases secundarias con estructura espinela responsables de controlar/inhibir el crecimiento de los granos de ZnO. A priori las microestructuras observadas son muy similares en todas las muestras observadas, indicando que no existen grandes diferencias entre ambas composiciones ZBS y ZBSTi, lo cual en principio no es lo que cabría esperar del dopado con TiO_2 . Es decir, como se mencionaba en la introducción el Titanio suele incorporarse en la formulación de varistores para provocar un crecimiento considerable de los granos de ZnO. Dicho crecimiento es de hecho exagerado, y frecuentemente resulta en cerámicas con grandes granos de ZnO, alargados y anisotrópicos, y embebidos en una matriz de granos más pequeños de ZnO y de fases secundarias (13). Normalmente son sólo los granos más grandes y alargados los que presentan dominios de inversión, quedando el resto de granos de ZnO sin dichos “twin boundaries” (13,16). Esto no es lo que se observa en este caso, ya que tanto en las muestras sin TiO_2 como en las que sí lo tienen, los granos de ZnO son mayoritariamente redondeados, presentan una distribución estrecha y monomodal de tamaños, y además se encuentran todos bisectados por un dominio de inversión (Figura 2). Estos resultados se deben al hecho de que ambas composiciones contienen Antimonio, dopante formado de espinela y de “twin boundaries” que permite obtener un crecimiento controlado y homogéneo de los granos de ZnO, y evita por tanto el crecimiento exagerado provocado por el Titanio. Y es que de acuerdo con la bibliografía (26) durante la sinterización el Titanio añadido se disuelve primero en la fase líquida de Bi_2O_3 para acto seguido formar la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BIT; típicamente esta fase es estable hasta altas temperaturas (27), sin embargo en presencia de ZnO esta fase BIT se descompone a temperaturas entre 940 y 1040°C (16) formando nuevamente la fase Bi_2O_3 líquida y una fase espinela Zn_2TiO_4 . Al contrario que otras fases espinelas, esta última espinela de Cinc y

Figura 2. Imágenes FE-SEM de muestras sinterizadas a diferentes temperaturas. a), b) y c) Composición ZBS sin titanio; d), e) y f) Composición ZBSTi con Titanio. Las indicaciones dibujadas en la imagen c) permiten distinguir los grandes granos de ZnO bisectados por los “twin boundaries” (Zn), junto a los granos más pequeños y de un color gris más claro de la fase espinela (Sp).

Figura 3. Espectro EDS de una zona rica en granos de espinela correspondiente a una muestra de la composición ZBSTi sinterizada a 1140°C/2h. Como se observa, junto a otros dopantes el Titanio añadido se incorpora preferencialmente en los granos de la espinela de cinc y antimonio (la señal de oro es debida a la metalización de la muestra para su observación en el FESEM).

Titanio no ejerce un efecto inhibitor sobre el crecimiento de los granos de ZnO (26) y tan sólo es capaz de originar “twin boundaries” en algunos de los granos, que de esta manera crecen anisotrópica y alargadamente. En consecuencia se produce un engrosamiento general de la microestructura, adecuado para las aplicaciones de bajo voltaje. Sin embargo si en la formulación existe Antimonio, cuando se produce la mencionada descomposición del BIT ya existen granos de la espinela de Cinc y Antimonio que se han formado a temperaturas inferiores (por debajo incluso de los 800°C para relaciones $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ superiores a la unidad, (28)) y todos los granos de ZnO presentan un “twin boundary”, con lo que el efecto promotor del crecimiento de grano por parte del Titanio queda anulado.

Además, si se tiene en cuenta el tamaño medio de los granos de ZnO que se presenta en la Tabla I, se observa que las muestras con TiO_2 tienen un tamaño medio de grano inferior al de las muestras sin Titanio para todas las temperaturas de sinterización ensayadas. Luego lejos de favorecer el

crecimiento de grano, parece evidente que en una composición basada en el ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ y en proporciones adecuadas para aplicaciones de alto voltaje, la presencia del Titanio incluso contribuye a controlar aún más el crecimiento de los granos de ZnO. Para entender este comportamiento, las muestras sinterizadas de la composición ZBSTi se analizaron mediante microanálisis EDS en el microscopio electrónico, comprobándose que el Titanio añadido se encuentra mayoritariamente incorporado en la fase espinela de Cinc y Antimonio. La Figura 3 muestra el EDS correspondiente a una zona rica en granos de espinela (muestra de la composición ZBSTi sinterizada a 1140°C/2h). Junto a las señales de Bismuto procedentes de las fases circundantes de Bi_2O_3 , y las señales de la mencionada espinela de Cinc y Antimonio, se observa la presencia de Manganeso, Cobalto y también de Titanio. Previamente se ha podido comprobar que la presencia en los granos de espinela de dopantes tales como cromo, manganeso o cobalto, tiende a estabilizar dicha fase espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ durante el tratamiento térmico, incrementando su control sobre el crecimiento de los granos de ZnO (29). En nuestro caso es evidente que la incorporación del Titanio ejerce un efecto similar y permite obtener tamaños de grano inferiores tal y como se observaba en la Tabla I. Por otro lado la incorporación del Titanio en la estructura de estas espinelas de cinc y antimonio también explicaría el desplazamiento observado en los picos de difracción de Rayos X.

Por último se analizó la respuesta eléctrica de las muestras sinterizadas de ambos tipos de composiciones. La Figura 4 ilustra las curvas I-V características y como puede observarse en todos los casos se obtiene una transición pronunciada entre la región aislante y la región conductora, indicativa de un buen comportamiento no lineal. La posición de las curvas varía con la composición y la temperatura, lo cual debe atribuirse a las diferencias observadas en los tamaños de grano (Tabla I). Sin embargo la mejor manera de apreciar diferencias es mediante la medida de los parámetros eléctricos representativos de dichas curvas, tales como el campo efectivo de corte (E_{ef}), la densidad de corrientes de fuga (J_{ef}) y el coeficientes de no linealidad (α). La Tabla II resume dichos parámetros, y como puede observarse para las tres temperaturas ensayadas las muestras que contienen Titanio presentan una menor densidad de corrientes de fuga y un mayor coeficiente de no linealidad. Evidentemente esta mejora de las propiedades

TABLA II. PRINCIPALES PARÁMETROS DE LA RESPUESTA ELÉCTRICA DE LAS MUESTRAS CON Y SIN TITANIO INCORPORADO, TRAS SU SINTERIZACIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Temperatura de Sinterización	Composición	E_{ef} (kV/cm)	J_{ef} (mA/cm ²)	α
1140°C/2h	ZBS	3.69	0.009	41
	ZBSTi	4.34	0.003	48
1160°C/2h	ZBS	3.61	0.008	44
	ZBSTi	4.17	0.002	51
1180°C/2h	ZBS	3.48	0.011	47
	ZBSTi	3.48	0.002	55

eléctricas en las muestras ZBSTi está directamente relacionada con el mencionado incremento en el control microestructural obtenido con el dopado mediante TiO_2 . No obstante el mecanismo preciso por el cual la presencia de titanio lleva una mejora de la respuesta eléctrica del material requiere de un análisis más exhaustivo y pormenorizado, incluyendo el estudio de composiciones con diferentes concentraciones de dopante, que actualmente, y a tenor de estos primeros resultados sorprendentes, se está llevando a cabo.

Figura 4. Respuesta I-V de muestras de las composiciones con y sin Titanio añadido tras su sinterización a diferentes temperaturas: a) $1140^\circ\text{C}/2\text{h}$, b) $1160^\circ\text{C}/2\text{h}$ y c) $1180^\circ\text{C}/2\text{h}$

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha analizado el efecto que tiene la incorporación de Óxido de Titanio como aditivo dopante a la formulación de varistores basados en el ternario $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (sistema ZBS), formulación habitual para aplicaciones de alto voltaje. La caracterización microestructural de las muestras sinterizadas y preparadas por estado sólido revela que lejos de favorecer el crecimiento de los granos de ZnO , la presencia del Titanio permite incluso tener microestructuras con un mayor control sobre dicho proceso de crecimiento de los granos de ZnO . Cuando el Titanio añadido es liberado a partir la fase intermedia $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, se incorpora a los granos de espinela $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ previamente formados, contribuyendo así a aumentar la estabilidad de esta fase secundaria inhibidora del crecimiento de los granos de ZnO . Este incremento en el control microestructural se traduce en una notable mejoría de la respuesta eléctrica rectificadora de estos dispositivos de alto voltaje.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha llevado a cabo en el marco de los proyectos CICYT MAT 2010-16614 e IPT-120000-2010-031 (Programa Innopacto).

BIBLIOGRAFÍA

1. D. R. Clarke, «Varistor ceramics», J. Am. Ceram. Soc., 82 [3] 485-502 (1999).
2. M. Matsuoka, «Discovery of ZnO varistors and their progress for the two decades», pp. 3-9 en «Ceramic Transactions, Vol. 3: Advances in Varistor Technology». Editado por L. M. Levinson. American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1989.
3. H. Ávila, A. M. Cruz, M. Villegas, A. C. Caballero, J. E. Rodríguez-Páez, «Estudio comparativo de dos métodos de síntesis para la obtención de polvos cerámicos de $\text{ZnO-Pr}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ », Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 [4] 740-744 (2004).
4. S. Bernik, G. Brankovic, S. Rustja, M. Zunic, M. Podlogar, Z. Brankovic, «Microstructural and compositional aspects of ZnO -based varistor ceramics prepared by direct mixing of the constituent phases and high energy milling» Ceram. Int., 34 [6] 1495-1502 (2008)
5. M. Takada, S. Yoshikado, «Effect of thermal annealing on electrical degradation characteristics of Sb-Bi-Mn-Co -added ZnO varistors», J. Eur. Ceram. Soc., 30 [2] 531-538 (2010).
6. Y. Iglesias, M. Peiteado, J. de Frutos, A. C. Caballero, «Current-voltage characteristic behaviour of dense $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{-ZnO}$ ceramics», J. Eur. Ceram. Soc., 27 [13-15] 3931-3933 (2007).
7. M. A. Ashraf, A. H. Bhuiyan, M. A. Hakim, M. T. Hossain, «Microstructure and electrical properties of Sm_2O_3 doped Bi_2O_3 -based ZnO varistor ceramics», Mater. Sci. Eng. B-Adv., 176 [11] 855-860 (2011).
8. D. Xu, X. N. Cheng, G. P. Zhao, J. A. Yang, L. Y. Shi, «Microstructure and electrical properties of Sc_2O_3 -doped $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ -based varistor ceramics», Ceram. Int., 37 [3] 701-706 (2011).
9. D. Fernández-Hevia, M. Peiteado, J. de Frutos, A. C. Caballero, J. F. Fernández, «Wide range dielectric spectroscopy of ZnO -based varistors as a function of sintering time», J. Eur. Ceram. Soc., 24 [6] 1205-1208 (2004).
10. M. A. Ramírez, A. Z. Simoes, M. A. Márquez, Y. Maniette, A. A. Cavalheiro, J. A. Varela, «Characterization of ZnO -degraded varistors used in high-tension devices», Mater. Res. Bull., 42 [6] 1159-1168 (2007).
11. D. Xu, L. Y. Shi, Z. H. Wu, Q. D. Zhong, X. X. Wu, «Microstructure and electrical properties of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ -based varistor ceramics by different sintering processes», J. Eur. Ceram. Soc., 29 [9] 1789-1794 (2009).
12. M. Peiteado, Y. Iglesias, A. C. Caballero, «Sodium impurities in $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ based varistors», Ceram. Int. 37 [3] 819-824 (2011).
13. D. Makovec, D. Kolar, M. Trontelj, «Sintering and microstructural development of metal oxide varistor ceramics», Mater. Res. Bull., 28 [8] 803-811 (1993).
14. H. Suzuki, R. C. Bradt, «Grain growth of ZnO in $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ceramics with TiO_2 additions», J. Am. Ceram. Soc., 78 [5] 1354-1360 (1995).

15. H. O. Toplan, Y. Karakas, "Grain growth in TiO_2 -added $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-CoO-MnO}$ ceramics prepared by chemical processing", *Ceram. Int.*, 28 [8] 911-915 (2002).
16. S. Bernik, N. Daneu, A. Recnik, "Inversion boundary induced grain growth in TiO_2 or Sb_2O_3 doped ZnO -based varistor ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 [15-16] 3703-3708 (2004).
17. S. A. Wan, W. Z. Lu, X. C. Wang, "Low-temperature sintering and electrical properties of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-MnCO}_3$ -based varistor with $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ frit for multilayer chip varistor applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [10] 3319-3323 (2010).
18. S. Bernik, P. Zupancic, D. Kolar, "Influence of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Sb_2O_3 and Cr_2O_3 doping on low-voltage varistor ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 [6-7] 709-713 (1999).
19. C. C. Zhang, Y. X. Hu, W. Z. Lu, M. H. Cao, D. X. Zhou, "Influence of $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ ratio on ZnO varistor ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 [1] 61-65 (2002).
20. E. Mis, A. Dziedzic, W. Mielcarek, "Microvaristors in thick-film and LTCC circuits", *Microelectron. Reliab.*, 49 [6] 607-613 (2009).
21. M. A. De la Rubia, M. Peiteado, J. F. Fernández, A. C. Caballero, "Study at the Bi_2O_3 -rich region of the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ system", *Bol. Soc. Ceram. V.*, 43 [4] 745-747 (2004).
22. Z. Brankovic, G. Brankovic, D. Poleti, J. A. Varela, "Structural and electrical properties of ZnO varistors containing different spinel phases", *Ceram. Int.*, 27 [1] 115-122 (2001).
23. R. Goel, A. Sil, H. R. Anand, "Microstructural and electrical characteristics of SiO_2 doped $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ varistors", *B. Mater. Sci.*, 22 [1] 49-57 (1999).
24. Z. H. Wu, J. H. Fang, D. Xu, Q. D. Zhong, L. Y. Shi, "Effect of SiO_2 addition on the microstructure and electrical properties of ZnO -based varistors", *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 17 [1] 86-91 (2010).
25. K. I. Kobayashi, O. Wada, M. Kobayashi, Y. Takada, "Continuous existence of bismuth at grain boundaries of zinc oxide varistor without intergranular phase", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [8] 2071-2076 (1998).
26. H. Suzuki, R. C. Bradt, "Grain growth of ZnO in $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ceramics with TiO_2 additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [5] 1354-1360 (1995).
27. T. Jardiel, A. C. Caballero, M. Villegas, "Sintering kinetic of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ based ceramics", *Bol. Soc. Ceram. Esp. V.*, 45 [3] 202-206 (2006).
28. M. Peiteado, M. A. De La Rubia, J. F. Fernández, A. C. Caballero, "Thermal evolution of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ system in the region of interest for varistors", *J. Mater. Sci.*, 41 [8] 2319-2325 (2006).
29. S. G. Cho, H. Lee, H. S. Kim, "Effect of chromium on the phase evolution and microstructure of ZnO doped with bismuth and antimony", *J. Mater. Sci.*, 32 [16] 4283-4287 (1997).

Recibido: 7/09/2011

Aceptado: 17/10/2011